

FÉNYES IMRE

A TERMODINAMIKA
ALAPJAI



1952

LEKTORÁLTÁK:
RÉNYI ALFRÉD
KÓNYA ALBERT

Szerkesztő: HORVÁTH JÁNOS

ELŐSZÓ

A termodinamika alapjainak logikai szempontból is kielégítő tisztázása csak az utóbbi évtizedek munkájának eredménye. Az exakt tárgyalásmód azonban a köztudatba még nem ment át, az egész problémakört felölelő könyv sem a magyar, sem a külföldi irodalomban nem ismeretes. Főleg ezek a körülmények indítottak arra az elhatározásra, hogy ilyen tárgyú könyvet írjak.

A könyv anyaga lényegében semmiben sem különbözik a szokásos bevezető jellegű termodinamikai könyvek tartalmától. Lényege a tárgyalásmódban van, ugyanis a tárgyalásmód: axiómatikus. Hogy ez mit jelent, azt a bevezetésben részletesen kifejtem, így felesleges itt is írnom róla. Különben is abban a szerencsés helyzetben vagyok, hogy az axiómatikus tárgyalásmód — *Papalekszi* fizikájának (magyar fordításban, Tankönyvkiadó, Budapest, 1951. I. kötet, 317—357 és 461—496 o.) köszönhetően — már nálunk sem egészen ismeretlen.

Az axiómatikus tárgyalásmód szükségessé tette, hogy a termodinamika egyes kérdéseit a szokásostól kissé eltérő sorrendben tárgyaljam. Az alábbiakban ehhez a kérdéshez fűzök néhány megjegyzést.

A bevezetésben az axiómatikus tárgyalásmódnak, a fizikában és különösen a termodinamikában való alkalmazásával járó, előnyeit ismertetem és indokolom. Az ideális gázok termodinamikájával kapcsolatos alapvető kérdések előzetes tárgyalásával az volt a célom, hogy konkrétan is szemléltessem az alap-tételek kapcsolatát a fizikai realitással.

Az I. fejezetben a már kialakult termodinamikai egyensúly jellemzésével és alapvető törvényeinek ismertetésével foglalkozom. Itt különösen fontos szerepet juttatok az intenzitásparaméter fogalmának, melyet az empirikus hőmérséklet *Carathéodory* és *T. Ehrenfest*—*Afanassjewa*-féle axiómáinak általánosítása tett lehetővé. A kialakult termodinamikai egyensúly törvényeinek az intenzitásparaméter fogalma segítségével való ismertetése igen nagy előnnyel jár. Ugyanis ezáltal lehetővé válik az összes egyensúlyi törvény egységes, a szokásosnál sokkal egyszerűbb és áttekinthetőbb tárgyalása. Figyelemre méltó, hogy a *Gibbs*-féle fázis szabály és a *Le Chatelier*—*Braun*-elv is szervesen beilleszkedik ebbe a rendszerbe.

A II. fejezet az első főtétellel és néhány — a többi főtétel szempontjából fontos — alkalmazásával foglalkozik. Talán szokatlan, hogy az irreverzibilitás problémáját szintén itt tárgyalom, de az olvasó látni fogja, hogy ezek a problémák valóban idetartoznak. Ezáltal az is kifejezésre jut, hogy az entrópia-fogalomnak semmivel sincs több köze az irreverzibilitáshoz, mint bármely más termodinamikai fogalomnak.

A második főtételt a III. és IV. fejezetben tárgyalom: külön a reverzibilis (III. fejezet) és külön az irreverzibilis (IV. fejezet) folyamatokra vonat-

kozóan. Itt szerepel a termodinamika axiómatikus tárgyalásának — úgy gondolom — legszebb része: az abszolút hőmérsékleti és entrópia-skála egzisztenciájának bizonyítása. Ezekben a részekben sok olyan kérdés részletes tárgyalását találja az olvasó, amelyek az eredeti közleményekben csupán nagy vonásokban vannak ismertetve. Az egyensúlyhoz vezető folyamatok (V. fejezet) törvényei szintén a második főtételre épülnek. Ez a fejezet egyúttal előkészítője a harmadik főtétel problémakörének.

A termodinamika axiómatikus felépítésére vonatkozó vizsgálatok a harmadik főtétellel kapcsolatban igen hiányosak. Mégis szükségét láttam, hogy a harmadik főtétel axiómatikus megalapozásával (VI. fejezet) is foglalkozzam. Ugyanis a hagyományos tárgyalásmódban ezen a téren találjuk a legtöbb következtetlenséget, hiányos és sokszor még hibás bizonyítást is. A rendelkezésre álló eredmények felhasználásával igyekeztem rámutatni ezekre a hibákra és hiányosságokra, sőt nagy vonásokban a harmadik főtétel axiómatikus felépítését is igyekeztem vázolni.

Végül a VII. fejezetben a termodinamikának néhány olyan kérdését tárgyalom, amelyek közvetlenül az elmélet matematikai formalizmusával állanak kapcsolatban.

Nem hiszem, hogy az axiómatikus tárgyalásmód nehezebb lenne a szokásos tárgyalásnál. Sőt bizonyos értelemben könnyebb, mert itt mindig a fogalmak pontos értelmezésén és a tételek világos és egyértelmű kifejtésén van a hangsúly. Pontosság, világosság, egyértelműség pedig nem olyan tulajdonságok, amelyek a megértést nehezítik. Ha mégis nehézségről beszélünk, ez csak olyan értelemben áll fenn, hogy az axiómatikus tárgyalásmód olyan problémákra is felhívja a figyelmet, melyeket a szokásos tárgyalásmódban nem veszünk észre. A magyarázó és példajellegű részek azonban bizonyára megkönnyítik az olvasó munkáját.

Végezetül köszönetet mondok azoknak, akik munkámban segítségemre voltak. Elsősorban *Gábor Zoltánra*, a kolozsvári magyar egyetemen volt tanítványomra és későbbi munkatársamra gondolok. Jelentős segítséget nyújtottak munkámhoz *Rényi Alfréd*, *Hajós György* és *Kónya Albert*. Köszönet illeti meg *Gyarmati Istvánt*, *Lentei Ilonát* és *Nagy Kázmér* tanársegédeket, továbbá *Horváth János* kollégámat, akik szintén komoly segítségemre voltak.

A *Magyar Tudományos Akadémia* kitüntető bizalmát, melyet könyvem kiadásával juttatott kifejezésre, ezúton köszönöm meg.

Debrecen, 1952. márc. 31.

Fényes Imre

TARTALOM

A *-gal jelzett pontok magyarázó-, ill. példa-jellegűek.

Bevezetés

	Oldal
1. Az axiómatikus módszer szerepe a fizikában	7
2. Az axiómatikus módszer alkalmazása a hőelméletben	10
3. A klasszikus hőelmélet tárgyköre	13
*4. Az ideális gáz termodinamikája	15

I. Az egyensúly

5. Egyensúly és kölcsönhatás	21
6. Az egyensúlyi állapotjelzők	22
7. A termodinamikai egyensúlyok	26
8. A fizikai egyensúly feltételei. Intenzitásparaméter. Állapotegyenlet	26
9. Különleges fizikai egyensúlyok. Fázis szabály	31
10. Kémiai egyensúly	35
11. Az egyensúly stabilitása. A Le Chatelier—Braun-elv	37
*12. Példák	43

II. Az első főtétel és alkalmazásai

13. A termodinamikai folyamatok általános jellemzése	47
14. A hőhatás értelmezése és az első főtétel megalapozása	49
15. A reverzibilis, irreverzibilis, kvázisztatikus és nem-sztatikus folyamatok hőelméleti jellemzése	51
16. Az első főtétel alkalmazása reverzibilis folyamatra	56
*17. Az irreverzibilitás mértéke	58
*18. Egy speciális körfolyamat	58
19. Speciális hőelméleti folyamatok és anyagi állandók	64
20. Átalakulási hő. Kirchhoff törvénye	69

III. A reverzibilis folyamatok második főtétele

21. A Pfaff-féle kifejezés integráló osztója	73
22. Az empirikus entrópia	78
23. Az abszolút hőmérséklet és az abszolút entrópia	80
*24. Példák	85
*25. Termodinamikai rendszerek, amelyeknek nincs entrópiájuk	92
26. A hőmérséklet és az entrópia további axiómái. Az abszolút nullapont	94
27. Reverzibilis folyamatokra vonatkozó második főtétel	96
*28. Ideális gázon végzett körfolyamat	101
*29. A második főtétel másfajta axiómatikus megalapozásai	102

IV. Az irreverzibilis folyamatok második főtétele

30. A második főtétel igazolása	111
31. A hőmérséklet additív állandójának meghatározása	115
*32. Példák irreverzibilis kvázisztatikus folyamatokra	116
*33. A második főtétel logikai struktúrája	122

V. Egyensúlyhoz vezető folyamatok		Oldal
34. Termodinamikai potenciálok		133
35. Az egyensúly feltételei		136
36. A kémiai potenciál abszolút skálája		137
37. A kémiai egyensúly és a kémiai affinitás		140
*38. A Clausius—Clapeyron-egyenlet		142
*39. A tömeghatás törvénye		144
*40. A Le Chatelier—Braun-elv		145
VI. A harmadik főtétel		
41. Az integrációs állandók közti kapcsolatok		151
42. A Gibbs—Helmholtz-egyenletek integrációja		152
43. A harmadik főtétel megfogalmazása		153
44. A harmadik főtétel axiómái. Az abszolút zéruspont		155
VII. A termodinamika formarendszere		
45. A termodinamikai egyenletek rendezése		161
46. A hőelméleti és a mechanikai relációk formális kapcsolata		164
47. A „termodinamikai szimbolizmus“		172
48. A hőelmélet relativisztikus és kvantumos általánosítása		172
49. Intenzitás és extenzitásparaméterek		174
Függelék		176
Tárgymutató		177

BEVEZETÉS

1. Az axiómatikus módszer szerepe a fizikában

A fizika exakt tudomány. Az exaktság megkívánja a fizika egyes ágaiban szereplő fogalmak és tételek világos és egyértelmű kifejtését, valamint az illető tudományág érvényességi területének és fogyatékoságainak lehető pontos ismeretét. Nyilvánvaló, hogy ezek az igények legjobban az axiómatikus módszer segítségével teljesíthetők. Ebből rögtön következik, hogy az axiómatizálás nem öncélú logikai játék, hanem fontos gyakorlati jelentősége van, így a fizika művelői sem zárkozhatnak el előle. A gyakorlati jelentőség főbbirányú:

a fizika tanítását megkönnyíti az axiómatizálással járó világosság és szabatosság;

a fizika egyes eredményeinek technikai, vagy más hasonló természetű alkalmazásaiban az illető törvény érvényességi területének ismerete elengedhetetlen; az érvényben lévő elmélet fogyatékoságainak tudatosítása a fizika megfelelő ágának továbbfejlesztésére ösztönöz;

a fizikának az axiómatikus pontosságig elmélyített ismerete a helyes materialista világnézet kialakításában és az idealizmus elleni harcban nélkülözhetetlen.

Amidőn az axiómatizálásnak a fizikában való jelentőségét méltatjuk, az axiómatikus módszer helyes értelmezésére és helyes alkalmazására gondolunk. Ez természetes, mégsem fölösleges külön kiemelnünk, mert a tudományunk nemcsak haladást szolgáló művelői, hanem meghamisítói is vannak. Ami ennek a kérdésnek szűkebb szakmai: termodinamikai vonatkozásait illeti, arra nézve maga a könyv nyújt részletes felvilágosítást. Egyébként az elmondottak teljes részletességgel való kifejtése nem feladatunk, csupán annyit kívánunk hozzájuk fűzni, amennyi félreértések elkerülése végett feltétlenül szükséges. Bevezetőül tehát csak azt kell megmutatnunk, hogyan jutunk el az axiómatikus módszer helyes értelmezéséhez és hogyan kell ezt a módszert a fizikában helyesen alkalmazni. A fizika történetét tanulmányozva azt tapasztaljuk, hogy a dialektikus materializmus szempontjainak — ha sokszor nem is tudatos — alkalmazása mindig fejlődést eredményezett, az idealista és mechanisztikus szempontok érvényesítése pedig a fizikát mindig zsákutcába vezette. Tehát mi is csak akkor járhatunk helyes úton, ha a fizika axiómatizálását a dialektikus materializmus szempontjai szerint végezzük. Tudatlanságból, vagy szándékos félremagyarázásból eredő nehézségek persze adódhatnak. Azonban a nehézségek — amelyek általában az axiómatikus módszer formális vonatkozásainak túlhangsúlyozásán alapulnak — könnyen kiküszöbölhetők.

A formális logika szempontjából az axiómatizálendő diszciplína bizonyos fogalmak és rájuk vonatkozó ítéletek rendszere. Az ítéletek részben definíciók, részben tételek. A formális axiómatizálás kizárólag csak arra adhat választ, hogy

milyen alapon tarthatjuk a fogalmakat ismereteseknek és a tételeket igazaknak, de az alap ismeretéről semmit nem tud mondani. Ugyanis a fogalom formális értelmezése csak definíció útján, a tétel formális igazolása pedig csak dedukció útján lehetséges, így az előfeltételek megismerésének problémája a formális logika keretein belül nem oldható meg. Valamely fogalom definiálása ugyanis más fogalmakat és valamely tétel bizonyítása más tételeket igényel; ezek definiálása, illetve bizonyítása újabb és újabb fogalmakra, illetve tételekre épül. Ha tehát minden fogalmat definiálni és minden tételt igazolni akarunk, vagy egy soha véget nem érő fogalom és tételáncolatához jutunk, vagy visszaérünk egy már előforduló taghoz és így a circulus vitiosus hibájába esünk. Ezt elkerülendő, minden tudományos rendszerben ki kell választanunk bizonyos fogalmakat és bizonyos tételeket, amelyeket formálisan ismereteseknek vagy igazaknak fogadunk el, minden definíció és dedukció nélkül. Ezek a fogalmak és tételek az illető tudomány (vagy tudományág) alapfogalmai és alaptételei, vagy axiómái, röviden: alapszerkezete, vagy axiómarendszere. Az alaptételek az alapfogalmak implicit definícióinak is tekinthetők, mivel az alapfogalmakat értelmezzük.

Természetes, hogy a dolognak ilyen módon való elintézését nem tekintjük végső megoldásnak. A formális logika azáltal igyekszik a dolgot szépíteni, hogy minden axiómarendszertől megkívánja bizonyos követelmények teljesülését. Egyik követelmény az, hogy az axiómarendszer ellentmondásmentes, a másik pedig hogy teljes legyen. Egy axiómarendszer akkor ellentmondásmentes, ha nem vezethető le belőle ugyanannak az ítéletnek a helyessége és helytelensége is, továbbá akkor teljes, ha az illető tudomány körébe vágó minden kérdést el tud dönteni. Hogy e két követelmény teljesülését hogyan lehet megállapítani, vagy egyáltalán lehetséges-e, azzal itt nem foglalkozhatunk¹. Csak azt említjük meg, hogy az erre vonatkozó vizsgálatok a formális logika szempontjából egyáltalán nem megnyugtatók. Ez azonban nem baj, hiszen csak azt mutatja, hogy pusztán formális szempontok alapján az axiomatizálás problémája nem oldható meg. Másfelől: a fizika fogalmai és tételei az objektíve létező materiális világra vonatkoznak, tehát — a formális kontrolltól függetlenül — akkor helyesek, ha a valóságos világról helyes képet adnak.

A valóság és elmélet követelményeit egyidejűen úgy elégíthetjük ki, hogy az elméletben csak a valóságból absztrahált fogalmakat használunk, t. i. ezek a fogalmak csakugyan a valóságot tükrözik. Az axiomatikus felépítésnél ez a megszorítás különösképpen az alapfogalmakra és az alaptételekre vonatkozik, viszont amilyen mértékben itt teljesül, automatikusan ugyanolyan mértékben teljesül az egész axiomatizált diszciplínában. Így a fizika egy-egy ága axiómarendszerének biztosítania kell bizonyos alapvető mérések elvégzéséhez szükséges mérőeszközök létezését és meg kell adnia e mérőeszközök működésének elvét is². Minden egyéb mérést ezekre az alpmérésekre kell visszavezetnünk.

¹ Erre vonatkozólag bővebben tájékozódhatunk az alábbi magyar nyelvű munkákból: Kalmár László: *A Hilbert-féle bizonyításmélet célkitűzései, módszerei és eredményei*. Matematikai és Fizikai Lapok XLVIII, 65—109 (1941); Péter Rózsa: *Az axiomatikus módszer korlátai*, u. o. 110—143; Alexits—Fenyő: *Matematika és dialektikus materializmus* (Szikra, Budapest, 1948).

² A fizika különböző ágainak axiomatizálói eddig ezzel a kérdéssel nem nagyon törődtek. Pl. Hamel-nek a mechanikára vonatkozó axiómarendszere (Handb. d. Phys. V) ilyen szempontból egyáltalán nem kielégítő. Követendő példaként a geometriai szerkesztések elméletét lehetne odaállítani, amelyben bizonyos adott eszközökkel, adott alapszerkesztésekből építenek fel minden szerkesztést.

Az alapfogalmak és alaptételek, valamint az alapvető mérőeszközök birtokában hozzáfoghatunk a többi fogalom meghatározásához és a többi tétel igazolásához. Az igazolás tekintetében ismét különbséget kell tennünk a pusztán formális és a fizikai igazolás között. A formális igazolás az alaptételekből és definíciókból való deduktív kifejtésben áll. A dedukált tétel azonban csak akkor fogadható el fizikai tételként is, ha induktíve, azaz tapasztalatiilag is beigazolódik. Fordítva ugyancsak fennáll a követelés: a tapasztalatiilag igazolt tételt az elméletből is le kell tudnunk vezetni. Ha ez nem sikerül, két okból nem sikerülhet: vagy ellentmondás áll fenn közöttük, vagy nem teljes az elmélet. Ilyenkor az elmélet megfelelő módosításáról, illetőleg kiegészítéséről kell gondoskodni.

Az elmondottak felvilágosítást adnak arról, hogy fejlettségének bizonyos fokán miképpen axiomatizálendő a fizikának valamelyik ága. Nem kaptunk azonban arra választ, hogy az axiómák miféle megismerési folyamat eredményei. A formalisták az axiómákat dogmákként kezelik és megismerésüket vagy intuíción, vagy szubjektív konstrukció eredményének tekintik. Így az axiómák érvényességének alapja nem volna egyéb, mint a helyességükbe vetett feltétlen hit, amelyiknek értéke teljesen relatív. Tévedésük oka nyilvánvalóan az, hogy a fizika jelenlegi állapotát függetlenítik attól a fejlődési folyamattól, amelyiknek éppen ez az állapot az eredménye. Ugyanez az alapja a mechanisztikusok tévedésének is, akik az axiómák helyességét közvetlen tapasztalással vélik igazolni. Azért helytelen ez a felfogás is, mert a tapasztalás és az elmélet nem választhatók szét egymástól. Így az alaptételek sem külön deduktíve, sem külön direkt tapasztalás útján nem igazolhatók, hiszen egyfelől éppen az axiómák képezik a dedukció alapját, másfelől ugyancsak az axiómák tartalmazzák azoknak a mérőeszközöknek működési elvét, amelyekkel éppen az illető axiómák tapasztalati igazolását végezhetnénk. A mechanisztikusok tehát csak mondják azt, hogy a kérdést tudományosan meg tudják oldani, de az általuk javasolt „módszer” nem alkalmazható. A machisták, akik szintén ide tartoznak, úgy „segítenek” magukon, hogy az alapvető fogalmak ismeretének eredetétől a közvetlen érzékelést tekintik. Érzem, hogy meglehetősen van, ez a nagy hőmérséklettől származik; vagy: egy kő felemelésekor izmaimon keresztül érzem az erő létezését, stb. Ez valóban „kivezető” út, t. i. közvetlenül a szubjektív idealizmushoz vezet. Ne higyjük, hogy ezen a körülményen valamit is váltottat az a kibúvó, hogy a szubjektív érzékelés helyett a mérőeszközök alkalmazására hivatkozunk. Honnan vesszük a hőmérőt, ha még nem ismerjük objektíve a hőmérséklet mibenlétét?

Előzőleg már rámutattunk a tévedések okára: a fizikát nem szakíthatjuk ki abból a fejlődési folyamatból, amelynek folytán jelenlegi formájában létrejött. Ha ehhez még hozzávesszük a dialektikus materializmusnak a megismerés approximatív voltára vonatkozó megállapítását, akkor már könnyen beláthatjuk, hogy egy bizonyos axiómarendszer helyességének igazolását éppen az a fejlődési folyamat adja, amelyik az illető axiómarendszerhez vezetett. Tehát egy-egy tudomány alapjainak axiomatikus tisztázásához hosszú fejlődés vezet, a fejlesztésben alkalmazott módszer pedig nem egyéb, mint szukcesszív approximáció. Az emberi elme képtelen minden előzmény nélkül egyszerre felismerni egy bizonyos problémakör alapvető tényeit, így kezdetben magából a primitív szemléletből és a hozzá kapcsolódó primitív elméletből indul ki (melyben még sok a hipotetikus elem). Ha ilyen elmélet alapján értelmezzük a megfigyeléseket, ellentmondások merülnek fel s hogy feloldhassuk őket, a kiindulási állapot

módosítani kell. Ettől kezdve az elmélet és a tapasztalás lépésről-lépésre való egybehangolása által fokozatosan közeledünk a külső világ objektív megismeréséhez és egyidejűleg fokozatosan tökéletesedik az elmélet is, míg az axiómatikus zártág lehető legjobb formájához jut. Egy bizonyos axiómatikus rendszer megalkotása természetesen még nem jelenti a tudományos kutatás végét. Nemcsak azért, mert kifogástalan axiómarendszer általában formai szempontból sem lehetséges, hanem azért is, mivel egy-egy approximáció-sor konvergencia határa még mindig nem maga a valóságos teljes fizikai világ, hanem annak többé-kevésbé önkényesen kiragadott és idealizált része. Ma már tudjuk, hogy az axiómatikus rendszer megalkotásában nem a dogmatikus zártág követelménye a lényeges (hiszen ez nem is valósítható meg), hanem az, hogy segítségével pontosan megállapíthassuk az illető diszciplína érvényességi határait és fogyatékosságait. Ily módon válik az axiómatikus módszer a fizikában is a kutatás fontos eszközévé.

Ezek után véglegesen megállapíthatjuk a következőket: az axiómák helyessége végső fokon valóban igazolható és ennél fogva ezek is objektív természeti törvények. A fizika és az axiómatikus fizika nem különböző tudományok, hanem a kettő egy és ugyanaz. Ha a fizikának egy-egy ágában az axiómatikus módszert egyáltalán nem alkalmazzák, ott baj van. Baj van mind a tanítás, mind a gyakorlati alkalmazás, mind a tudományos kutatás terén, mind pedig világnézeti vonatkozásokban. A klasszikus termodinamika éppen ennek a sajnálatos esetnek iskolapéldája.

2. Az axiómatikus módszer alkalmazása a hőelméletben

A hőelmélet (termodinamika) jellemző fogalmai és tételei részben a mindennapi életből is jól ismeretesek. Ilyen szavak pl. mint hideg, langyos, meleg, forró, stb., a hőmérséklet becslésszerű mérésére utalnak. Azt is tudjuk, hogy a gyufa lángjával nem forralhatunk fel nagyobb vízmennyiséget, mert ehhez több „meleg” szükséges. De részben még a II. főtétel is közismert: mindenki tudja, hogy a felmelegítendő tárgyat magasabb hőmérsékletű testtel kell érintkezésbe hozni. A fajhő közismertségéről a „nehézben melegszik”, vagy „jobbban tartja a meleget” stb. mondások tesznek bizonyosságot. Összefoglalva tehát: az ember a hétköznapi életben is ismeri a hőelmélet néhány fontosabb megállapítását. Ez a naív ismeret azonban nem elegendő a hőjelenségek exakt vizsgálatához. Nem elegendő, nemcsak mert mérése becslésszerű, hanem főképp szubjektív volta miatt. Pl. a hőmérséklet szubjektív fogalma csak bizonyos körülmények között egyezik meg a valóságos hőmérséklet fogalommal. „Meleg” ruha: valójában nem magas hőmérsékletű, hanem jó hőszigetelő ruhát jelent. Az egyenlő hőmérsékletű víz és levegő közül szubjektíve a vizet alacsonyabb hőmérsékletűnek tekintjük, mivel vízben nagyobb a test hővesztése. Ezen túlmenően még nagyobb méretű szubjektivitást tapasztalhatunk. Pl. igen sokszor nem tesznek különbséget a hőmérséklet és hőhatás között, hanem — a két fogalmat összevonva — „melegség”-ről beszélnek, stb. Láttuk, hogy a tudományos vizsgálatás éppen a szubjektív vonások fokozatos kiküszöbölésében áll, kérdés, hogy a klasszikus termodinamika milyen módon igyekszik ennek a követelménynek megfelelni? Rögtön megmondhatjuk: nem nagyon igyekszik. Így sok vonatkozásban egyáltalán nem jut túl a hétköznapi ismeretek pontosságán. Alábbiakban ezt a megállapítást fogjuk kissé részletesebben megvilágítani.

Előbbi példánkhoz kapcsolódva, maradjunk a hőmérséklet és hőhatás vizsgálatánál. A klasszikus termodinamika a hőmérséklet fogalmának elmélyítésével még csak nem is próbálkozik, hanem közvetlenül a szubjektív érzékelésre utal, közölve egyidejűleg, hogy a hőmérsékletet hőmérővel mérjük. Magasabb fokon azonban nem elég tudnunk, hogy van hőmérő, amivel hőmérsékletet mérünk, hanem azt is szeretnénk látni: hogyan született a hőmérő, és főleg: milyen körülmények közt számíthatunk a várt működésre. E mélyebb ismeretek nélkül pl. egyáltalán nem látszik a hőmérséklet és a termikus egyensúly viszonya, pedig éppen ez a legfontosabb. Természetesen ilyen alapon remény sincs arra, hogy a termikus és másfajta egyensúlyok nagymértékű hasonlóságát felismerhessük. A hőhatással kapcsolatban szintén nagy a fogalomzavar. A hivatalos termodinamika ezt a fogalmat tulajdonképpen nem is ismeri. Helyette a „hőenergia” szerepel, ami azonban valójában nincs is. Pontosan olyan természetű hiba ez, mintha a mechanikában a munkát külön energiafajtaként tartanánk nyilván a kinetikus és a potenciális energia mellett. A munka és a hőhatás nem energiafajta, hanem az energia átalakulását jellemző mennyiségek.¹

Még nagyobb a zavar a II. főtétellel kapcsolatban. Egyáltalán nem veszik figyelembe, hogy nincs minden Pfaff-féle kifejezésnek integráló osztója és így nincs minden termodinamikai rendszernek entrópiája. Az entrópia additivitását általános érvényű törvénynek tekintik, holott ez csak a termikus homogenitás esetén áll. Ha ettől eltérő esetben valamely rendszer részeinek entrópiáját összegezzük, az összeg általában már nem rendelkezik azokkal a tulajdonságokkal, amelyek az entrópiát alapvetően jellemzik. Az entrópiának a folyamatok irreverzibilitásában való szerepét a klasszikus termodinamika teljesen félre ismeri, emiatt szerepelnek a hőelméletben olyan képtelen megállapítások is, mint amilyen a Clausius-féle hőhalál babona.²

A termodinamikát ebből a kaotikus állapotból csak axiómatizálással tudjuk kiemelni. Tehát, ha hőelméleti ismereteinket exakt alapokra akarjuk fektetni, minden speciálisan hőelméleti jelentésű fogalmat axiómatikusan kell értelmezni.

A termodinamikai axiómatikus vizsgálatok — bár még ma sem méltányolják kellőképpen — több mint 50 éves multra tekinthetnek vissza. Kezdetben természetesen a legkirívóbb hiányosságokat próbálták kiküszöbölni. Voigt 1895-ben megjelent munkájában³ a II. főtétel exakt megalapozására vállalkozott, azonban nem nagy sikerrel. Egyik főhibája az volt, hogy figyelmen kívül hagyta a hőelméletben szereplő Pfaff-féle kifejezések integrálhatóságának kérdését. Farkas Gyula, aki a problémával már előzőleg is foglalkozott, rögtön észrevette a hibát: az elemi hőhatásnak nincs mindig integráló osztója, de ha mégis létezik, külön tapasztalati alappal kell bírnia. Dolgozatában⁴ ezt az észrevételét közölte, egyúttal megmutatta a II. főtétel helyes axiómatikus megalapozását, sőt felismerte az abszolút skálák létezését is. Bár a dolgozat a külföld számára mindenképpen könnyen hozzáférhető helyen és nyelven jelent meg, semmi visszhangja nem volt, csupán Voigt emlékezett meg róla köny-

¹ Putilov: *Präzisierung einiger Grundbegriffe der Thermodynamik*, Bull. Acad. Sci. URSS. Chim. 7 (1937).

² A Clausius-féle „hőhalál tétel” tarthatatlanságával a 32. pontban foglalkozunk.

³ *Compendium der theoretischen Physik I.* 1895.

⁴ A Carnot—Clausius-féle tétel egyszerűsített levezetése. Math. Fiz. Lapok 4, 7 (1895); ugyanaz német nyelven. Math. u. Naturw. Ber. aus Ungarn 12, 282, (1895).

vének később megjelenő II. kötetében¹. Talán ezzel magyarázható, hogy *Farkas Gyula* nem folytatta megkezdett vizsgálatait, bár a termodinamika továbbra is foglalkoztatta, amint azt mintaszerűen felépített egyetemi előadásai mutatják. Az előbbieken kívül különösen említésre méltó a hőhatás fogalmának helyes felismerése. Hogy ezzel a fogalommal teljesen tisztában volt, mutatja egyetemi előadásának a címe is: „Az energia átalakulásai”.² Eredményeiről nyilván *Carathéodory* sem tudott, így 1909-ben megjelent dolgozatában³ ő is közölte ezeket. A két munkát összehasonlítva azt látjuk, hogy *Carathéodory* szélesebb alapokon vizsgálta a kérdést, viszont *Farkas Gyula* alapvetése mélyebb volt. Érdekes, hogy *Carathéodory* munkáját szintén nem vették tudomásul. 12 évvel később *Born*⁴ hívta fel rá a figyelmet, de szintén eredménytelenül. 1925-ben *T. Ehrenfest—Afanassjewa*⁵ igen lényeges eredményeket közölt. Ezek közt található az entrópia existenciáját megalapozó axióma is, amelyik mentes a *Carathéodory*-féle axióma pontatlanságaitól és amelyik csaknem azonos *Farkas Gyula* megfelelő axiómájával. *Ehrenfest—Afanassjewa* vette észre, hogy a II. főtétel több — logikailag egymástól független — részlettelből áll és hogy az entrópia existenciájának és az irreverzibilitásnak logikailag semmi közük sincs egymáshoz. Ezzel lényegében ki is alakult a hőelmélet axiómatikus felépítésének mai formája, de a szélesebb körű termodinamikai irodalomban máig sem használják⁶ eredményeit.

A további vizsgálatokat két csoportba oszthatjuk. Az egyik csoportba tartozók⁷ az elért eredmények részletkérdéseivel foglalkoznak anélkül, hogy megpróbálnák továbbfejleszteni az elméletet. A másik csoportba tartozó vizsgálatok főleg *T. Ehrenfest—Afanassjewa*-tól⁸ származnak, akinek az volt a célja, hogy az axiómatikus módszer segítségével kibővítsé az igen szűk területen alkalmazható klasszikus termodinamikát. Eredményei igen figyelemreméltóak, de csak kvalitatív jellegűek.

A teljesség kedvéért meg kell emlékeznünk a *De Donder*-féle⁹ termodinamikai iskoláról is, amelynek képviselői szintén az utóbbi problémákkal foglalkoznak. Vannak kvantitatív eredményeik is, azonban ezek értéke kétes, mert nem exakt módszerekkel dolgoznak. Így pl. az általuk bevezetett „nem kompenzált hő“-ről minden igazolás nélkül feltételezik, hogy integráló osztóval

¹ *Compendium der theoretischen Physik II.* 1897.

² Könyvismertető jegyzet (Kolozsvár, 1913). Még ma is egyike a legjobb termodinamika könyveknek.

³ *Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik.* Math. Annalen 67, 355—386, (1909).

⁴ *Kritische Betrachtungen zur traditionellen Darstellung der Thermodynamik.* Phys. Zs. 22; 218—228, 249—254, 282—286; (1921).

⁵ *Zur Axiomatisierung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik.* Zs. f. Phys. 53, 933—945, (1925); 34, 638, (1925).

⁶ Néhány könyv mégis akad, amelyik legalább érinti a kérdést: *E. Madelung: Die math. Hilfsmittel des Physikers.* IV. kiadás (1950); *S. Chandrasekhar, An Introduction to the Study of Stellar Structure* (Chicago 1939); *M. Planck: Thermodynamik VIII.* kiad. 1927; *H. Margenau—G. Murphy: The Mathematics of Physics and Chemistry; Mlodzejevskij: Termodinamika.* Ucspezdiz M. 1948; *Leontovics: Vvedenie v Termodinamiku.* Moszkva—Leningrad 1950; *E. A. Guggenheim: Thermodynamics 2.* kiadás. Amsterdam, 1950.

⁷ Lásd a könyv végén lévő irodalmi jegyzéket.

⁸ *Irreversibilität, Einseitigkeit und des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik.* Journ. Applied Phys. Moscow 5, 3, (1928).

⁹ *De Donder—Van Rysselberghe: Affinity* (Stanford Univ. Press (1936)); *I. Prigogine—R. Defay: Thermodynamique Chimique I—II.* (Dunoid, Paris. 1944).

rendelkezik, pedig az integráló osztó létezése itt sem szükségszerű. Ebből következik, hogy az affinitásnak *De Donder*-féle értelmezése szintén problematikus.

Jelen könyvben felhasználtam mindazon eredményeket, amelyeket felsoroltam, sőt az ezekhez kapcsolódó kisebb jelentőségű munkákat is figyelembe vettem. Azonban, mivel egyrészt ilyen természetű összefoglaló munka sem a hazai, sem a külföldi irodalomban nem található, másrészt pedig az axiómatikus megalapozással foglalkozó dolgozatok számos részletkérdés vizsgálatát elhanyagolták, sok helyen jelentős mértékben nekem kellett a hiányokat pótolnom¹.

3. A klasszikus hőelmélet tárgyköre

Minthogy a hőjelenségek fizikája a fizika más ágainak ismeretét tételezi fel, először a *hőelméleti* és a *nem-hőelméleti* problémakört kell egymástól pontosan elhatárolnunk. A hőelmélet az energiaátalakulások tana. Bizonyos fajta energiaátalakulások a fizika minden ágában szerepelnek, ezért a hőelméletnek a fizika minden ágával, sőt a kémiával is van közös területe. (Ebben áll a termodinamika nagy jelentősége.) Különálló tudományágként való kezelését az indokolja, hogy az energiaátalakulások mindegyikének vannak közös vonásai, továbbá létezik egy különleges átalakulási mód, amelyiknek a többivel szemben kitüntetett szerepe van.

A szűkebb értelemben vett hőelmélet, módszer és tárgy tekintetében bizonyos korlátok közé szorítkozik. Módszere: merőben fenomenológikus, azaz csak a makroszkópiusan ellenőrizhető jelenségek vizsgálata alapján igyekszik fogalmait értelmezni és törvényszerűségeit megállapítani. Tárgyát illetőleg: csupán a homogén test, illetve ilyen testek rendszerének egyensúlyi állapotát vizsgálja, távolbaható erők figyelembe vétele nélkül. Ha távolbaható erő nem szerepel, a homogenitás és az egyensúly² követelménye elválaszthatatlan; ilyenkor változó állapotban a test nem állhat végezzsámú homogén egységből és a nem-homogén test vagy nem-homogén testek rendszere nem lehet egyensúlyban.

Ha az egyensúly létrehozásában távolbaható erők is szerepelnek, akkor bizonyos tulajdonságokra nézve meghatározott inhomogén eloszlásnak kell fennállnia. Ezen tulajdonságok szerinti másfajta inhomogenitás, vagy a többi tulajdonságok bármilyen inhomogenitása mellett egyensúly nem létezhet. (Pl. kolloidoldat ülepedési egyensúlya gravitációs erőterben.)

Az említett korlátozások részben elkerülhetetlenek, részben ökonomikus szempontból indokolhatók. Ugyanis a gyakorlatban előforduló problémák nagyrésze annyira bonyolult, hogy csak bizonyos egyszerűsítő elhanyagolások mellett tudjuk őket áttekinteni; másrészt a problémák nagyrésze így is jó közelítéssel tárgyalható. Ha pusztán a makroszkópiusan ellenőrizhető tulajdonságokat és törvényszerűségeket vizsgáljuk és nem törődünk a rejtett szerkezettel, az egész tudományos rendszer annyiban egyszerűbb, hogy a fenomenológikus elmélet sok mindentől nem tud számotadni, hanem közvetlenül a tapasztalásra utal.³

¹ Ezek nagy részét máshol nem közöltem.

² Egyensúly és homogenitás szélsőséges absztrakciók, de bizonyos körülmények között valóságos viszonyokra is igen jó közelítéssel alkalmazhatók. Pl. a sztatika az idő és a mozgás tényét teljesen elhanyagolja, gyakorlati jelentősége mégis vitathatatlan. Így bármely szélsőséges absztrakció alkalmazása jogos lehet; hibát akkor követünk el, amidőn világmagyarázó elvekké emeljük őket.

³ Pl. a fenomenológikus elméletben az állapotegyenletek csak tapasztalati határozhatók meg, viszont statisztikus módszerek felhasználásával elméleti úton is levezethetők.

Viszont éppen ezért az elvi alapvetés egyszerűbb: nem kell annyi mindent magába foglalnia. Továbbá: homogén testnél minden állapothatározó adat a test egészére vonatkozik, tehát az állapot jellemzésére végesszámú adat elegendő.

Ha e korlátozásoktól eltekintünk, egész sereg gyakorlati és elvi nehézség lép fel. Az eddig megoldatlan elvi nehézség rákényszerít az egyszerűsítésre, a probléma egyszerűbb módon való megoldhatóságának lehetőségét pedig célszerű kihasználni. Ilyenkor tehát indokolt a korlátozás, máskülönben nem.

Mivel változó állapotban a test nem lehet homogén, állapotát helyről-helyre változó adatokkal kell jellemeznünk, ami végtelen sok állapothatározó alkalmazását teszi szükségessé. Habár a számítások ezáltal lényegesen bonyolultabbakká válnak, elvi nehézség még nem lép fel, így a fenomenológikus tárgyalásmódnak ilyenkor sincs akadálya. Azonban bizonyos idealizálható esetektől eltekintve még végtelen sok fenomenológikus adattal sem tudjuk az állapotot kielégítően értelmezni. Nemcsak a kvantummechanikába tartozó eseteket sorolhatjuk ide, hanem a makroszkópikus fizika több jelenségét is (pl. turbulens áramlás). Ennek következtében a klasszikus fizikai értelemben vett állapot határozatlanná válik és így a kauzalitás elvének mechanisztikus alkalmazása sem lehetséges. Mindez mégsem jelenti a kauzalitási elv érvénytelenségét,¹ mert a statisztikus módszerek felhasználásával továbbra is megmarad az elv alkalmazásának lehetősége. Így jutunk el a fizikai statisztikához, amely a vizsgálati tárgy tulajdonságait molekuláris felépítettsége alapján kutatja. A fizikai statisztika persze nemcsak a fenomenológikus elmélet által nem tárgyalható kérdéseket vizsgálja, hanem egyúttal új megalapozását adja a fenomenológikus elméletnek is. Ebből következik, hogy a kétféle elmélet közt nem lehet éles határt vonni, sőt: határ elvileg egyáltalán nem létezik, csak gyakorlatilag. Valójában u. i. nincs olyan rendszer, amelyiknek történése mechanisztikusan determinált lenne, viszont bizonyos esetekben az állapot oly jó közelítéssel approximálható és a legvalószínűbb történések körül a statisztikai eloszlás oly éles maximumot mutat, hogy gyakorlati szempontból egyértelműen jellemzett állapotnak, illetve mechanisztikusan determinált történéseknek tekinthetjük.

Kitűzött feladatunk csupán a klasszikus hőelmélet exakt tárgyalásmódjának ismertetése. Az egyszerűség kedvéért itt is csak az izotróp testeket vizsgáljuk, ami nem jelent lényeges megszorítást, mivel az anizotróp (kristályos) testek hőelmélete csupán több (végesszámú) állapothatározó igényel.

A következőkben általában „test“ mindig homogén termodinamikai indiduumot, „rendszer“ ilyen testek rendszerét, „állapot“ pedig egyensúlyi állapotot jelent. Csak eltérő esetekben fogjuk külön jelezni, hogy milyen test, rendszer, állapot képezi vizsgálatunk tárgyát.

¹ Lenin szerint „az ok és az okozat emberi felfogása mindig némileg leegyszerűsíti a természeti jelenségek objektív kapcsolatát, ezt csak körülbelül tükrözi vissza, mester-ségesen elszigeteli az egyetlen egységes világfolyamatnak ezt vagy azt az oldalát“. (*Materializmus és empiriókritizmus*. II. kiadás 152. old.) Engels a determinizmust a következőképp csúfolja ki a *Természet dialektikájá*-ban: „E felfogás szerint a természetben csak az egyszerű, közvetlen szükségszerűség uralkodik. ... hogy engem tegnap éjjel négy órákor megcsipett egy bolha, de nem háromkor vagy ötör csipett meg, és pedig jobbvállamon, nem pedig balcombomon: ezek olyan tények, amelyeket az okok és okozatok széttephetetlen lánca, a megrendíthetetlen szükségszerűség hozott létre, oly módon, hogy már a később naprendszerre sűrűsödő gáztömeg úgy volt berendezve, hogy mindezeknek az eseményeknek így és nem másképpen kellett lejátszódnia.“ (Szikra 1950. 86. old.)

4. Az ideális gáz termodinamikája

A fizika bármelyik fejezetének tanulmányozását, vagy tanítását mindig kísérleti fizikai alapokra kell építeni. A kísérletek közvetlenül szemléltető módon mutatják a vizsgált fizikai tárgy törvényszerűségeit, aminek a kifejtendő elmélet szempontjából az a jelentősége, hogy kezdettől fogva konkrét tartalommal tölti meg és így meggyőzőbbé, könnyebben érthetőbbé teszi az elméletet. Természetesen az egyes kísérleti demonstrációk önmagukban keveset nyújtanak egy általános elmélet felépítéséhez már csak azért is, mivel a kísérletek mindig csak bizonyos konkrét anyagra vonatkozó megállapítást szolgáltatnak. Ezeket az egyes kísérletekből nyert ismereteket megfelelő módon általánosítani kell. Az általánosítás akkor lehet jó, ha az egyes esetekben érvényes törvényszerűségeket sikerül úgy megfogalmazni, hogy ezáltal valamilyen általános, a kísérlet speciális körülményeitől független tényezőt emelünk ki. Az ilyen általánosítástól jogosan várhatjuk, hogy következményei, a vizsgált jelenségek osztályában a tapasztalással egyezzenek.

Az itt röviden vázolt szempontoknak megfelelően, a továbbiakban kifejtendő elmélet könnyebb megértése érdekében, egy konkrét termodinamikai test, az ideális gáz, szemléletes tárgyalásából indulunk ki. A tárgyalás menete természetesen csak vázlatos lehet, célját azonban így is eléri mindazoknál, akik legalább elemi fizikai ismeretekkel rendelkeznek.

Egy nyitott csővel végződő üvegballonban lévő gázzal a következő kísérletet végezzük: külső nyomás növelésével a ballonbeli gáz nyomását megnövelhetjük, miközben a gáz térfogata is változik. A gázon munkát véghez-tünk és így a gáz energiáját növeltük, állapotát megváltoztattuk. Kiemelendő, hogy itt az állapotváltozás valamilyen erő munkavégzésének a következménye.

Ugyanezen a gázon külső erőhatás nélkül is hozhatunk létre állapotváltozást, pl. melegítéssel. Egyszerű kísérleti berendezéssel kimutatható, hogy közben a gáz energiája is változott, mert munkavégző képességre tett szert. Kiemelendő, hogy jelen esetben az állapotváltozás nem tekinthető semmiféle erő munkavégzése következményének.

Ennek megfelelően az energiaközlés (energiaátalakulás) két fajtáját kell megkülönböztetni. Az egyik fajta valamilyen erő munkájának (u. n. mechanikai hatásnak), a másik fajta nem munkavégzésnek (u. n. nem-mechanikai hatásnak) a következménye. A nem-mechanikai hatás a hétköznapi szemléletből ismert hőhatással azonos.

Közvetlenül tapasztalhatjuk, hogy az ideális gázon semmiféle állapotváltozás nem mehet anélkül végbe, hogy nyomása: p , térfogata: V , (ill. $\frac{V}{m} = v$ fajlagos térfogata) vagy tömege: m , meg ne változnék. Hasonló a helyzet, ha a gáz többféle anyagnak a keveréke, azaz több kémiai komponensből áll. Ha a gázban lévő egyes anyagok tömege: m^i , ($i = 1, 2, \dots, K$) akkor a gáz állapotát: p, V, m^i , ($i = 1, 2, \dots, K$) egyértelműen jellemzik. Ebben a tapasztalásban az az érdekes, hogy a gáz állapotát csupán mechanikai jelentésű állapothatározókkal egyértelműen jellemezni tudjuk. Így nem szükséges a hőmérséklet fogalmának alkalmazása, mielőtt pontosan értelmeztük volna.

Megfelelő szigetelők alkalmazásával (l. az „Egyensúly és kölcsönhatás“ c. részben a szigetelők konkrét realizálását) két ideális gázt mechanikai, ill. termikus kölcsönhatásba hozhatunk. Azt tapasztaljuk, hogy mechanikai (adiabá-tikus) kölcsönhatás lehetősége esetén csak akkor van a két gázból álló

rendszer egyensúlyban, ha nyomásuk megegyezik:

$$p' = p.$$

Termikus (tehát hővezetőn keresztül történő) kölcsönhatás lehetősége esetén viszont azt tapasztaljuk, hogy a két gáz csak akkor lehet egymással egyensúlyban, ha az egyes gázok nyomásának és fajlagos térfogatának szorzata azonos értékű:

$$p'v' = pv.$$

Tehát a termikus egyensúlynál a $p \cdot v$ szorzat ugyanazt a szerepet játssza, mint a mechanikai egyensúlynál a nyomás: p . A továbbiakban *empirikus hőmérsékletnek* nevezzük:

$$\vartheta = p \cdot v.$$

Így a termikus egyensúly feltétele:

$$\vartheta' = \vartheta.$$

Ha mechanikai- és hőhatás egyszerre léphet fel, akkor külön a nyomásoknak és külön a hőmérsékletnek is egyenlőeknek kell lenniük ahhoz, hogy az egyensúly fennmaradjon:

$$p' = p; \quad p'v' = pv.$$

Az említett tények azt mutatják, hogy a kölcsönhatások minden fajtajához tartozik egy-egy tulajdonság, amelyek egyenlősége két gáz egyensúlyának szükséges és elegendő feltétele. Az ilyen tulajdonságot *intenzitásmennyiségnek* nevezzük. A nyomás és a hőmérséklet tehát intenzitásmennyiségek. (Ezekén kívül másfajta intenzitásmennyiségeket is ismerünk.)

Tekintve, hogy két (tehát pl. a hőmérsékletmérő eszköz és a mérendő) test hőmérséklete az egyensúly, tehát egyenlő hőmérsékletek esetére nyert értelmet, az egyensúlyt nemcsak a

$$p'v' = pv,$$

hanem pl.

$$(p'v')^3 = (pv)^3$$

és más hasonló kapcsolatok is leírhatják. Hasonló megállapítás érvényes minden intenzitásmennyiségre. Ez a körülmény azt jelenti, hogy az intenzitásmennyiségek skálája bizonyos mértékig önkényesen választható. Tehát nem csak

$$p \cdot v = \vartheta,$$

hanem pl.

$$p \cdot v = \vartheta^2$$

is jogosnak tekinthető. A továbbiakban a

$$p \cdot v = \alpha \cdot \vartheta \quad (\alpha = \text{állandó})$$

előállításban állapodunk meg, minthogy ez a legegyszerűbb.

Az ideális gáz térfogtmunkájának

$$DA = -pdV$$

kifejezése kísérletileg közvetlenül ellenőrizhető. Ehhez a következőket fűzzük még hozzá: a munkavégzésnek energiaváltozást kell előidéznie a gázban akkor is, ha makroszkópikus mozgás nem lép fel. Itt tehát az energiának egy új fajtájával találkozunk, amelyik sem potenciális, sem kinetikus energiának nem tekinthető. Az így értelmezett energiát *belső energiának* nevezzük.

Ha a gáz állapotváltozását kizárólag munkavégzés okozza (a folyamat adiabatikus), a belső energia megváltozása nyilván

$$E_2 - E_1 = \int_1^2 DA = - \int_1^2 pdV.$$

Ennek az összefüggésnek érvénye megszűnik, ha nem-mechanikai hatást is szerepeltetünk. Ilyenkor ugyanis a belső energia változásának csak egy részét idézi elő a munkavégzés, másik részét a nem-mechanikai (hő-) hatás okozza. Ezzel meg is találtuk a módját annak, hogy a hőhatást kvantitativ jellemezzük. Ugyanis, a hőhatással járó energiaközlést DQ -val jelölve, az energia megmaradásának elve szerint

$$E_2 - E_1 = \int_1^2 DA + \int_1^2 DQ,$$

vagy differenciális formában

$$dE = DA + DQ,$$

$$DQ = dE + pdV.$$

Ezzel kapcsolatban csupán hivatkozunk a hő és munka energetikai egyenértékűségét igazoló kísérletekre. Az utóbb nyert összefüggések az I. főtétele matematikai formában való megfogalmazásai.

A hőkapacitás értelmezésére és mérismódjára szintén csak utalunk (I. az anyagi állandókról szóló 19. pontot):

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial \vartheta} \right)_v, \quad C_p = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_\vartheta + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial \vartheta} \right)_p + C_v.$$

Azt tapasztaljuk, hogy az ideális gáz esetében mind a C_v , mind a C_p állandó. A C_v állandósága azt jelenti, hogy

$$E = C_v \cdot \vartheta + f(V)$$

alakú lehet csak. Mivel pedig

$$V = \frac{\alpha \cdot m}{p} \vartheta, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial \vartheta} \right)_p = \frac{\alpha \cdot m}{p},$$

következik, hogy

$$\frac{\alpha \cdot m}{p} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_\vartheta = C_p - C_v - \alpha \cdot m,$$

ami szintén állandó. Ez vagy úgy lehetséges, ha

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_\vartheta = \text{állandó} \cdot p,$$

vagy úgy, hogy

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{\vartheta} = 0, \quad C_p - C_v = \alpha \cdot m.$$

Az előbbi esetből az következne, hogy

$$\frac{\partial f(V)}{\partial V} = \text{állandó} \cdot p = \text{állandó} \frac{\vartheta}{V}$$

volna, ami ellentmondás; így csak a második eset teljesülhet, azaz $f(V) = 0$. Tehát az ideális gáz belső energiája kizárólag a hőmérséklettől függ:

$$E = C_v \vartheta + E_0.$$

Ezt az eredményt felhasználva, az ideális gáz hőhatása

$$DQ = C_v d\vartheta + p dV,$$

$$DQ = C_v d\vartheta + \alpha \cdot m \frac{\vartheta}{V} dV.$$

Erről a kifejezésről közvetlenül kimutathatjuk, hogy nem teljes differenciál.

Az ideális gáz adiabatikus folyamatait tanulmányozva (az elemi kísérletek ismertek), azt tapasztaljuk, hogy adiabatikus folyamatnál a nyomás és a fajlagos térfogat nem függetlenek egymástól, hanem

$$p v^{\kappa} = \text{állandó}, \quad (\kappa = \text{állandó}).$$

A $p \cdot v^{\kappa}$ tehát olyan tulajdonságát jellemzi az ideális gáznak, amelyik adiabatikus folyamat esetén változatlan. Ezt a tulajdonságot *empirikus entrópiának* nevezzük,

$$\sigma = p \cdot v^{\kappa}.$$

Megjegyezzük, hogy a σ skálájára nézve, ugyanaz a határozatlanság áll fenn, mint azt az empirikus hőmérséklettel kapcsolatban láttuk. A mondottak szerint a

$$\sigma = p v^{\kappa} = \text{állandó}; \quad DQ = C_v d\vartheta + \alpha \cdot m \frac{\vartheta}{V} dV = 0$$

egyenlőségek egyszerre teljesülnek, illetve nem teljesülnek. Ebből azt sejtethetjük, hogy DQ és σ (pontosabban a σ megváltozása: $d\sigma$) közt valamilyen kapcsolat áll fenn. A sejtett kapcsolatot valóban meg is találhatjuk, ha vizsgálatunk a már említett megállapításra, hogy a

$$DQ = C_v d\vartheta + \alpha \cdot m \frac{\vartheta}{V} dV$$

kifejezésnek ϑ integráló osztója, ami azt jelenti, hogy $\frac{DQ}{\vartheta}$ teljes differenciál.

Valóban

$$\frac{DQ}{\vartheta} = C_v \frac{d\vartheta}{\vartheta} + \alpha \cdot m \frac{dV}{V} = C_v d \log \vartheta + \alpha \cdot m \cdot d \log V,$$

$$\frac{DQ}{\vartheta} = d(\log \vartheta^{C_v} V^{\alpha m}).$$

Innen adiabatikus változás esetére

$$\vartheta^{C_v} V^{\alpha m} = \text{állandó},$$

$$p^{C_v} v^{C_v + \alpha m} = \text{állandó},$$

$$p v^{\frac{C_p}{C_v}} = \text{állandó},$$

tehát

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v}.$$

Mindezt néhány elemi kísérleti tény felhasználásával állapítottuk meg. Ezek közül kiemeljük azt az eredményt, hogy a ϑ hőmérséklet egyúttal a DQ -nak integráló osztója. Egyszerűen belátható, hogy ezen kívül más integráló osztó is van, pl. a $V^{\kappa-1}$. Azonban ennél sokkal lényegesebb az, hogy ϑ -tól függő integráló osztó csupán csak egy van (egy multiplikatív és egy additív állandótól eltekintve).

Ugyanis, ha

$$\frac{DQ}{f(\vartheta)} = C_v \frac{d\vartheta}{f(\vartheta)} + \alpha m \frac{\vartheta}{V \cdot f(\vartheta)} dV$$

teljes differenciál, akkor

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{C_v}{f(\vartheta)} \right) = \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\alpha \cdot m \frac{\vartheta}{V \cdot f(\vartheta)} \right).$$

A baloldal nyilván zérus és így a jobboldal is. Ennek megfelelően $\frac{\alpha \cdot m}{V}$ -vet átoszthatunk és így

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{\vartheta}{f(\vartheta)} \right) = 0,$$

$$\frac{\vartheta}{f(\vartheta)} = \text{állandó},$$

$$f(\vartheta) = \text{állandó} \cdot \vartheta = \text{állandó} \cdot p \cdot V.$$

Itt azt kapjuk, hogy az $f(\vartheta)$ hőmérséklet additív állandója zérus. Hasonló eljárással kimutathatjuk, hogy más empirikus skálából, pl.

$$p \cdot V = \text{állandó} \cdot \vartheta^{\kappa},$$

kiindulva hasonló eredményhez jutunk, tehát mindig van egy és csakis egy integráló osztó, amelyik csakis a ϑ^{κ} -tól függ. Az említett esetben pl.

$$f(\vartheta^{\kappa}) = \text{állandó} \cdot \vartheta^{\kappa} = \text{állandó} \cdot p \cdot V.$$

Azt a meglepő eredményt kapjuk tehát, hogy mind az $f(\vartheta)$, mind az $f(\vartheta^{\kappa})$ végeredményben a $p \cdot V$ szorzattal arányos, függetlenül attól, hogy milyen empirikus skálából indultunk. Így $f(\vartheta) = f(\vartheta^{\kappa})$ -t jogosan nevezhetjük *abszolút hőmérsékletnek*. A továbbiakban az abszolút hőmérséklet jele: T ; így az

ideális gáz állapotegyenlete

$$p \cdot V = \text{állandó} \cdot T.$$

A tapasztalás szerint az állandó értéke $R \frac{m}{M}$, megfelelően

$$p \cdot V = R \frac{m}{M} T.$$

R egy univerzális állandó, M molekulatömeg.

Egyszerű kísérlettel demonstrálható, hogy két ideális gáz, amennyiben adiabatikus, ill. termikus szigetelés nem áll közöttük és nyomásuk, ill. hőmérsékletük nem egyenlő, nem lehet egyensúlyban. Mindig azt tapasztaljuk, hogy az intenzitásparaméterbeli különbségek kiegyenlítődni igyekeznek és csak a kiegyenlítődést követőleg áll be az egyensúly. A nyomás és a térfogat mérésével meghatározhatjuk a két gáz entrópiáját. Az előbbieken megismert képlet felhasználásával kiszámíthatjuk, hogy a kiegyenlítődéskövetkeztében a két gáz entrópiájának összege mindig növekszik. Lényegében ez a jelenség az, amit irreverzibilitásnak nevezünk.

Az elemi példák sorát még tovább folytathatnánk, de főlegesen, hiszen a továbbiakban ezeket sem fogjuk közvetlenül felhasználni. Az említett példák felsorolásával is csupán az volt a célunk, hogy az olvasót a tulajdonképeni tárgyalás megkezdése előtt szemléltető anyaggal lássuk el.¹ Úgy hisszük, hogy ezekre a példákra támaszkodva, az elmélet absztraktnak látszó axiómáiba és következtetéseibe mindig konkrét tartalmat lehet vinni. A konkrét tartalom vagy az itt már említett, vagy az ezek mintájára könnyen elképzelhető példákban komolyabb nehézség nélkül megtalálható. A szövegbe iktatott példák és magyarázó jellegű megjegyzések nagy száma ezen túlmenően is elősegíti az olvasottak azonnali áttekintését és megértését.

¹ A termodinamika exakt megalapozásához nagyon jó kísérleti bevezetés található N. D. Papaleksi: *Fizika I.* (Tankönyvkiadó, Budapest, 1951) könyvének III. részében. Tudomásom szerint ez az egyetlen könyv a világirodalomban, amelyik már az oktatásban is értékesíti az axiómatikus termodinamika eredményeit.

I. AZ EGYENSÚLY

5. Egyensúly és kölcsönhatás

A mechanikában az egyensúly fennállását, vagy az állapotváltozás létrejöttét mindig bizonyos erők szerepével hozhatjuk kapcsolatba. Ezekben az esetekben az energiaátalakulás mindig valamilyen erő munkavégzésével azonosítható. Az ilyen hatást, tekintet nélkül az erő minőségére, mechanikai hatásnak nevezzük. A hőjelenségek tiszta fenomenológikus tárgyalásánál fel kell tételeznünk,¹ hogy

0. 1. Axióma: *olyan hatás is van, amelyik nem azonosítható semmiféle erő szerepével és így az esetleg fellépő energiaátalakulás sem tekinthető munkavégzés eredményének. Az ilyen hatást nem-mechanikai hatásnak nevezzük.*

Később látni fogjuk, hogy a nem-mechanikai hatásra történő energiaátalakulás a hővel azonos. A könnyebb áttekinthetőség kedvéért, ezzel kapcsolatban a következő analógiákra hívjuk fel a figyelmet:

mechanikai hatás	megfelelője	hőhatás
munka	„	hő
munkavégzés	„	hőközlés
elemi munka (jele DA)	„	elemi hő (jele DQ).

Ha két vagy több — eredetileg egyensúlyban lévő — testből közös rendszert képezünk és közöttük bizonyos kölcsönhatás jön létre, a kölcsönhatás eredménye vagy egyensúly, vagy állapotváltozás. Mivel az állapotváltozást előidéző energia átalakulások közelebbi természetéről egyelőre semmit sem tudunk, ebben a fejezetben csak az egyensúly esetével foglalkozhatunk. Az a kérdés, hogy bizonyos állapotváltozás szintén egyensúlyhoz vezet-e és hogy az egyensúly beállását milyen törvényszerűségek jellemzik, csak a termodinamikai folyamatok ismerete alapján dönthető el.

A hőelméleti vizsgálatok gyakran szükségessé teszik, hogy az egyes testeket egymástól, vagy a rendszert környezetétől elválasszuk. Az elválasztó közeget „fal“-nak² nevezzük, amely általában nem számítható hozzá a rendszerhez. Többféle elválasztás, illetve fal használatos:

¹ Landé: *Axiomatische Begründung der Thermodynamik durch Carathéodory*. 283 old. (H. Geiger—K. Scheel: *Handb. d. Phys.* IX., Berlin, Springer).

² A lehetséges falak részletes felsorolását illetően l. Y. Mimura: *On the Foundation of the Second law of the Thermodynamics*, Journ. Science Hiroshima Univ. (A) 1, 43, (1930). Egyéb lényeges ebben a dolgozatban nem található.

Teljes elválasztás, mely semilyen kapcsolatot nem enged meg az elválasztott testek között.

Adiabatikus elválasztás (adiabatikus fallal), amely csak mechanikai kölcsönhatást tesz lehetővé.

Diatermikus elválasztás (diatermikus fallal), amely csak az anyagkicserélődést akadályozza meg, viszont mind a mechanikai, mind a nem-mechanikai kölcsönhatást megengedi.

A szilárd diatermikus fal csak a nem-mechanikai kölcsönhatást engedi át, a mechanikait nem.

Félig áteresztő fallal való elválasztás, amely már bizonyos anyagok áthatolását és kémiai reakcióját is megengedi, de más anyagokét nem.

Feltétel nélküli elválasztás (közvetlen érintkezés), amidőn az egyes testek közvetlenül érintkeznek egymással és sem az energia, sem az anyagkicserélődésnek, sem a különböző anyagok kémiai reakciójának nincs semmi akadálya.

Mindezek persze csak absztrakciók, gyakorlati szempontból mégis jelentősek, mert a valóságban jó közelítéssel megvalósíthatók. A teljes elválasztást merevített hőszigetelővel, az adiabatikus elválasztást mozgatható hőszigetelővel, a szilárd diatermikus falat merevített hővezetővel, a diatermikus falat mozgatható hőszigetelővel, stb. realizálhatjuk.

Fontos tudnunk, hogy csakis közelhatások szüntethetők meg falak alkalmazásával, a távolhatások nem. Ilyen értelemben közelhatásnak számít az energiaátadás és az anyagátadás kívül pl. az elektromos töltésnek egyik testről a másikra való átmenete is, stb. Ez utóbbiakkal kapcsolatos falak (szigetelők) a fizika más fejezetéből ismeretesek.

6. Az egyensúlyi állapothatározók

További feladatunk annak megállapítása, hogy miképp jellemezhetjük a termodinamikai test, illetve testek rendszerének egyensúlyi állapotát. Azokat az adatokat, amelyek az egyensúlyi állapot jellemzésére szolgálnak, egyensúlyi állapothatározóknak, vagy röviden állapothatározóknak nevezzük. Könnyebb áttekinthetőség kedvéért, célszerű a termodinamikában szereplő állapothatározókat két csoportra, első- és másodfajú állapothatározókra osztani. Elsőfajúnak nevezünk minden olyan állapothatározót, amelyiknek fennmenológikus értelmezéséhez nem szükséges a nem-mechanikai hatás (hőhatás) ismerete; a másodfajúak értelmezése viszont csak a nem-mechanikai hatás ismerete alapján lehetséges. Az axiómatikus felépítés egyszerűsége szempontjából döntő fontosságú az a körülmény, hogy bármilyen termodinamikai test és testrendszer állapota egyértelműen jellemezhető bizonyos végezzámú elsőfajú állapothatározó segítségével. Alább ezt a tényt pontosabban fogjuk körvonalazni, most csak az elnevezés indokolásaként említettük meg.

Mivel a hőhatásról — azonkívül, hogy létezik — egyelőre semmit sem tudunk, először az elsőfajú állapothatározókkal kell megismerkednünk:

A test és a testrendszer kémiai állapotát kémiai komponenseinek tömege jellemzi. A K számú komponensből álló test i -edik komponensének tömegét m^i -vel jelöljük. A test egész tömege

$$m = \sum_{i=1}^K m^i. \quad (1)$$

A testet alkotó i -edik komponens koncentrációja

$$c^i = \frac{m^i}{\sum_{i=1}^K m^i} = \frac{m^i}{m}. \quad (2)$$

Egyszerűen belátható, hogy

$$\sum_{i=1}^K c^i = 1. \quad (3)$$

Az N számú testből és K számú komponensből álló rendszer esetében, a jelölések egyszerűsége kedvéért, a komponenseket a teljes rendszerre vonatkozólag rendezzük. Így a rendszer i -edik ($i = 1, 2, \dots, K$) komponensének a j -edik ($j = 1, 2, \dots, N$) testben foglalt tömegmennyiségét m_j^i -vel¹, a koncentrációját pedig c_j^i -vel jelöljük. Ha az i -edik komponens a j -edik testben nem fordul elő, akkor $m_j^i = 0$ és $c_j^i = 0$. Legyen továbbá m a rendszer, m_j a j -edik test és m^i az i -edik komponens teljes tömege, akkor

$$m_j = \sum_{i=1}^K m_j^i, \quad (j = 1, 2, \dots, N) \quad (4)$$

$$m^i = \sum_{j=1}^N m_j^i, \quad (i = 1, 2, \dots, K) \quad (5)$$

továbbá

$$m = \sum_{j=1}^N m_j = \sum_{i=1}^K m^i = \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^N m_j^i. \quad (6)$$

Az i -edik komponens koncentrációja a j -edik testben

$$c_j^i = \frac{m_j^i}{m_j}, \quad (7)$$

az egész rendszerben pedig

$$c^i = \frac{m^i}{m}. \quad (8)$$

Tehát

$$\sum_{i=1}^K c_j^i = 1, \quad \sum_{i=1}^K c^i = 1, \quad (9)$$

$$\sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^K c_j^i = N. \quad (10)$$

Egy-egy test kémiai természete nyilvánvalóan független a test egész tömegétől, csak a komponensek viszonylagos mennyiségétől, a koncentrációktól függ. Mivel (3) és (9) szerint K számú komponens K számú koncentráció adatából csak $K-1$ számú független egymástól, a test kémiai természetét $K-1$ számú koncentráció adat egyértelműen jellemzi. Az olyan testeket, amelyek ugyanazokból a komponensekből állanak és a megfelelő koncentrációk közül $K-1$ számú megegyezik, *kémiailag egyenértékűeknek* nevezzük.

¹ A szokásostól eltérően a komponens jelzésére használjuk a felső indexet.

A mechanikából ismert állapothatározók: a j -edik test térfogata V_j és nyomása p_j . Gyakorlati — főleg kémiai természetű — problémáknál az előbbiekkkel kifejezhető másfajta állapothatározókat is szoktak használni. Ezek és a velük kapcsolatos anyagi állandók röviden áttekintve a következők (a megfelelő indexszel):

Sűrűség:

$$\rho = \frac{m}{V}. \quad (11)$$

Fajlagos térfogat:

$$v = \frac{1}{\rho} = \frac{V}{m}. \quad (12)$$

Molekulasúly:¹

M .

„Mol”, molszám (tömeg molekulasúlynyi egységekben):

$$n = \frac{m}{M}. \quad (13)$$

Moltérfogat:

$$v_M = \frac{V}{n} = vM. \quad (14)$$

Moláris koncentráció:

$$\mu_j^i = \frac{n_j^i}{n_j}, \quad \sum_{i=1}^K \mu_j^i = 1. \quad (15)$$

$$\mu_i = \frac{n^i}{n}, \quad \sum_{i=1}^K \mu_i = 1. \quad (16)$$

$$\sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^K \mu_j^i = N. \quad (17)$$

Fajlagos adatok: az olyan X tulajdonságoknál,² amelyek értéke a tömeggel arányos, a tömegegységre vonatkozó értéket fajlagos tulajdonságnak nevezzük:

$$x = \frac{X}{m}. \quad (18)$$

Moláris adatok:

$$x_M = \frac{X}{M} = M \cdot x. \quad (19)$$

Parciális adatok: bizonyos X mennyiségeknek egy testen belül az egyes komponensekre vonatkozó értéke, jele (az i -edik komponensre vonatkoztatva a

¹ A molekuláris adatok a fenomenológikus elméletben is használhatók anélkül, hogy a statisztikus módszert alkalmaznánk. Ilyenkor ezek a mennyiségek az illető kémiai anyagot jellemző fenomenológikus adatoknak tekinthetők, mivel makroszkópikus mérések segítségével teljesen kielégítően értelmezhetők.

² Szokás az ilyen tulajdonságokat *extenzív*, ill. *külső* mennyiségeknek nevezni.

j -edik testben): X_j^i ,

$$\sum_{i=1}^K X_j^i = X_j, \quad \sum_{j=1}^N X_j = X. \quad (20)$$

Pl. parciális térfogat:

$$V_j^i, \quad \sum_{i=1}^K V_j^i = V_j.$$

A parciális adatok pontosabb jelentése a következő: mielőtt a K számú komponensből álló keverék létrejönne, az egyes komponensek külön-külön testeket alkotnak. Ha az i -edik komponensből álló test bizonyos állapothatározójának értéke X_i , akkor ideális esetben a keverékben a megfelelő parciális adat

$$X^i = X_i. \quad (21)$$

Ez persze csak akkor lehetséges, ha a keveréket alkotó komponensek kémiailag egyáltalán nem hatnak egymásra. Reális keverékekben kisebb-nagyobb mértékű kémiai kölcsönhatás mindig fellép, amikor már

$$X^i \neq X_i. \quad (22)$$

Igy pl. a parciális térfogat általában eltér az illető anyagnak a keveredés előtt kitöltött térfogatától.

Az elmondottak összefoglalása és kiegészítéseként mondjuk ki az állapothatározás alaptételét:

0. 2. Axióma: A K számú kémiai komponensből álló test állapotát nyoma: p , fajlagos térfogata: v , $K-1$ számú komponensének koncentrációja: c^l , ($l=1, 2, \dots, K-1$), továbbá az egyensúly létrehozásában szereplő erőkkel kapcsolatos végesszámú elsőfajú állapothatározó, egyértelműen meghatározza.

Ismét kiemeljük: ez azt jelenti, hogy a termodinamikai állapot egyértelmű leírásához szükséges és elegendő adatok mindegyike olyan, hogy értelmezésükhöz nem kell felhasználnunk a hőjelenségekre vonatkozó semmiféle ismeretet.¹ Az állapot egyértelmű jellemzéséhez szükséges és elegendő határozók rendszerét *teljes rendszer*-nek nevezzük.

Az anizotróp (kristályos) test állapotát szintén végesszámú elsőfajú állapothatározóval jellemezhetjük. A különbség csupán annyi, hogy — az izotróp testeknél szereplő skaláris mennyiségek helyett — ilyenkor tenzormennyiségek szerepelnek. Így a térfogaton kívül ismernünk kell a hat deformációmennyiséget s nyomás helyett a feszültségi tenzor hat komponensét, továbbá az esetleg szereplő különleges tulajdonságokat (pl. dielektromos állandó) leíró tenzort. A koncentrációk ilyenkor is skalárisak maradnak.

¹ I. C. Carathéodory, Math. Ann. 67, 355, (1909). A termodinamika hagyományos tárgyalásmódjában ezt a kedvező körülményt egyáltalán nem használják ki, hanem pl. mindjárt a hőmérsékletet veszik egyik állapothatározóul.

7. A termodinamikai egyensúlyok

A rendszerbeli egyes testek, mint az 5. pontban láttuk, többféleképpen kapcsolódhatnak egymáshoz. Ha a testek teljesen el vannak zárva egymástól, akkor — amennyiben eredetileg is egyensúlyban voltak — a rendszer minden külön megszorítás nélkül szintén egyensúlyban marad. A teljes elválasztás ténye ugyanis már minden egyes állapothatározóra nézve előírja a változatlan-ságot. Jelöljük a j -edik test fajlagos térfogatát v_j -vel, nyomását p_j -vel, akkor teljes elválasztás esetén a rendszer állapotát a

$$v_j, p_j, c_j^i, \quad (j = 1, 2, \dots, N; i = 1, 2, \dots, K-1)$$

$N(K+1)$ számú tagból álló adatrendszer továbbra is minden külön megszorítás nélkül egyértelműen meghatározza. Másféleképpen kapcsolódó testek rendszerében már nem ez a helyzet, ilyenkor ugyanis az elválasztás lehetővé tesz a testek között bizonyos kölcsönhatásokat és így az egyensúly fennmaradása már nem szükségszerű. Ha mégis egyensúly áll fenn, ez már — a kapcsolás tényéből és természetéből következő — újabb feltételek érvényesülését kívánja meg. Azaz: adiabatikus és diatermikus energiacsere, valamint anyagkeveredés (diffúzió) és kémiai kölcsönhatás lehetősége esetén, az egyébként eredetileg egyensúlyban lévő testekből alkotott rendszer csak különleges megszorítások mellett tarthatja meg egyensúlyát. Az egyensúlyt előíró megszorítások tulajdonképpen kényszerfeltételek kiszabását jelentik, amelyek formailag a mechanikában is szereplő kényszerekhez hasonlíthatnak és matematikailag bizonyos feltételi egyenletek formájában fejezhetőek ki. Valamennyi termodinamikai egyensúlynak közös tulajdonsága, hogy az egyensúlyban résztvevő testek és komponensek adatai közt meghatározott összefüggés áll fenn.

A továbbiakban különbséget teszünk fizikai és kémiai egyensúly között. A megkülönböztetést az indokolja, hogy az egyensúlyi feltételek és a rájuk vonatkozó törvényszerűségek formailag valamennyi fizikai egyensúly esetében azonosak, a kémiai egyensúly törvényei viszont egészen más szerkezetűek. Először a fizikai egyensúlyok tulajdonságaival foglalkozunk, mindig feltételezve, hogy a rendszeren belül már kialakult kémiai egyensúly van.

8. A fizikai egyensúly feltételei. Intenzitásparaméter. Állapotegyenlet

Valamennyi fizikai egyensúly alapvető tulajdonságát mondja ki az alábbi axióma¹:

0.3. Axióma: *Fizikai kölcsönhatás esetén két test csak akkor lehet egymással egyensúlyban, ha állapothatározóik közt annyi — egymástól független — függvénykapcsolat áll fenn,*

$$\begin{aligned} F_{12}(p_1, v_1, c_1^1, c_1^2, \dots; p_2, v_2, c_2^1, c_2^2, \dots) &= 0 \\ G_{12} &= 0 \end{aligned} \quad (1)$$

ahányféle kölcsönhatást a kapcsolás megenged.

¹ Ez az axióma a hőmérséklet Carathéodory-féle értelmezésének (Math. Ann. 67, 355, (1909)) valamennyi intenzitásparaméterre való általánosítása.

Mivel két test közt minden egyensúlyi vonatkozás szimmetrikus, a fizikai egyensúlyi vonatkozás is az. Természetesen ez egyáltalán nem jelenti az $F_{12}=0$, $G_{12}=0$, stb. függvények szimmetricitását is. $F_{12}=0$ és az esetleges többi kapcsolat egyaránt kifejezi az 1- és 2-s, valamint a 2- és az 1-s vonatkozású egyensúlyt. Így külön az $F_{21}=0$ stb. kapcsolatok létezése nem szükséges, sőt általában — speciális esetektől eltekintve — nem is állhat fenn.

A fizikai egyensúlyra vonatkozó 0.3. axióma nem volna egyéb üres formális megállapításnál, ha nem tudnánk minden esetben egyértelműen meghatározni az $F_{12}=0$, stb. függvénykapcsolatok konkrét alakját. Ehhez természetesen az eddigi axiómák nem elegendőek, de ha újabbakat is megismerünk, az $F_{12}=0$ és a többi függvény empirikus meghatározására kellő elvi alapot nyerünk.

Két test fizikai egyensúlyát vizsgálva, egyszerűség kedvéért jelöljük az egyik test (I) állapothatározóit u, v, w, \dots , a másikat (II) $\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}, \dots$ -al. Ekkor a két test adatai közt fennálló bizonyos fizikai egyensúlyt kifejező reláció a következő alakba írható:

$$F(u, v, w, \dots; \bar{u}, \bar{v}, \bar{w}, \dots) = 0. \quad (2)$$

0.4. Axióma:¹ *Ha az (I) test egy $P_1(u_1, v_1, w_1, \dots)$ állapota és egy $P_2(u_2, v_2, w_2, \dots)$ állapota a (II) test $\bar{P}_1(\bar{u}_1, \bar{v}_1, \bar{w}_1, \dots)$ állapotával bizonyos fizikai egyensúlyban van, továbbá P_1 egyensúlyban van egy bizonyos \bar{P}_2 -vel, akkor P_2 és \bar{P}_2 szintén egyensúlyban vannak. Másképpen: az $F=0$ függvény olyan tulajdonságú, hogy az*

$$F(u_1, v_1, w_1, \dots; \bar{u}_1, \bar{v}_1, \bar{w}_1, \dots) = 0, \quad (3)$$

$$F(u_2, v_2, w_2, \dots; \bar{u}_1, \bar{v}_1, \bar{w}_1, \dots) = 0, \quad (4)$$

$$F(u_1, v_1, w_1, \dots; \bar{u}_2, \bar{v}_2, \bar{w}_2, \dots) = 0 \quad (5)$$

összefüggések fennállása együtt jár az

$$F(u_2, v_2, w_2, \dots; \bar{u}_2, \bar{v}_2, \bar{w}_2, \dots) = 0 \quad (6)$$

fennállásával is.

Ne értsük félre: matematikailag általában nem szükségszerű, hogy az első három egyenletből a negyedik következzen. Itt azonban, a fizikai egyensúlynak fizikai természetű következményeként, ez a különleges eset érvényesül. Tehát a 0.4. axióma azt jelenti, hogy az illető egyensúlyt csak ilyen $F=0$ függvények jellemezhetik.

Bebizonyítható, hogy amennyiben F ilyen tulajdonságú, a két test állapothatározói egymástól szétválaszthatók, azaz

$$F \equiv \gamma(u, v, w, \dots) - \bar{\gamma}(\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}, \dots) = 0.$$

Az így értelmezett

$$\gamma = \gamma(u, v, w, \dots) = \bar{\gamma}(\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}, \dots) \quad (7)$$

paramétert empirikus intenzitásparaméternek nevezzük.

¹ Ez az axióma eredetileg szintén Carathéodory-tól (Berl. Ber. 1925. 39.) származik, de ő csak az empirikus hőmérsékletre vonatkoztatta.

Bizonyítás¹:

A 0. 4. axiómában szereplő jelöléseket használva (2) így írható

$$F(P, \bar{P}) = 0. \quad (8)$$

Jelentse H_i az $\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}, \dots$ állapotér mindazon \bar{P} „pontjai“-nak összességét, melyekre rögzített P_i mellett (8) fennáll. Az axiómában szereplő feltétel (t. i., hogy $F(P_1, \bar{P}_1) = 0$, $F(P_2, \bar{P}_1) = 0$, $F(P_1, \bar{P}_2) = 0$ fennállásából $F(P_2, \bar{P}_2) = 0$ fennállása is következik) azt jelenti, hogy a H_1 és a H_2 halmazok vagy azonosak, vagy egyáltalán nincs közös pontjuk. Legyen ugyanis \bar{P}_1 közös pontja a H_1 - és a H_2 -nek (azaz $F(P_1, \bar{P}_1) = 0$, $F(P_2, \bar{P}_1) = 0$), továbbá legyen \bar{P}_2 a H_1 -nek tetszőleges pontja (azaz $F(P_1, \bar{P}_2) = 0$), akkor feltevéssünk szerint $F(P_2, \bar{P}_2) = 0$ is fennáll, azaz \bar{P}_2 a H_2 halmaznak is eleme. Tehát ha H_1, H_2 -nek van közös pontja, akkor minden pontjuk közös.

A továbbiakban értelmezzünk az $\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}, \dots$ állapotérben egy olyan $\bar{\gamma}(\bar{P})$ függvényt, amely egy tetszőleges H halmazon állandó. Ez az állandó érték csak P -tól függ, a függést fejezze ki $\gamma(P)$. Rögtön belátható, hogy

$$\bar{\gamma}(\bar{P}) = \gamma(P),$$

akkor és csakis akkor áll fenn, ha \bar{P} eleme H -nak, vagyis, ha $F(P, \bar{P}) = 0$. T. i. azokon a P helyeken, amelyekhez ugyanaz a H tartozik a $\gamma(P)$ értéke is ugyanaz. Ezzel állításunkat igazoltuk.

Tehát két test minden egyes fizikai egyensúlyához tartozik egy-egy intenzitásparaméter. Az illető egyensúly szükséges és elegendő feltétele az, hogy a megfelelő intenzitásparaméter értéke mindkét testre vonatkozólag egyenlő legyen.

Általában, ha N számú test egymással bizonyos fizikai egyensúlyban van, akkor fenn kell állnia a következő $\frac{1}{2} N(N-1)$ számú függvénykapcsolatnak:

$$F_{lm} = 0 \quad (l=1, 2, \dots, N-1; \quad m=2, 3, \dots, N; \quad l < m).$$

Természetesen, ha egyszerre többféle fizikai egyensúly szerepel, további $G_{lm} = 0$, stb. összefüggések is fellépnek. Kérdés, hogy egy-egy ilyen függvényrendszer egyértelmű módon jellemzi-e a testrendszer megfelelő egyensúlyát? Erre vonatkozólag a következő alaptétel ad választ.

0. 5. Axióma: A fizikai egyensúlyi vonatkozás tranzitív, azaz ha két test egy harmadikkal meghatározott fizikai egyensúlyban van, akkor egymással is ugyanolyan fizikai egyensúlyban vannak. Másképpen: minden egyes

$$F_{12} = 0, \quad F_{13} = 0; \quad G_{12} = 0, \quad G_{13} = 0; \dots \quad (9)$$

kapcsolatpár fennállása szükségképpen együttjár egy-egy harmadik

$$F_{23} = 0; \quad G_{23} = 0; \dots \quad (10)$$

kapcsolat fennállásával.

Itt szintén kiemeljük: matematikailag általában nem szükséges, hogy az első két egyenletből a harmadik következzen. Itt azonban, a fizikai egyensúlynak fizikai természetű következményeként, ez a különleges eset teljesül.

¹ A tétel bizonyítása a termodinamikai irodalomban sehol nem szerepel. Az itt közölt bizonyítás Rényi Alfréd-től származik.

A 0. 5. axióma felhasználásával bebizonyíthatjuk, hogy az $F_{lm} = 0$ függvénykapcsolatok rendszere egyenértékű a

$$\gamma_1(1) = \gamma_2(2) = \dots \gamma_j(j) = \dots \gamma_N(N) = \gamma \quad (11)$$

kapcsolatok rendszerével. $\gamma_1(1)$ az 1-es test intenzitásparaméterét jelenti, mint az 1-es test állapothatározóinak függvényét, stb. (Természetesen a (11)-beli egyenlőségek nem jelentik a $\gamma_1, \gamma_2, \dots$ függvények azonosságát is.) Ahányféle fizikai egyensúly szerepel, annyiféle intenzitásparamétert kapunk, melyek mind-egyikére a (11)-beli egyenlőségek érvényesek.

A (11) bizonyítását $N=3$ -ra vonatkozólag végezzük el¹:

Bizonyítás: Hogy meggondolásainkat könnyebben áttekinthetővé tegyük, vezessük be a következő jelölést:

Az $F_{12}(1, 2) = 0$, $F_{12}(1, 3) = 0$ és $F_{23}(2, 3) = 0$ összefüggések közül kettőnek a fennállását jelöljük röviden (1, 2, 3)-mal, ahol 1, 2 és 3 a három különböző test állapothatározóinak az összességét jelenti. Az egyes testek különböző állapotainak a megjelölésére vezessünk be indexeket; pl.: $1_1, 1_2, 2_1, 2_2, 3_1, 3_2$.

Állításunk igazolásához két segédtétele van szükségünk:

1. *Segéd-tétel.* Ha $(1_1, 2_1, 3_1)$ és $(1_1, 2_2, 3_2)$ egyidejűleg teljesül, akkor fennáll $(1_1, 2_1, 3_2)$ és $(1_1, 2_2, 3_1)$ is.

Ugyanis $(1_1, 2_1, 3_1)$ azt jelenti, hogy pl. $F_{12}(1_1, 2_1) = 0$ teljesül. Továbbá $(1_1, 2_2, 3_2)$ azt jelenti, hogy pl. $F_{13}(1_1, 3_2) = 0$ fennáll. E kettőből azonban a 0. 5. axióma és $(1_1, 2_1, 3_2)$ definíciója alapján azonnal következik állításunk első fele. Tekintettel arra, hogy segéd-tételünk premisszájában a 2 és 3 testek szerepe szimmetrikus, hasonló okoskodással bizonyítható az állítás második fele is. Ezzel a segéd-tételt bebizonyítottuk.

2. *Segéd-tétel.* Ha $(1_1, 2_1, 3_1)$, $(1_2, 2_1, 3_1)$ és $(1_1, 2_2, 3_2)$ egyidejűleg fennáll, akkor teljesül $(1_2, 2_2, 3_2)$ is.

Feltételünk értelmében $(1_1, 2_1, 3_1)$ és $(1_2, 2_2, 3_2)$ egyidejűleg teljesül. Ekkor azonban az 1. segéd-tétel értelmében $(1_1, 2_1, 3_2)$ és $(1_1, 2_2, 3_1)$ is fennáll. Emellett azonban feltételünk szerint $(1_2, 2_1, 3_1)$ is érvényben van, tehát egyidejűleg teljesül pl. $(1_2, 2_1, 3_1)$ és $(1_1, 2_1, 3_2)$. Az első definíciója és a 0. 5. axióma szerint ez azt jelenti pl., hogy $F_{12}(1_2, 2_1) = 0$ fennáll. A második következtetésben szükségképpen $F_{23}(2_1, 3_2) = 0$ is teljesül. E két összefüggés azonban azt jelenti, hogy $(1_2, 2_1, 3_2)$ is teljesül. Hasonlóképpen igazolható, hogy $(1_2, 2_1, 3_1)$ és $(1_2, 2_2, 3_1)$ teljesüléséből következik, hogy $(1_2, 2_2, 3_1)$ is érvényben van. Így tehát arra az eredményre jutottunk, hogy feltételünk azt jelenti, hogy $(1_2, 2_1, 3_1)$ és $(1_2, 2_2, 3_1)$ egyidejűleg teljesül; ebből azonban kifejezéseink definíciója és az axióma alapján közvetlenül adódik $(1_2, 2_2, 3_2)$ teljesülése is, amivel segéd-tételünket igazoltuk.

Segéd-teteleink arra az eredményre vezetnek, hogy meghatározott 1_1 és 1_2 -höz tartozó és az $(1_1, 2, 3)$ illetve $(1_2, 2, 3)$ -al értelmezett $(2, 3)_1$ illetve $(2, 3)_2$ állapot-halmazoknak vagy minden eleme közös, vagy egyik sem. Legyen ugyanis $(2_1, 3_1)_1$ és $(2_1, 3_1)_2$ közös elem, azaz álljon $(1_1, 2_1, 3_1)$ és $(1_2, 2_1, 3_1)$, továbbá legyen $(2_2, 3_2)$ az 1_1 -hez tartozó halmaznak eleme, azaz álljon $(1_1, 2_2, 3_2)$, akkor a második segéd-tétel szerint $(1_2, 2_2, 3_2)$, tehát $(2_2, 3_2)$ az 1_2 -höz tartozó halmaznak is eleme. (Ez világosan mutatja, hogy itt a 2. segéd-tétel ugyanazt a szerepet játssza, mint $N=2$ esetben a 0. 4. axióma.)

Ez utóbbi eredményünket felhasználva értelmezzük a következő függvényeket:

A $\gamma_1(1)$ függvény legyen eleget a $\gamma_1(1_1) = \gamma_1(1_2)$ függvényegyenleteknek, ha az 1_1 -hez és az 1_2 -höz tartozó $(2, 3)$ halmazok azonosak. Hasonlóképpen legyen $\gamma_2(2) = \gamma_1(1)$, ha van olyan 3-es állapot, hogy $(1, 2, 3)_1$ és $\gamma_3(3) = \gamma_1(1)$, ha van olyan 2-es állapot, hogy $(1, 2, 3)$ teljesül. Az így értelmezett függvényről rögtön belátható, hogy

$$\gamma_1(1) = \gamma_2(2) = \gamma_3(3) = \gamma \quad (12)$$

akkor és csakis akkor, ha $(1, 2, 3)$ fennáll. Ugyanis, ha $(1_1, 2, 3)_1$ és $(1_2, 2, 3)_2$ fennáll, akkor $(1_1, 2, 3)$ is teljesül, de az utóbbi két állítás azt jelenti, hogy $\gamma_1(1_1) = \gamma_1(1_2)$. Végül

¹ A termodinamikai irodalomban (egyetlen esettől eltekintve) ennek a tételnek sem szerepel sehol a bizonyítása. Egyedül Leontovics (l. a 14. oldal. 6. lábjegyzetét) könyvében (25–28 old.) találunk bizonyítást, de igen erős és fölösleges megszorítások felhasználásával. Az itt közölt bizonyítás Hajós György-től származik.

a γ -k definíciójának felhasználásával könnyen igazolható, hogy (1, 2, 3) érvényessége esetén (12) fennáll.

Okoskodásunk meg is fordítható. Minthogy (1, 2, 3_i) és (1, 2_i, 3) egyidejű teljesüléséből az (1, 2, 3) is következik, a (12) egyenlőségekből levezethető az az állításunk, hogy (1, 2, 3) is teljesül.

Teljes indukcióval $N=3$ -ból kiindulva (11)-et tetszőleges N -re bebizonyíthatjuk.

Látjuk, hogy bizonyos fizikai egyensúly esetén γ valamennyi testre vonatkozólag azonos értékű paraméter. Egyébként a γ -nak akármilyen értéket tulajdoníthatunk, csak az a lényeges, hogy a tetszőleges érték minden γ_j -re nézve ugyanaz legyen. Ez abból következik, hogy ez a fenti értelmezésben a $\gamma_j = \gamma$ ($j=1, 2, \dots, N$) egyenlőségek a γ -knak bármely $\Gamma(\gamma)$ függvényére is teljesülnek:

$$\Gamma(\gamma_j) = \Gamma(\gamma), \quad (j=1, 2, \dots, N).$$

Az előbbiekből következik az is, hogy annyi független γ paraméter létezik, ahányféle fizikai egyensúly van. Mivel γ -t az állapototározók teljes rendszere egyértelműen meghatározza, az empirikus intenzitásparaméterek mindegyike állapototározó. Az empirikus jelző arra utal, hogy a

$$\gamma_j = \gamma_j(p_j, v_j, c_j^1, c_j^2, \dots)$$

függvényt minden egyes testre vonatkozólag empirikusan kell meghatározni.

A γ függvény empirikus meghatározásához válasszunk két tetszőszerinti testet, amelyek egymással fizikai egyensúlyban vannak. Legyen először mindkét test egy-komponensű, amikor bizonyos fizikai egyensúly esetén

$$\gamma_1(p_1, v_1) = \gamma_2(p_2, v_2) = \gamma.$$

Változtassuk meg az 1-es test állapotát úgy, hogy γ ne változzék. A γ változatlanságát azáltal biztosítjuk, hogy a 2-es test állapotát rögzítve tartjuk és az 1-en csak olyan változtatást végzünk, amely a fizikai egyensúlyt nem bontja meg. A test ilyen módon elérhető állapotai az állapotter (ami most egy p, v sík)

$$\gamma_1(p_1, v_1) = \text{állandó}$$

görbén fekszenek. Nyilvánvaló, hogy a görbén fekvő állapotok empirikus kikeresése egyúttal a görbe empirikus meghatározását is jelenti. Ha olyan állapotból indulunk ki, amely az előbbiek közt nem szerepel, akkor γ_1 -nek az előbbiétől eltérő állandó értéket kell tulajdonítanunk. Ha tovább folytatjuk az eljárást, a $\gamma_1 = \text{állandó}$ görbék egy-paraméteres seregét kapjuk, ahol a paraméter épp az empirikus intenzitásparaméter.

Több-komponensű testre vonatkoztatva elvben hasonló a helyzet, csak a $K+1$ dimenziós állapotterben nem görbéket, hanem K dimenziós „felületeket” kapunk.

Az intenzitásparaméter skáláját azonban ezzel még nem határoztuk meg. A skála értelmezéséhez nemcsak az egyenlő skála-értékek jellemzése, hanem k kisebb és nagyobb vonatkozások jellemzése is fontos. Az eddigiek alapján a kisebb és nagyobb vonatkozások is értelmezhetők. Bizonyos $F=0$ kapcsolatból kiindulva, bizonyos $\gamma_1 = \gamma_2 = \dots = \text{állandó}$ egyenletek által jellemzett egy-paraméteres felület-sereghez jutunk. A felületek lineárisan¹ rendezett sokaságot

¹ A lineáris rendezettség biztosítja azt, hogy mindig található olyan állapototározó, amelyik, a többi állapototározó rögzített értéke mellett, egy-egy intenzitásparaméterrel együtt monoton csökken, ill. növekszik. Így pl., ha egy rendszer hőmérséklete növekszik és a többi független állapototározó állandó, akkor a rendszer belső energiája is nő.

alkotnak. Megállapítva bizonyos haladási irányt, bármely két felületről eldönthetjük, melyik következik előbb és melyik utóbb. Ha az előbb következő felülethez kisebb, az utóbb következőhöz nagyobb értéket rendelünk, eldöntöttük, hogy két test intenzitásparamétereinek egy-egy értékére mikor áll a

$$\gamma_1 < \gamma_2, \quad \gamma_1 = \gamma_2, \quad \gamma_1 > \gamma_2$$

relációk valamelyike. Ettől eltekintve γ értéke tetszőleges lehet, mivel γ helyett bármely olyan $\Gamma = \Gamma(\gamma)$ függvényét is vehetjük, amelyekre vonatkozólag teljesülnek az eredeti rendezési relációk, azaz

$$\Gamma(\gamma_1) < \Gamma(\gamma_2), \quad \text{ha } \gamma_1 < \gamma_2$$

$$\Gamma(\gamma_1) = \Gamma(\gamma_2), \quad \text{ha } \gamma_1 = \gamma_2$$

$$\Gamma(\gamma_1) > \Gamma(\gamma_2), \quad \text{ha } \gamma_1 > \gamma_2.$$

Egyébként az eddigiek alapján sem a skálabeosztás, sem a nullapont, sem a mértékegység nem szabható meg egyértelműen, ezeket önkényesen kell rögzíteni.

Az intenzitásparaméterek bevezetésével olyan állapototározókat ismertünk meg, amelyek a többi függvényei. Így a rendelkezésre álló állapototározók nem mind függetlenek egymástól. Az állapototározók közt fennálló minden-nemű függvénykapcsolatot állapotegyenletnek nevezünk. Azok a kémiaiilag egyenértékű testek, amelyek megfelelő állapotegyenletei azonos szerkezetűek, per definitionem termodinamikailag egyenértékűek.

9. Különleges fizikai egyensúlyok. Fázisszabály

Említettük már, hogy intenzitásparaméter annyi van, ahányféle fizikai kölcsönhatás lehetséges. Alábbiakban ezeknek különböző fajtáival fogunk megismerkedni.

Ha két vagy több eredetileg egyensúlyban lévő test adiabatikus fal közbeiktatásával kapcsolódik egymáshoz, a rendszerbeli testek közt csakis mechanikai kölcsönhatás lehetséges. Az előbbiek szerint ekkor az egyensúly megmaradásának szükséges és elegendő feltétele az, hogy a mechanikai kölcsönhatáshoz tartozó intenzitásparaméter minden testre vonatkozólag azonos értékű legyen. Mi a fizikai jelentése ezen intenzitásparaméternek? Ezt már a mechanikából tudjuk: ilyenkor γ a nyomással azonos:

$$\gamma = p.$$

Adiabatikus fallal elválasztott testek rendszere csak úgy lehet egyensúlyban, ha minden test nyomása ugyanolyan értékű:

$$p_1 = p_2 = \dots = p_j = \dots = p_N = p.$$

Tegyük fel, hogy egy ilyen rendszerben anizotróp test is van. Ekkor a kristály úgy deformálódik (olyan alakot vesz fel, stb.), hogy a felületre merőleges nyomás mindenütt azonos értékű. Tehát amíg a kristály állapota közelebből nem érdekel bennünket, hanem csak az egyensúlyban való szerepével törődünk, addig anizotróp volta elhanyagolható.

A mechanikai kölcsönhatás esetén fennálló $F_{lm} = 0$ függvényekre vonatkozóan a következőket kell megjegyeznünk. Amennyiben a testek állapotainak jellemzésére a nyomást is felhasználtuk, úgy $F_{lm} \equiv 0$, vagyis ilyen függvény-

kapcsolatok nem existálnak. Ez nem ellentmondás, mert a nyomásnak az állapot leírásában való szerepeltetése már eldönti azt, hogy egyensúlyban lesz-e a rendszer, vagy sem.

A 8. pontban általánosságban tárgyaltuk az intenzitásparaméterek skáláinak empirikus meghatározási módját. A nyomás skálájának meghatározására azonban nincs szükségünk, mivel ez már a mechanikából ismeretes. Teljesség kedvéért mégis hasznos lesz, ha néhány fontos dolgot ezzel kapcsolatban is megemlítünk. Feltéve, hogy az állapot egyértelmű jellemzésére használt állapothatározók teljes rendszere nem tartalmazza a nyomást, két test mechanikai egyensúlyának feltétele

$$p(u, v, w, \dots) = p(\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}, \dots),$$

ahol u, v, w, \dots az egyik, és $\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}, \dots$ a másik test állapothatározóinak valamilyen teljes rendszere. (A $p = \text{állandó}$ -val jellemzett felületeket *izobár felületeknek* nevezzük.) Ugyancsak a 8. pontból tudjuk, hogy a skáláknak ilyen alapon való meghatározása végtelen sok lehetőséget enged meg, melyek közül egyet önkényesen választunk ki. E tetszőleges skálák közt szerepel a mechanikából már ismert skála, mely mechanikai törvények alapján egyértelműen meghatározott. Ez az *abszolút skála*. A mechanikai értelmezés a nyomás nullapontját is rögzíti. Kitéüntetett mértékegysége ellenben sem ennek, sem más klasszikus fizikai mennyiségnek nincs.

A szilárd diatermikus fal közbeiktatása által előálló kapcsolatot termikus kapcsolásnak nevezzük. Az értelmezés szerint a termikusan kapcsolt testek közt csakis hőhatás lehetséges. A hőhatás lehetsége esetén fennálló egyensúlyt *termikus egyensúlynak* nevezzük. A termikus egyensúlyhoz tartozó empirikus intenzitásparaméter neve: *empirikus hőmérséklet*, jele: ϑ .

Tehát a termikusan kapcsolt testek rendszere csakis akkor lehet egyensúlyban, ha minden test empirikus hőmérséklete egyenlő értékű,

$$\vartheta_1 = \vartheta_2 = \dots = \vartheta_j(p_j, v_j, c_j^1, c_j^2, \dots) = \dots = \vartheta_N = \vartheta.$$

A $\vartheta_j = \text{állandó}$ -val jellemzett felületet (kétdimenzióban görbét) *izotermának* nevezzük. Ha a diatermikus fal nem szilárd, akkor a testek közt kétféle hatás áll fenn, így kétféle intenzitásparaméternek kell egyeznie.

Diatermikus (nem-szilárd) fallal elválasztott testek rendszerére vonatkozóan az egyensúly szükséges és elegendő feltétele, hogy minden test nyomása és minden test empirikus hőmérséklete ugyanolyan értékű legyen, azaz

$$p_j = p; \vartheta_j = \vartheta, \quad (j = 1, 2, \dots, N).$$

Az izotermák empirikus kikeresése alapján előállíthatjuk az empirikus hőmérséklet skáláját is. Mivel a hőmérséklet speciálisan hőelméleti fogalom, a fizika más ágában szereplő törvényszerűségek felhasználásával a végtelen sok lehetséges skála közül egyet sem tudunk kitéüntetni. (A nyomás abszolút skáláját mechanikai törvények rögzítik.) További termodinamikai ismeretek hiányában egyelőre egy tetszőszerinti testet választunk ki hőmérsékletmérő eszközként és izotermáit egy önkényesen választott, rendezett folytonos számosság elemeivel jelöljük. A hőmérséklet mérése mármost úgy történik, hogy a „hőmérőt” olyan állapotba hozzuk, amelyben az ismeretlen hőmérsékletű testtel termikus egyensúlyban van: az egyensúly termikus lévén, a két test hőmérséklete egyenlő. Mivel egy fizikai fogalom kvantitatív értelmezése mérés-

módjának megadásából áll, az empirikus hőmérsékletet ekként teljesen értelmeztük.

Az eddig megvizsgált fizikai egyensúlyok arra az esetre vonatkoznak, amidőn a testek közt csak energiaátadás lehetséges. Ha két vagy több test félig áteresztő fal közbeiktatásával, vagy közvetlen érintkezés által alkot közös rendszert, egyik testből a másikba anyag is áthatolhat. Az ilyen áthatolás lehetsége esetén fennálló egyensúly szintén fizikai egyensúly, így erre is érvényesek az előbb megismert általános törvényszerűségek. A kémiai átalakulás lehetőségét egyelőre kizárjuk.

Vizsgáljuk meg először azt az esetet, amidőn a N számú testből és K számú komponensből álló rendszerben a testek közvetlenül érintkeznek egymással (félig áteresztő fal nem szerepel.) Az egyensúly fennmaradásához ilyenkor is szükséges a nyomások és a hőmérsékletek egyenlősége

$$p_j = p, \vartheta_j = \vartheta, \quad (j = 1, 2, \dots, N),$$

de nem elegendő, mert bármelyik testből bármelyik komponens tömegének bizonyos része átmehet egy másik testbe. Hogy ez ne történhessék meg (azaz egyensúly álljon fenn), minden egyes test-pár állapothatározói közt annyi függvénykapcsolatnak kell léteznie, ahány komponensű a rendszer.

$$F_{lm}^{(i)} = 0 \quad (l = 1, 2, \dots, N-1; m = 2, 3, \dots, N; l < m; i = 1, 2, \dots, K).$$

Ez összesen $K \frac{1}{2} N(N-1)$ összefüggés. Az egyensúlynak ezt az esetét *fázis-egyensúlynak* nevezzük. A fázisegyensúly fennállását minden egyes komponensre külön-külön kell biztosítani, ezért szerepel az egyféle egyensúly esetén fennálló relációk számának a K -szorososa. A megfelelő intenzitásparaméterek skálái itt is ugyanúgy határozhatók meg, mint a többi fizikai egyensúly esetében. A j -edik test i -edik komponensére vonatkozó intenzitásparamétert jelöljük φ_j^i -vel, akkor az előbbi pontban mondottak szerint az egyensúly feltétele az, hogy

$$\varphi_1^i = \varphi_2^i = \dots = \varphi_N^i \quad (i = 1, 2, \dots, K)$$

legyen. Ezen összefüggések száma $K(N-1)$. A φ_j^i intenzitásparamétereket *kémiai potenciálok*-nak nevezzük. (T. i. ezeknek a kémiai egyensúly feltételében is fontos szerepük van.) A

$$\sum_{i=1}^K \varphi_j^i = \varphi_j$$

összeg a j -edik test kémiai potenciálja. Az előbbi egyenlőségekből következik, hogy fázisegyensúly esetén ezek is egyenlők egymással,

$$\varphi_1 = \varphi_2 = \dots = \varphi_N.$$

Persze éppen ezért ezek a kapcsolatok már nem jelentenek az előbbiektől független újabb megszorításokat. Félig áteresztő fal közvetítésével történő kapcsolásnál előbbi megállapításaink módosulnak. Ilyenkor ugyanis azoknak a komponenseknek potenciáljai, amelyek a falon nem hatolhatnak keresztül, egyensúly esetén is különböző értékűek lehetnek. Tehát ha az i -edik komponens nem hatolhat át, akkor $\varphi_1^i, \varphi_2^i, \dots, \varphi_N^i$, egymástól függetlenek.

A fizikai egyensúlyra vonatkozó megállapítások csak akkor érvényesek, ha a rendszeren belül kémiai változás lehetősége nem áll fenn. Kémiai változás akkor nem léphet fel, ha előzőleg a kémiai egyensúly már kialakult. A kémiai egyensúly kialakulása közben vagy új komponensek keletkeznek, vagy bizonyosak átalakulnak más komponensekké. Ez azt jelenti, hogy a kémiai egyensúly kialakulása után a komponensek eredeti száma megváltozhatnak és így koncentrációik közt bizonyos összefüggések állanak fenn. A továbbiakban csak a *független komponenseket* fogjuk figyelembe venni és ezek számát jelöljük K -val, amikor a független koncentráció adatok száma $K-1$.

Végül a *fázis* és a *szabadsági fok* fogalmával kell megismerkednünk. Gyakran előfordul, hogy a rendszeren belül több olyan test van, amelyek egymással *termodinamikailag egyenértékűek*. Az egyenértékűség azt jelenti, hogy ezek a testek ugyanazon koncentrációkkal és ugyanolyan állapotegyenletekkel rendelkeznek. Azt is tudjuk, hogy egy test állapotának jellemzésére $K+1$ adat szükséges. Az egyenértékűség folytán viszont a $K+1$ adatból $K-1$ számú megfelelő koncentráció azonos, amihez mechanikai és termikus egyensúly esetén újabb két-két adat azonossága járul. Így a termodinamikailag egyenértékű testek megfelelő állapotváltozói már diatermikus elválasztás esetén is azonos értékűek, ebből következik, hogy az ilyen testek megfelelő kémiai potenciáljai is — a diatermikus fal jelenlététől függetlenül — azonosak. Ez a körülmény teszi indokoltá, hogy a termodinamikailag egyenértékű testek rendszerét egyetlen *fázisnak* tekintjük. Bizonyos fázis állapotának egyértelmű jellemzésére, függetlenül az öt alkotó testek számától, ugyancsak $K+1$ adat elegendő. A továbbiakban egy termodinamikai rendszer fázisainak számát fogjuk N -el jelölni. A rendszer független állapotváltozóinak számát f -el jelöljük és a rendszer *szabadsági fokának* nevezzük. A független komponensek száma K , a fázisok száma N , valamint a szabadsági fok f között egyszerű összefüggés áll fenn. Az összefüggést *Gibbs-féle fázisszabálynak* nevezzük. A fent elmondottak alapján igen egyszerűen nyerjük a fázisszabályt:

Az N számú fázisból és K számú független komponensből álló rendszer állapotát $N(K+1)$ számú adat egyértelműen jellemzi. Azonban fázisegyensúly esetén ezek az adatok nem függetlenek egymástól. A nyomások, hőmérsékletek és megfelelő kémiai potenciálok egyenlősége:

$$\begin{aligned} p_j &= p_N, & (j = 1, 2, \dots, N-1), \\ \vartheta_j &= \vartheta_N, & (j = 1, 2, \dots, N-1), \\ \varphi_j^i &= \varphi_N^i, & (j = 1, 2, \dots, N-1; i = 1, 2, \dots, K) \end{aligned}$$

összesen $N-1 + N-1 + K(N-1) = (K+2)(N-1)$ összefüggést szolgáltat. A független állapotváltozók számát úgy kapjuk, ha $N(K+1)$ -ből levonjuk ezen összefüggések számát:

$$\begin{aligned} f &= N(K+1) - (K+2)(N-1) = -N + 2 + K, \\ f + N &= K + 2. \end{aligned}$$

Ez a *Gibbs-féle fázisszabály*¹, amelyik szerint a szabadsági fok és a fázisok számának összege egyenlő a független komponensek száma $+2$ -vel.

¹ A fázisszabály a szokásos tárgyalásmód szerint jóval később szokott előkerülni. Ez az elodázás logikai szempontból teljesen indokolatlan.

Ha az említett fizikai egyensúlyokon kívül még másfajta fizikai egyensúlyok is szerepelnek, akkor az egyes fázisok (testek) állapotát ezen fizikai tulajdonságok szempontjából is jellemezni kell. Így, ha r -féle másfajta fizikai egyensúly figyelembe vétele szükséges, minden egyes fázis állapotváltozóinak a száma $K+1$ -ről $K+r+1$ -re nő. Természetesen ugyanekkor további r -féle intenzitásparaméter bevezetése válik szükségessé. Ebben az általánosabb esetben a fázisszabályt a következőképpen nyerjük: Az N fázisú rendszer összes állapotjellemzőinek száma $N(K+r+1)$. A megfelelő intenzitásparaméterek egyenlőségéből származó összefüggések száma $(K+r+2)(N-1)$. Így a rendszer szabadsági foka:

$$\begin{aligned} f &= (K+r+1)N - (K+r+2)(N-1) = -N + K + r + 2, \\ f + N &= K + r + 2. \end{aligned}$$

Végül még egy fontos dolgot kell megemlítenünk a fázisszabállyal kapcsolatban. A rendszerben szereplő kristály- és folyadék-fázis sokszor eleve úgy viselkedik, mintha félig áteresztő fallal lenne körülvéve. Ez a jelenség a kémiai potenciálra nézve ugyanolyan, mint a hőmérsékletre nézve az *elfajulás*, (l. a 11. pontbeli d) példát). Ezért van az, hogy ezekben a fázisokban rendszerint nem szerepel minden komponensre, illetve, hogy telítődni képesek. Gázoknál ez a körülmény sohasem áll fenn, ezért egy rendszeren belül csak egy gáz-fázis lehetséges.

10. Kémiai egyensúly

A fizikai egyensúlyok alapproblémáját a következő módon fogalmaztuk meg: bizonyos, egymástól teljesen elválasztott, egyensúlyban lévő testeket fizikai kölcsönhatásba hozva, milyen feltételek mellett marad a keletkező rendszer egyensúlyban? Láttuk, hogy egyensúly minden testrendszer esetében lehetséges akkor, ha a megfelelő intenzitásparaméterek azonos értékűek. Az illető paraméterek értéktartománya független lévén a testek fizikai és kémiai természetétől, bizonyos fajta paraméter minden testre vonatkozólag felvehet minden olyan értéket, amelyet legalább egy testre vonatkozólag felvehet. A kémiai egyensúly esetében hasonló problémát vethetünk fel: bizonyos, eredetileg egyensúlyban lévő komponenseket összekeverve, milyen feltételek mellett marad a keletkező többkomponensű rendszer kémiai egyensúlyban? (Feltéve, hogy a fizikai egyensúlyok feltételei teljesülnek.) A tapasztalat azt mutatja, hogy egyensúly általában csak az eredeti komponensek által meghatározott, más komponensek jelenlétében lehetséges és így vannak olyan komponensek, amelyek keveréke semmiképpen nem lehet egyensúlyban. Ennek a megállapításnak elvi helyességét egyáltalán nem dönti meg az a körülmény, hogy a keverés után az egyensúly vagy csak kevéssé, vagy egyáltalán nem bomlik meg. Ugyanis: az első esetben, ha igen kis koncentrációban is, mégis keletkeznek újabb komponensek, amelyekkel együtt az egyensúly már fennállhat; a második esetben pedig az egyensúly mindig labilis, amelyik a legkisebb behatásra felborulhat. A fizikai és kémiai egyensúly között ez a lényeges különbség és ez az oka annak, hogy az egyes kémiai anyagokhoz nem tartoznak olyan intenzitásparaméterek, amelyek egyenlősége kifejezhetné az illető anyagokból álló rendszer kémiai egyensúlyát. Másképpen: *a fizikai egyensúlyok az egyes testek tulajdonságaitól függenek, ezzel szemben a kémiai egyensúly csak az egész rendszer tulajdonságaként fejezhető ki.*

A mondottak értelmében a kémiai egyensúly problémája más, mint a fizikai egyensúlyé. Az A_1, A_2, \dots, A_r kémiai anyagok kölcsönhatásokor újabb A_{r+1}, \dots, A_{r+q} komponensek keletkeznek. A reakció kémiai egyenlete

$$\sum_{i=1}^r \nu_i A_i \rightleftharpoons \sum_{i=r+1}^{r+q} \nu_i A_i,$$

ahol ν_i -k a *stöchiometriai arányszámok*. (Pl. a $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$ reakciónál $r=2, q=1, \nu_1=2, \nu_2=1, \nu_3=2$). A reakció eredményeként keletkező ($A_1, A_2, \dots, A_r, A_{r+1}, \dots, A_{r+q}$ komponensekből álló egy vagy több fázisú) rendszer akkor van kémiai egyensúlyban, ha sem

$$\sum_{i=1}^r \nu_i A_i \rightarrow \sum_{i=r+1}^{r+q} \nu_i A_i,$$

sem pedig

$$\sum_{i=1}^r \nu_i A_i \leftarrow \sum_{i=r+1}^{r+q} \nu_i A_i$$

irányú átalakulás nem jön létre. Tehát a kémiai egyensúly az A_i ($i=1, 2, \dots, r$) anyagok együttesének egyensúlya az A_i ($i=r+1, \dots, r+q$) anyagok együttesével. Kérdés: milyen törvények jellemzik a beálló kémiai egyensúlyt és miféle újabb termodinamikai függvények bevezetése szükséges a törvények lehető egyszerű megfogalmazásához? A feltett kérdésekre részletes választ csak a termodinamikai folyamatok pontos ismerete alapján várhatunk, egyelőre meg kell elégednünk néhány általános megjegyzéssel. A tömeg megmaradásának elve szerint

$$\sum_{i=1}^r \delta m^i = \sum_{i=r+1}^{r+q} \delta m^i,$$

a *stöchiometriai arányszámok* értelmezéséből folyólag a reakció lefolyásakor a molekulaszámoknak az arányszámok szerint súlyozott összege szintén nem változik:

$$\sum_{i=1}^r M^i \nu_i = \sum_{i=r+1}^{r+q} M^i \nu_i. \quad (1)$$

A második egyenlet tetszőszerinti $d\xi$ -szeresét az elsőből kivonva,

$$\sum_{i=1}^r (\epsilon m^i - M^i \nu_i d\xi) = \sum_{i=r+1}^{r+q} (\delta m^i - M^i \nu_i d\xi).$$

Figyelembe véve, hogy a molszám

$$n^i = \frac{m^i}{M^i}, \quad \delta m^i = M^i \delta n^i,$$

utóbbi egyenletünk így alakul:

$$\sum_{i=1}^r M^i (\delta n^i - \nu_i d\xi) = \sum_{i=r+1}^{r+q} M^i (\delta n^i - \nu_i d\xi).$$

Ennek az összefüggésnek minden δn^i érték mellett érvényesülnie kell, ami

csak úgy lehetséges, ha

$$\delta n^i = \nu_i d\xi, \quad (i=1, 2, \dots, r, r+1, \dots, r+q),$$

azaz

$$\frac{\delta n^1}{\nu_1} = \frac{\delta n^2}{\nu_2} = \dots = d\xi. \quad (2)$$

A kémiai egyensúlynak ezt a tulajdonságát a későbbiekben felhasználjuk. Megjegyzendő, hogy előbbi megállapításaink több-fázisú rendszer esetében minden fázisra külön-külön érvényesek. ξ -t *De Donder*¹ szerint a „*reakció haladása fokának*“ nevezzük. A kémiai reakció lefolyásának vizsgálatánál ennek a fogalomnak fontos szerepe van.

Valamennyi kémiai egyensúlyra vonatkozólag érvényes az alábbi összefüggés:

$$\sum_{i=1}^r \nu_i \varphi_j^i = \sum_{i=r+1}^{r+q} \nu_i \varphi_j^i. \quad (3)$$

Az egyenlet valamennyi fázis esetében azonos, mivel fázisegyensúlynál

$$\varphi_1^i = \varphi_2^i = \dots = \varphi_N^i, \quad (i=1, 2, \dots, K).$$

Később az egyenletet a termodinamikai folyamatok törvényeiből deduktíve is igazoljuk.

Végül megemlékezünk a kémiai egyensúllyal kapcsolatos termodinamikai függvényekről. Az egyensúlyban szereplő minden egyes komponenshez tartozik egy-egy hipotetikus határozó adat, amit *aktivitásnak* nevezünk. Az A_i komponens aktivitása a_i , az illető fázis állapothatározóinak függvénye. Per definitionem:

$$f(a_1, a_2, \dots) = K(p, \vartheta),$$

minden egyes fázisra vonatkozólag. Az a_i -k létezése azért hipotetikus, mert az f és a K létezése általánosan nem igazolható. K -t egyensúlyi állandónak nevezzük, amely csak a nyomástól és a hőmérséklettől függ. A kémiai affinitás fogalmának elvi értelmezése szintén nem alaphozható egyedül az egyensúlyra vonatkozó ismeretekre. Egyelőre csak annyit mondhatunk róla, hogy kémiai egyensúly esetén az affinitásnak zérusnak kell lennie.

11. Az egyensúly stabilitása. A Le Chatelier–Braun-elv

Az elv termodinamikai eredetű, de mind formája, mind filozófiai színezete következtében alkalmasnak látszik arra is, hogy érvényét más fizikai, sőt egyéb természettudományi diszciplínákra is kiterjesszük. Egyik szokásos megfogalmazása szerint: *ha a stabilis egyensúlyban lévő rendszer egyensúlyát megzavarjuk, a rendszeren olyan változás megy végbe, amely a külső hatást csökkenti igyekszik*. Vagy másképpen: a stabilis egyensúlyban lévő rendszer igyekszik kitérni a ráható kényszer elől. Az elvet eredetileg *Le Chatelier* mondotta ki és *Braun*² módosította; innen az elnevezés. Exakt matematikai formában

¹ 1. a 12. oldal 9. lábjegyzetét.

² *H. Le Chatelier, Comptes Rendus, 99, 788, (1884); F. Braun, Zs. f. phys. Chem. 1, 269, (1887); Ann. d. Phys. 33, 337, (1888).*

P. Ehrenfest, W. Schottky, Planck, G. L. Haas—Lorentz és T. Ehrenfest—Afanassjewa¹ fogalmazta meg.

A Le Chatelier—Braun-elvnek előbbi megfogalmazása még határozatlan, mivel nem derül ki belőle egyértelműen, hogy az egyensúlynak milyen megzavarásáról van szó és milyen paraméterek változása igyekszik csökkenteni a zavaró hatást. Az intenzitásparaméter fogalmának felhasználásával a bizonytalanság kiküszöbölhető, sőt egyidejűleg az is kiderül, hogy az „elv“ nem egyéb, mint a stabilis egyensúly definíciója. Nyilvánvaló, hogy — mivel az egyensúly jellemzése az intenzitásparaméterek segítségével történik — az egyensúly stabilitásának feltételében szintén az intenzitásparamétereknek kell alapvető szerepet játszani.

Tegyük fel, hogy az egyensúlyban lévő rendszer állapotát és energiáját az x_k , ($k = 1, 2, \dots, f$), állapotváltozók egyértelműen meghatározzák. Ekkor a rendszer energiaváltozása

$$dE = \sum_{k=1}^f \frac{\partial E}{\partial x_k} dx_k = \sum_{k=1}^f y_k dx_k, \quad (1)$$

ahol

$$y_k = \frac{\partial E}{\partial x_k}. \quad (2)$$

Válasszuk az x_k állapotváltozókat úgy, hogy mindegyik y_k intenzitásparaméter legyen.² Ez mindig lehetséges, ha a rendszernek legalább annyi intenzitásparamétere van, mint amennyi a független állapotváltozók száma, vagyis amennyi a rendszer szabadsági foka. A Gibbs-féle fázisszabály szerint

$$f = K + 2 - N.$$

Az intenzitásparaméterek (hőmérséklet, nyomás, kémiai potenciálok) száma pedig

$$1 + 1 + K,$$

ami a feltevés szerint nem lehet kisebb f -nél:

$$K + 2 - N \leq 2 + K,$$

azaz

$$0 \leq N.$$

Ez a reláció viszont mindig fennál, mert $N \geq 1$. Az elvet most már pontosan megfogalmazhatjuk:

Ha a stabilis egyensúlyban lévő rendszer egyensúlyát bizonyos y_1 intenzitásparaméter külső változtatásával megzavarjuk, a hozzátartozó x_1 változásával együtt egy másik y_2 intenzitásparaméter úgy változik, hogy ezáltal x_1 változását csökkenteni igyekszik.

Ennek alapján a Le Chatelier—Braun-féle elv matematikai formáját is felírhatjuk: Változtassuk meg x_1 -et az y_1 külső megváltoztatásával, akkor az elv

¹ P. Ehrenfest, Journ. Russ. Phys. Soc. 41, 347, (1909); Zs. f. phys. Chem. 77, 227, (1911); W. Schottky: Handb. d. Thermodynamik; M. Planck: Ann. d. Phys. 19, 759, (1934); Physica 2, 1029, (1935); T. Ehrenfest—Afanassjewa—L. L. de Haas—Lorentz: Physica 2, 743, (1935). Megemlítendő, hogy Planck megállapításai helyenként tévesek, t. i. az érvényes tételeknek éppen az ellenkezőjét állítják. A tévedések oka az, hogy az intenzitásparaméter fogalmát nem látta tisztán.

² Az x_k -knak ilyen módon való megválaszthatósága egyáltalán nem természetes. A bizonyítás igen komplikált, ezért itt mellőzzük. Később a (36, 15) képletből ennek a bizonyítása automatikusan kiadódik.

szerint y_2 -nek úgy kell változnia, hogy x_1 változását csökkentse. Tehát, ha az y_2 változását az x_2 kellő változtatásával megakadályozzuk, az x_1 változása nagyobb lesz, mint az x_2 paraméter változatlansága esetén. Figyelembe véve, hogy az x_k változók közül akárhány helyettesíthető a megfelelő számú y_k -val és viszont:

$$dx_1 = \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1} \right)_{y_2} dy_1 + \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_2} \right)_{y_1} dy_2,$$

$$dx_1 = \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1} \right)_{x_2} dy_1 + \left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2} \right)_{y_1} dx_2,$$

ahonnan állandó y_2 , illetve x_2 esetén az x_1 megváltozása:

$$(dx_1)_{y_2} = \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1} \right)_{y_2} dy_1 \quad \text{és} \quad (dx_1)_{x_2} = \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1} \right)_{x_2} dy_1.$$

Így az előbb mondottak szerint

$$|(dx_1)_{y_2}| > |(dx_1)_{x_2}|,$$

azaz

$$\left| \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1} \right)_{y_2} \right| > \left| \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1} \right)_{x_2} \right|, \quad (3)$$

ami ilyen formában is írható:

$$\left| \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1} \right)_{x_2} \right| > \left| \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1} \right)_{y_2} \right|. \quad (4)$$

(3) és (4) a Le Chatelier—Braun-féle elvnek matematikai megfogalmazása, illetőleg az egyensúly stabilitásának feltétele.

Bebizonyítjuk, hogy minden olyan rendszer stabilis egyensúlyban van, amelyeknek energiája együtt nő, illetve együtt csökken a megfelelő intenzitásparaméter abszolút értékével. Ez a körülmény az intenzitásparaméterek kiegyenlítődési tendenciájával kapcsolatos, melyről a II. főtétel kapcsán lesz szó.

Először egy segédtelet bizonyítunk be, amely pusztán formális vonatkozású:

Segédtelet. Ha a rendszer energiája úgy változik, hogy közben x_2, x_3, \dots, x_f változatlan, akkor

$$dE = y_1 dx_1 = \frac{\partial E}{\partial y_1} dy_1. \quad (5)$$

Természetesen y_1 és x_1 tetszőleges lehet. Az összefüggés a feltételek alapján triviális, mert ilyenkor, $x_1 = x_1(y_1)$.

A feltevés szerint az intenzitásparaméter abszolút értékének csökkenésével, illetve növekedésével a rendszer energiája is csökken, illetve növekszik, azaz

$$\text{ha } |y_k + dy_k| > |y_k|, \text{ akkor } dE > 0$$

$$\text{és ha } |y_k + dy_k| < |y_k|, \text{ akkor } dE < 0.$$

E szerint

$$\text{ha } 0 < dE = y_k dx_k, \text{ akkor } \operatorname{sgn} y_k = \operatorname{sgn} dy_k = \operatorname{sgn} dx_k$$

$$\text{és ha } 0 > dE = y_k dx_k, \text{ akkor } -\operatorname{sgn} y_k = \operatorname{sgn} dy_k = \operatorname{sgn} dx_k.$$

Látjuk, hogy mindkét esetben

$$\frac{\partial y_k}{\partial x_k} = \frac{\partial^2 E}{\partial x_k^2} > 0. \quad (6)$$

(Megjegyzendő, hogy a (6) egyenlőtlenség nem jelenti egy abszolút minimum fennállását. Ehhez ugyanis még az lenne szükséges, hogy $y_k = \frac{\partial E}{\partial x_k} = 0$ teljesüljön, ami nem szükséges az egyensúly stabilitásához, sőt általában nem is állhat fenn.)

(6)-ból szükségszerűen következik az egyensúly stabilitása, vagyis a *Le Chatelier—Braun*-elv érvénye. Mivel

$$dy_1 = \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1} \right) dx_1 + \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_2} \right) dx_2, \quad (7)$$

$$dy_1 = \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1} \right)_{y_2} dx_1 + \left(\frac{\partial y_1}{\partial y_2} \right)_{x_1} dy_2, \quad (8)$$

$$dy_2 = \left(\frac{\partial y_2}{\partial x_1} \right) dx_1 + \left(\frac{\partial y_2}{\partial x_2} \right) dx_2. \quad (9)$$

A (9) egyenletből behelyettesítve dy_2 -t a (8) egyenletbe

$$dy_1 = \left\{ \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1} \right)_{y_2} + \left(\frac{\partial y_1}{\partial y_2} \right)_{x_1} \left(\frac{\partial y_2}{\partial x_1} \right) \right\} dx_1 + \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_2} \right)_{x_1} \left(\frac{\partial y_2}{\partial x_2} \right)_{x_1} dx_2. \quad (10)$$

(7) és (10) azonosan egyenlők lévén, a megfelelő együtthatók is egyenlők:

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1} \right)_{x_2} = \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1} \right)_{y_2} + \left(\frac{\partial y_1}{\partial y_2} \right)_{x_1} \left(\frac{\partial y_2}{\partial x_1} \right)_{x_2}. \quad (11)$$

Itt a jobboldal második tagjának második tényezőjét átalakíthatjuk. Ugyanis

$$dx_2 = \left(\frac{\partial x_2}{\partial x_1} \right)_{y_2} dx_1 + \left(\frac{\partial x_2}{\partial y_2} \right)_{x_1} dy_2, \quad (12)$$

amit (9)-be helyettesítve

$$dy_2 = \left\{ \left(\frac{\partial y_2}{\partial x_1} \right)_{x_2} + \left(\frac{\partial y_2}{\partial x_2} \right)_{x_1} \left(\frac{\partial x_2}{\partial x_1} \right)_{y_2} \right\} dx_1 + \left(\frac{\partial y_2}{\partial x_2} \right)_{x_1} \left(\frac{\partial x_2}{\partial y_2} \right)_{x_1} dy_2.$$

A két oldal azonosan egyenlő lévén, dx_1 együtthatója zérus, vagyis

$$\left(\frac{\partial y_2}{\partial x_1} \right)_{x_2} = - \left(\frac{\partial y_2}{\partial x_2} \right)_{x_1} \left(\frac{\partial x_2}{\partial x_1} \right)_{y_2}. \quad (13)$$

Továbbá, mivel

$$d(E - x_2 y_2) = dA, \quad (dE = y_1 dx_1 + y_2 dx_2)$$

teljes differenciál:

$$dA = y_1 dx_1 - x_2 dy_2,$$

ahol

$$y_1 = \left(\frac{\partial A}{\partial x_1} \right)_{y_2} \quad \text{és} \quad -x_2 = \left(\frac{\partial A}{\partial y_2} \right)_{x_1},$$

azaz

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial y_2} \right)_{x_1} = \frac{\partial^2 A}{\partial x_1 \partial y_2} = \frac{\partial^2 A}{\partial y_2 \partial x_1} = - \left(\frac{\partial x_2}{\partial x_1} \right)_{y_2}.$$

A nyert összefüggést a (13) alatti egyenletben figyelembe véve,

$$\left(\frac{\partial y_2}{\partial x_1} \right)_{x_2} = \left(\frac{\partial y_2}{\partial x_2} \right)_{x_1} \left(\frac{\partial y_1}{\partial y_2} \right)_{x_1}. \quad (14)$$

Ennek a baloldala a (11) összefüggés jobboldalán álló második tag második tényezőjével azonos. A behelyettesítést elvégezve,

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1} \right)_{x_2} = \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1} \right)_{y_2} + \left(\frac{\partial y_1}{\partial y_2} \right)_{x_1}^2 \left(\frac{\partial y_2}{\partial x_2} \right)_{x_1}. \quad (15)$$

A négyzetes tényező nyilván pozitív; de (6) szerint pozitív a négyzetes tényező együtthatója és a baloldali tag is, tehát

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1} \right)_{x_2} > \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1} \right)_{y_2}. \quad (16)$$

Teljesen hasonló eljárással nyerjük, hogy

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1} \right)_{y_2} > \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1} \right)_{x_2}. \quad (17)$$

Mivel pedig

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1} \right)_{x_2} = \frac{1}{\left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1} \right)_{x_2}}, \quad \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1} \right)_{y_2} = \frac{1}{\left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1} \right)_{y_2}},$$

a (16) és a (17) csak úgy állhat fenn, ha ugyanazok az egyenlőtlenségek az abszolút értékekre is érvényesek

$$\left| \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1} \right)_{x_2} \right| > \left| \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1} \right)_{y_2} \right| \quad \text{és} \quad \left| \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1} \right)_{y_2} \right| > \left| \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1} \right)_{x_2} \right|.$$

Ezek az egyenlőtlenségek a (3) és (4) alatti feltételünkkel egyenértékűek. A *Le Chatelier—Braun*-féle elvet ilymódon bebizonyítottuk.

Látjuk, hogy a formális összefüggéseken kívül egyedül a (6) alatti összefüggést használtuk fel a bizonyításhoz; (6) tehát a *Le Chatelier—Braun*-féle elvnek elégséges feltétele. Bebizonyítjuk azonban, hogy logikailag ez a feltétel nem szükséges. Az elvből ugyanis nem következik egyértelműen a (6) egyenlőtlenség. Az elv matematikai megfogalmazásával kapcsolatban láttuk, hogy

$$(dx_1)_{x_2} = \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1} \right)_{x_2} dy_1.$$

Ugyanezt a változást azonban úgy is kifejezhetjük, hogy

$$(dx_1)_{x_2} = \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1} \right)_{y_2} dy_1 + \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_2} \right)_{y_1} dy_2,$$

ha

$$dx_2 = \left(\frac{\partial x_2}{\partial y_1}\right)_{y_2} dy_1 + \left(\frac{\partial x_2}{\partial y_2}\right)_{y_1} dy_2 = 0,$$

azaz

$$(dx_1)_{x_2} = \left\{ \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1}\right)_{y_2} - \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_2}\right)_{y_1} \left(\frac{\partial x_2}{\partial y_2}\right)_{y_1} \right\} dy_1,$$

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1}\right)_{x_2} = \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1}\right)_{y_2} - \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_2}\right)_{y_1} \left(\frac{\partial x_2}{\partial y_2}\right)_{y_1}.$$

Helyettesítsük ezt a kifejezést a (3) alatti egyenletbe, akkor kapjuk, hogy

$$\left| \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1}\right)_{y_2} \right| > \left| \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1}\right)_{y_2} - \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_2}\right)_{y_1} \left(\frac{\partial x_2}{\partial y_2}\right)_{y_1} \right|.$$

Az egyenlőtlenség nyilván csak akkor állhat fenn, ha a jobboldali két tag egyenlő előjelű. Ebből következik, hogy a jobboldali két tag hányadosa pozitív,

$$\frac{\left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1}\right)_{y_2} \left(\frac{\partial x_2}{\partial y_2}\right)_{y_1}}{\left(\frac{\partial x_1}{\partial y_2}\right)_{y_1} \left(\frac{\partial x_2}{\partial y_1}\right)_{y_2}} > 0. \quad (18)$$

Mivel itt

$$\frac{\left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1}\right)_{y_2}}{\left(\frac{\partial x_2}{\partial y_1}\right)_{y_2}} = \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1}\right)_{y_2} \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_2}\right)_{y_2} = \left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_{y_2} \quad (18)$$

és mivel a másik rész hasonlóképp egyszerűsíthető, (18) helyett

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_{y_1} \left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_{y_2} > 0 \quad (19)$$

is írható. Hasonló átalakítással ugyancsak (18)-ból következik, hogy

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial y_2}\right)_{y_1} \left(\frac{\partial y_1}{\partial y_2}\right)_{x_2} > 0 \quad (20)$$

és

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1}\right)_{x_2} \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_2}\right)_{x_1} \left(\frac{\partial y_2}{\partial x_1}\right)_{x_2} \left(\frac{\partial y_2}{\partial x_2}\right)_{x_1} > 0. \quad (21)$$

y_1 és y_2 -nek (2)-szerinti értelmezésénél fogva a középső két tényező egyenlő egymással,

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_2}\right)_{x_1} = \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_2} = \left(\frac{\partial y_2}{\partial x_1}\right)_{x_2},$$

így a középső két tag szorzata pozitív, tehát (21)-ből elhagyható:

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1}\right)_{x_2} \left(\frac{\partial y_2}{\partial x_2}\right)_{x_1} > 0. \quad (22)$$

Látjuk, hogy ez a reláció csak azt kívánja meg, hogy valamennyi $\frac{\partial y_k}{\partial x_k}$ egyenlő előjelű legyen, a közös előjel nemcsak pozitív, hanem negatív is lehet. Ez a megállapításunk azt jelenti, hogy formális szempontból $\frac{\partial^2 E}{\partial x_k^2} > 0$ elégséges feltétel, de nem szükséges.¹ A fizikai realitást figyelembe véve, kiderül, hogy $y_k = \vartheta$ esetén $\frac{\partial y_k}{\partial x_k}$ mindig pozitív, így a (22)-beli másik tagnak is pozitívnak kell lennie. Ez már azt bizonyítja, hogy valóságos stabilis egyensúlyoknál a (6) egyúttal szükséges feltétel is.

12. Példák

A fenomenológikus hőelmélet nem tart igényt a teljességre, de nem is tarthat. Az empirikus intenzitásparaméterek meghatározásánál közvetlenül a tapasztalásra vagyunk utalva. (Ha statisztikus módszereket nem használunk fel.) Az alábbi példák tárgyalásával éppen az a célunk, hogy az elméletben a tapasztalás kiegészítő szerepét szemléltessük. Ezenkívül az itt szereplő megállapítások felhasználásával, már tisztán elméleti úton is fontos következtetésekhez juthatunk. Így az I. és a II. főtétel alkalmazásainak alapját ezek az empirikus tények képezik.

a) *Ideális gázok termikus egyensúlya.* A tapasztalás szerint két ideális gáz termikus egyensúlyát a

$$p_1 v_1 = p_2 v_2$$

reláció jellemzi. Így az ideális gáz empirikus hőmérséklete pl.

$$\vartheta = p v = p \frac{V}{m}$$

alakban írható. Azonban a skála tetszőlegesen választható és így nemcsak a $p v$, hanem bármilyen $\Gamma(p v)$ is tekinthető empirikus hőmérsékletnek, ha Γ kielégíti az alábbi feltételeket,

$$\begin{aligned} \Gamma(p_1 v_1) &> \Gamma(p_2 v_2), & \text{ha } p_1 v_1 > p_2 v_2; \\ \Gamma(p_2 v_2) &> \Gamma(p_1 v_1), & \text{ha } p_2 v_2 > p_1 v_1. \end{aligned}$$

Eszerint $p v$ mellett $p^2 v^2$, $p v \log(1 + p v)$ stb. szintén empirikus hőmérsékletek.

A mondottakból közvetlenül belátható, hogy a *Boyle—Mariotte* törvény kezdőfokon helyesen így fogalmazandó meg: *a termikus egyensúlyban lévő ideális gáz nyomásának és fajlagos térfogatának szorzata állandó.* Tehát a *Boyle—*

¹ Emiatt fordulhat elő, hogy a *Le Chatelier—Braun*-elv akkor is „érvényesül”, amikor nem intenzitásparamétereikről van szó. Persze ezek az esetek már nem foglalkozhatók az elv érvényességi területébe, nem egyebek esetleges formális analógiáknál. Sok téves magyarázattól szabadulhatunk meg, ha ezt figyelembe vesszük. Ez az oka *Planck* tévedéseinek is (I. a 38. old. lábjegyzetét) és ezt nem tudják azok, akik az elv körül még ma is problémákat látnak, mint pl. *Z. Klemensiewicz: Physica 16, 795 (1950).*

Mariotte törvény érvénye belátható a hőmérséklet fogalmának ismerete nélkül, sőt éppen ez a törvény képezheti az alapját a hőmérséklet elemi értelmezésének.

b) *Reális gázok termikus egyensúlya.* Egy ideális és egy reális gáz termikus egyensúlyát jó közelítéssel a

$$p_1 v_1 = \left(p_1 + \frac{a''}{v_1^2} \right) (v_2 - b'')$$

reláció fejezi ki. Két reális gáz termikus egyensúlyára vonatkozólag pedig ugyancsak jó közelítéssel a

$$\left(p_1 + \frac{a'}{v_1^2} \right) (v_1 - b') = \left(p_2 + \frac{a'}{v_2^2} \right) (v_2 - b'')$$

összefüggés érvényes. Mindkét törvény tapasztalati jellegű és megállapításukhoz csak a termikus egyensúly fogalmának ismerete szükséges, de a hőmérsékleté nem. Így a reális gáz izotermáinak egyenlete

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = \text{állandó},$$

ahol a és b a gáz anyagi minőségétől függő állandó. A hőmérsékleti skálát a lehetséges termikus egyensúlyokhoz tartozó állandó értékek, vagy ezek valamelyen T függvénye szolgáltatja.

c) *A sugárzási egyensúlyban lévő abszolút fekete test izotermái*

$$p = \text{állandó}$$

alakúak. Tehát itt az állandó nyomású és az állandó hőmérsékletű állapotok egymással kölcsönösen egyértelemű vonatkozásban állnak.

d) *A szabad elektrongáz termikus egyensúlya* különleges esetet képvisel. Bármilyen ϑ empirikus hőmérsékleti skálát véve alapul, mindig található olyan ϑ_0 érték, amelyiken alul a szabad elektrongáz nyomásának és térfogatának szorzata független ϑ -tól. Így két elektrongáz termikus egyensúlyban lehet anélkül, hogy $p_1 v_1$ és $p_2 v_2$ megegyezne; az elektrongáz „elfajult”. Egyébként mind a normális ideális gázra, mind pedig az elfajult elektrongázra egyaránt érvényes a

$$pV = aE$$

összefüggés, ahol E a rendszer energiája, a arányossági tényező.

e) *Ideális gázok keveréke.* Az egy-komponensű ideális gáz termikus egyenletét célszerű a következő formába írni:

$$pV = a \frac{m}{M} \vartheta = an \vartheta,$$

ahol a a gáz anyagi minőségétől független, de egyébként tetszőleges állandó, m a gáz tömege, M a gáz molekulatömege és n a molszám. A tapasztalás azt mutatja, hogy az m tömegű és M molekulatömegű ideális gáz keverékének termikus állapotegyenlete, az utóbb bevezetett empirikus ϑ skálát használva:

$$pV = a \left(\sum_{i=1}^K \frac{m^i}{M^i} \right) \vartheta = a \left(\sum_{i=1}^K n^i \right) \vartheta.$$

Az összefüggés az egyes komponensek állapotegyenletéből a következőképp származtatható: Ha az i -edik komponens egyedül tölti be a V térfogatot és hőmérséklete ϑ , bizonyos p^i „parciális” nyomással rendelkezik, tehát

$$p^i V = a \frac{m^i}{M^i} \vartheta = a n^i \vartheta. \quad (i = 1, 2, \dots, K)$$

Minden i -re összegezve

$$\left(\sum_{i=1}^K p^i \right) V = a \left(\sum_{i=1}^K \frac{m^i}{M^i} \right) \vartheta$$

és összehasonlítva a keverék állapotegyenletével, a két egyenlet azonos, ha

$$p = \sum_{i=1}^K p^i,$$

vagyis, ha a *parciális nyomások összege egyezik a keverék nyomásával*. Elfogadva, hogy az egyes komponensek a keveréken belül nem befolyásolják egymás tulajdonságait: a $p = \sum p^i$ összefüggést (*Dalton-törvénye*) tapasztalati ténynek tekinthetjük.

f) *Az ideális gáz-komponens kémiai potenciáljának* empirikus skálája szintén meghatározható (természetesen egyelőre csak tapasztalati úton):

$$\varphi^i = \frac{a}{M^i} m^i \vartheta (\log p^i - \log r^i).$$

A kifejezés az i -edik komponens potenciálja az ideális gázok keverékében. Az a és r^i -k empirikus állandók. A képlet alapján közvetlenül belátható, hogy fázisegyensúly esetén csakis egy gáz-fázis lehetséges. Képzeljünk el ugyanis két fázist, amelyek mindegyike ideális gáz. A két fázis egyensúlyának szükséges és elégséges feltétele, hogy nyomásuk, hőmérsékletük és kémiai potenciáljuk megegyezzen. A φ^i fenti kifejezését megvizsgálva rögtön látszik, hogy egyenlőség csak azonos M és azonos koncentráció esetén lehetséges. Viszont ha M és a koncentráció azonos, akkor már az egyes ideális gázok is azonosak, tehát nem fázisrendszerrel, hanem egyetlen fázissal van dolgunk. Ezzel állításunkat igazoltuk: csakis egy gáz-fázis lehetséges.

g) *A fázis szabály alkalmazásaként* foglalkozunk az egy-komponensű rendszerrel. Ekkor a rendszer szabadsági foka $f = 3 - N$. f minimálisan zérus lehet, amikor azt mondjuk, hogy a rendszer *non-variáns* (különben, $f = 1, 2, \dots$ esetén: *mono-, di-, tri-, stb. variáns*). Ha $f = 0$, akkor $N = 3$, vagyis a non-variáns rendszerben három fázis szerepel. Az ilyen non-variáns állapotot *kritikus állapotnak* nevezzük. Pl. kritikus állapotban a víz egyszerre szilárd, cseppfolyós és légnemű állapotban van jelen. Az $f = 3 - N$ összefüggésből az egy-komponensű rendszer más tulajdonsága is kiolvasható. N minimálisan 1 lehet, amikor $f = 2$ maximális érték, az egy-komponensű rendszer szabadsági foka maximálisan 2.

Megjegyzés: A későbbiek folyamán az egyensúlynak sok olyan tulajdonságával fogunk megismerkedni, amelyek segítségével a felmerülő problémák egyszerűbben tárgyalhatók, mint ezen tulajdonságok ismerete nélkül. Így célszerű a fizikai egyensúlyra vonatkozó további példák, valamint a kémiai egyensúlyra és a *Le Chatelier—Braun*-elvre vonatkozó feladatok vizsgálatát későbbre halasztani.

II. AZ ELSŐ FŐTÉTEL ÉS ALKALMAZÁSAI

13. A termodinamikai folyamatok általános jellemzése

Az egyensúlyi állapot termodinamikája sem nélkülözheti bizonyos leegyszerűsített *folyamatok* alkalmazását. Természetesen itt csak olyan folyamatokról lehet szó, amelyek *egyensúlyi állapotokból indulnak ki és egyensúlyi állapottal végződnek*. A továbbiakban mindig ilyen értelemben használjuk a folyamat fogalmát. E leegyszerűsített folyamatokat is célszerű két csoportra osztani: *spontán és kényszerített folyamatokra*.

A termodinamikai egyensúly vizsgálata kapcsán megállapítottuk, hogy fizikai egyensúly esetén a megfelelő intenzitásparamétereknek egyenlőknek kell lenniök, azaz mechanikai egyensúly esetén:

$$p_1 = p_2,$$

termikus egyensúly esetén

$$\vartheta_1 = \vartheta_2,$$

fázis egyensúly esetén

$$\varphi_1^i = \varphi_2^i, \quad (i = 1, 2, \dots, K)$$

vagy tetszésszerűen más fizikai egyensúly esetén

$$\gamma_1 = \gamma_2.$$

A kémiai egyensúlyt az affinitás¹ zérus volta határozza meg:

$$A = 0.$$

A mondottakból rögtön következik, hogy amennyiben az említett egyensúlyi feltételek nem teljesülnek, a rendszer nem lehet egyensúlyban. (Ha ennek ellenére látszólagosan egyensúly áll fenn, ez mindig labilis.) A spontán állapotváltozás szükséges feltétele tehát, hogy a megfelelő intenzitásparaméterek különbözzenek egymástól

$$\gamma_1 \neq \gamma_2,$$

illetve, hogy a kémiai affinitás ne legyen zérus:

$$A \neq 0.$$

¹ Az affinitás nem intenzitásparaméter, éppen ezért ezt a fogalmat csak később értelmezzük. Lényeges különbség az intenzitásparaméterek és az affinitás közt, hogy az intenzitásparaméterek „abszolút” skálája zérus sohasem lehet.

Ezeket a folyamatokat spontán folyamatoknak nevezzük. A spontán folyamatok jellemző tulajdonságát a következő axióma¹ fejezi ki:

I. 1. Axióma: *Ha két test kapcsolása lehetővé tesz a testek közt bizonyos fizikai kölcsönhatásokat és ha a megfelelő intenzitásparaméterek nem egyenlők, a két test közt olyan irányú energia-átadás történik, mely az intenzitásparaméterek különbségét kiegyenlíteni törekszik.*

Mivel a kémiai affinitás pontos értelmezésével csak később ismerkedünk meg, a kémiai folyamatok jellemzését is későbbre halasztjuk. Most csak annyit jegyzünk meg, hogy az a rendszer, amelyiknek affinitása nem zérus, olyan irányban változtatja állapotát, amerre az affinitás zérushoz tart.

Egyensúly esetén spontán energia-átadás, vagy kémiai átalakulás nem lehetséges. Azonban mint ideális határesetről, egyensúlyi állapotban történő energia-átadásról és kémiai átalakulásról is beszélhetünk. Az ilyen folyamatokat kényszerített folyamatoknak nevezzük. Az elnevezést az alábbiakban indokoljuk. A határeset úgy értendő, hogy egy végtelen kiterjedésű test bizonyos intenzitásparaméterének $\gamma_1 = \gamma$ értéke igen kevéssel különbözik egy másik végtelen kiterjedésű test megfelelő intenzitásparaméterének $\gamma_2 = \gamma + d\gamma$ értékétől. Ugyanis ilyenkor a két testből álló rendszer végtelen közel van az egyensúlyi állapothoz, tehát gyakorlatilag egyensúlyi rendszernek tekinthető, viszont a γ_1 és γ_2 különbsége miatt az egyik testről a másikra energia áramlik át olyan irányban, amelyik a γ_1 és a γ_2 kiegyenlítődésekének megfelel. Kiegyenlítődések persze véges időn belül nem következnek be, mivel mindkét test végtelen kiterjedésű. Ilyen „kényszerített” folyamatot úgy is létrehozhatunk, hogy az egyik test véges, de folyamatosan gondoskodunk arról, hogy a környezet megfelelő intenzitásparaméterének értéke mindig csak igen kevéssel különbözzön a test intenzitásparaméterének értékétől.

Ezeket megjegyezve, a továbbiakban a kényszerített folyamatok jellemzésére a „majdnem azonos” intenzitásparaméter értékeket számításainknál azonosoknak fogjuk tekinteni és a folyamatot valamilyen fiktív „külső kényszer” eredményeként fogjuk fel. Ezen absztrakció bevezetése alapján beszélhetünk aztán egyensúlyban lévő testek közti energia-átadásról. Mivel a „külső kényszer” teljesen tetszőleges lehet, a kényszerített energia-átadásnak nincsenek olyan természetű megszorításai, mint amilyenek az intenzitásparaméterek kiegyenlítésekor fennállnak. Minden egyes fizikai egyensúlyra vonatkozólag, csupán egy ilyen megszorítás érvényesül:

I. 2. Axióma:² *Bizonyos fizikai egyensúly fennállása esetén csakis egyféle kapcsolat mellett lehetséges egyensúlyban történő energia-átadás.*

Másképpen: csakis egy mechanikai, csakis egy termikus, csakis egy fázis, stb. egyensúly lehetséges, azaz

$$p_1 = p_2, \quad \vartheta_1 = \vartheta_2, \quad \varphi_1^i = \varphi_2^i$$

csakis egyféleképp valósítható meg és csakis ezekben az esetekben történhet olyan energia-átadás, hogy az egyensúly ezáltal ne bomoljék meg.

Ezután áttérünk a termodinamikai folyamatokkal járó energiaátalakulások törvényének meghatározására.

¹ Ennek az alapvető megállapításnak fontos szerepét nem szokták kiemelni és a termodinamika axiomatizálói sem méltatják kellőképpen.

² Az axiómát T. Ehrenfest-Afanassjewa (Zs. f. Phys. 33, 933, (1925)) ismerte fel, de ő még csak a termikus kapcsolásra alkalmazta.

14. A hőhatás értelmezése és az első főtétel megalapozása

Az I. főtétel az energia megmaradása elvének legáltalánosabb formában való kifejezése, mely részben a 0. 1., részben további axiómák következménye. Hogy az első főtételhez eljuthassunk, először a hőhatás fogalmát kell axiomatikusan¹ értelmeznünk.

I. 3. Axióma: *Ha egy testet, vagy testek rendszerét, meghatározott kezdeti állapotból adiabatikusan (mechanikai hatással) meghatározott végállapotba viszünk, az ehhez szükséges munka (jele: A) független a közbeeső állapotoktól, csakis a kezdeti és végállapottól függ s (ha a rendszer makroszkópikus mozgása megszűnik) egyenlő a rendszer belső energiájának (jele: E) megváltozásával.*²

$$\text{ad} \int_1^2 DA = E_2 - E_1. \quad (1)$$

A belső energia, mivel csak az állapottól függ, szintén állapothatározó. Pl. az egy-komponensű test esetében:

$$E = E(p, V) = E(p, \vartheta),$$

stb. Általában, ha a rendszer állapotát az x_k , ($k = 1, 2, \dots, n$), n számú állapothatározó jellemzi:

$$E = E(x_1, x_2, \dots, x_n), \quad (2)$$

ahol az x_k -k tetszőszerinti állapothatározók teljes rendszerét jelentik.

A 0. 1. és az I. 3. axióma lehetőséget nyújt a hőhatás értelmezésére. Nem adiabatikus, azaz nem-mechanikai hatásra történő folyamatoknál az energia megmaradásának elve nem érvényesül az I. 3. axiómában szereplő formában, mivel a nem-mechanikai hatásra fellépő energiaátalakulás nem azonosítható semmiféle erő munkájával. Az ilyenkor fellépő energiaváltozás mértékéül éppen az I. 3. axiómában kifejezett törvénytől való eltérést tekintjük és *hőhatásnak* (jele: Q) nevezzük. Az újonnan értelmezett energiaátalakulás azonban csak akkor tekinthető fizikai realitásnak, ha sikerül tapasztalatilag is igazolni, hogy *meghatározott hőhatásnak mindig ugyanolyan mennyiségű mechanikai munka felel meg. Joule* mérései szerint az egyenértékűség valóban fennáll. Így tehát kimondhatjuk a termodinamika első főtételét:

Egy rendszer (makroszkópikus mozgásának megszűntével) belső energiájának növekedése (a csökkenés negatív előjelű) egyenlő a felvett hőhatás és a rendszeren végzett munka összegével, azaz

$$E_2 - E_1 = \int_1^2 DQ + \int_1^2 DA. \quad (3)$$

Ugyanezt az összefüggést infinitézimális változásra is vonatkoztathatjuk, amikor

$$dE = DQ + DA.$$

¹ C. Carathéodory: Math. Ann. 67, 355, (1908). Megjegyezzük, hogy a „meghatározott kezdeti” és a „meghatározott végállapot” kifejezeten egyensúlyi állapotot jelent.

² Az infinitézimális mennyiségek jelölésére vonatkozólag itt és a továbbiakban is a következőképp járunk el: d -vel differenciált, D -vel tetszőszerinti Pfaff-féle kifejezést, δ -val függvényvariációt jelölünk.

A DQ és DA általában nem teljes differenciálok, hanem az állapotváltozók-nak úgynevezett Pfaff-féle kifejezései. Ez azt jelenti, hogy integráljuk általában csak akkor egyértelmű, ha megadjuk a változás útját az állapottérben. Ennek

megfelelően tehát az $\int_1^2 DQ$ és $\int_1^2 DA$ kifejezésekkel kapcsolatban ismernünk

kell azt is, hogy a két állapot közti átmenet az állapottérnek milyen „pályáján” történik. A pálya egyenlete épp annyi megszorítást szolgáltat, hogy a megmaradó lehetséges változás már teljes differenciál. Természetesen ez a totális differenciál minden pályára vonatkozólag más és más.

N számú testből álló rendszer energiája:

$$E = \sum_{j=1}^N E_j + \frac{1}{2} \sum_{j,l=1}^N E_{jl},$$

ahol E_j a j -edik test energiája, ha a rendszer többi tagjaitól teljesen el van választva, E_{jl} a j -edik és az l -edik test kölcsönhatásából származó energia; \sum' azt jelenti, hogy $j \neq l$ az összegezésben nem szerepel. Közelhatások esetén, ha a felületi rétegek szerepét elhanyagoljuk, $E_{jl} = 0$ és így

$$E = \sum_{j=1}^N E_j, \quad dE = \sum_{j=1}^N dE_j.$$

Ilyenkor tehát

$$dE = \sum_{j=1}^N DQ_j + \sum_{j=1}^N DA_j, \quad (4)$$

így az N számú testből álló rendszer hőhatása az egyes testek hőhatásából tevődik össze:

$$DQ = \sum_{j=1}^N DQ_j, \quad (5)$$

a munka pedig

$$DA = \sum_{j=1}^N DA_j. \quad (6)$$

Ha a rendszer állapotát az $x_k (k=1, 2, \dots, n)$ állapotváltozók írják le, akkor

$$DQ = \sum_{k=1}^n Y_k dx_k, \quad (7)$$

ahol

$$Y_k = Y_k(x_1, x_2, \dots, x_n), \quad (k=1, 2, \dots, n).$$

Összegezzük a (4)-et körfolyamatra, akkor

$$\oint dE = \oint DQ + \oint DA = 0$$

és így

$$\oint DA = - \oint DQ. \quad (8)$$

Ebben az alakjában az I. főtétel azt mondja, hogy nem lehetséges olyan periódusosan működő gépet szerkeszteni, amely energia felhasználása nélkül munkát tud végezni. (Az I.-fajú perpetuum-mobile lehetetlensége.)

15. A reverzibilis, irreverzibilis, kvázisztatikus és nem-sztatikus folyamatok hőelméleti jellemzése

A termodinamikai folyamatok közt megkülönböztetünk elvileg végtelen lassú (gyakorlatilag igen lassú), vagy kvázisztatikus és véges sebességű, vagy nem-sztatikus folyamatokat. A kvázisztatikus¹ folyamat fontossága abban áll, hogy, mivel a változás sebessége elhanyagolható, csupa egyensúlyi állapotban át folyik le. Így a rendszer folyamat közben is az egyensúlyi állapotváltozókkal jellemezhető. Más szempontból megkülönböztetünk: reverzibilis és irreverzibilis folyamatot. Reverzibilis folyamatnál az állapotváltozók változásának iránya semmiképpen nincs korlátozva, a folyamat megfordítható, minden irányban egyformán végbemehet. Ha egy rendszert reverzibilis folyamattal kimozdítunk eredeti állapotából és azután ismét eredeti állapotába juttatjuk vissza (körfolyamat), a folyamatnak a rendszer környezetében sem marad nyoma. Az irreverzibilis, vagy nem megfordítható, folyamatoknál az állapotváltozók változásának iránya korlátozott, a folyamat spontán csak egyik irányban mehet végbe. Ha egy rendszeren irreverzibilis körfolyamatot végzünk, a környezet nem jut vissza eredeti állapotába. Már itt figyelmeztetünk arra, hogy a kvázisztatikus a reverzibilissel és a nem-sztatikus az irreverzibilissel nem azonos jelentésű fogalmak. A tiszta mechanikai folyamat mindig reverzibilis, akár kvázisztatikus, akár nem. A kvázisztatikus folyamat lehet reverzibilis és irreverzibilis is, viszont a nem-sztatikus nem mechanikai változás mindig irreverzibilis. A következőkben az említett folyamatok exakt értelmezésével is megismerkedünk.

Az a körülmény, hogy itt csak egyensúlyi állapotból kiinduló és egyensúlyi állapotba jutó folyamatokkal foglalkozunk, az irreverzibilis folyamatokra való formális visszavezetését teszi lehetővé. E formális visszavezetés alapjául a kétféle folyamat közös tulajdonságát, az első főtételt használjuk fel. Az I. főtétel kimondja, hogy a hőközlés és a munkavégzés útján fellépő energiaváltozás éppen a rendszer összes energiájának megváltozásával egyenlő:

$$DQ + DA = dU. \quad (1)$$

A (14,3)-beli megfogalmazáshoz képest annyi az eltérés, hogy itt a változást folyamat közben nézzük, amikor dU a kinetikus energiát is tartalmazhatja. Ez az összefüggés egyaránt érvényes mind a reverzibilis, mind az irreverzibilis változásokra és ilyen formában még nem alkalmas a reverzibilitás és az irreverzibilitás megkülönböztetésére. A kvázisztatikus és nem-sztatikus folyamatok szempontjából viszont már más a helyzet, így célszerű először ez utóbbi problémával foglalkozni.

Ha a folyamat kvázisztatikus, akkor dU folyamat közben is a belső energia megváltozását jelenti, $dU = dE$, ha nem-sztatikus, akkor dU a kinetikus energiát is magában foglalja. A kétféle folyamat különbözőse éppen ebben rejlik és így alapjául szolgál a „nem-sztatikus“-ság formai értelmezésének. Induljunk ki valamely termodinamikai rendszer egyensúlyi állapotából és tegyük fel, hogy a DQ hőközlés és a DA munkavégzés után az egyensúly megbomlik, vagyis a rendszer változó állapotba jut. Ekkor a rendszer összenergiájának megváltozása (dU) a belső energia megváltozásából (dE) és a

¹ I. Handb. d. Phys IX. Landé cikkét.

felvett kinetikus energiából (dU_{kin}) tevődik össze:

$$dU = dE + dU_{kin}. \quad (2)$$

Hasonlóképpen a hőhatás és a munkavégzés is két-két részre bomlik. Ha a rendszer vesz fel energiát, akkor a rendszerrel közölt DQ hő és DA munka csak részben szolgálja a belső energia növelését, a másik rész a változással járó kinetikus energiát fedezi. Ha a rendszer ad le hőt és végez munkát, akkor az — eredetileg a belső energiával azonos — teljes energia csökkenése csak részben jut ki a rendszerből közvetlen hőközlés és munkavégzés alakjában, részben a rendszerben marad mint kinetikus energia. Tehát mindkét esetben

$$\left. \begin{aligned} DQ &= Dq' + Dq, \\ DA &= Da' + Da, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

ahol a vesszővel jelzett rész a kinetikus energiára fordított hőközlést, illetve munkavégzést jelent. Az egyes tagok akkor pozitívak, ha a rendszer kapja és akkor negatívak, ha a rendszer adja le az illető energiát. A (2) és a (3) alatti egyenletről következik, hogy

$$\left. \begin{aligned} dE &= Dq + Da, \\ dU_{kin} &= Dq' + Da'. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

A nem-sztatikus tényező csupán a (3) és a (4) egyenletekben szereplő tulajdonságokat tartalmazza, vagyis csak az értelmezett egyes energia tagok létezését állítja, de a viselkedésük természetéről nem árul el semmit. Látni fogjuk, hogy a kétféle hőhatás és a kétféle munkavégzés minden egyes tulajdonsága a reverzibilitás kérdésével függ össze, ekkép megállapíthatjuk, hogy a *folyamat nem-sztatikus volta logikailag egyaránt megengedi a reverzibilitást és irreverzibilitást is*. Tehát a kinetikus energiává alakult részenergiák két rendszer közötti kicserélődése, vagy újra való visszaváltozása nem hat feltétlenül úgy, mintha a változás közvetlen úton történt volna. A szerepcseré logikailag megengedett, ennél fogva pl. a munkának kinetikus energiává alakult része úgy is kifejezhető hatását, mintha az energiacsere közvetlen hőközlés útján történt volna. Ennek megfelelően a nem-sztatikus és az irreverzibilis folyamat vizsgálatánál nemcsak a valóságos hőhatásra és munkavégzésre kell tekintettel lennünk, hanem az úgynevezett *effektív hőhatást* és munkát is figyelembe kell venni. Effektív hőhatásnak, DQ' , nevezzük a $DQ + DA$ mennyiségnek azt a részét, amely úgy fejt ki hatását, mintha az illető energiaátalakulás közvetlen hőközlés útján jött volna létre. Hasonlóképpen: az effektív munka, DA' , a $DQ + DA$ -nak az a része, amely közvetlen munkaként hat. A mondottak szerint a valóságos és az effektív mennyiségek közt a

$$dE = DQ + DA = DQ' + DA' \quad (5)$$

viszony áll fent, ahol azonban a DQ és a DQ' , valamint a DA és a DA' logikailag nem szükségszerűen azonosak, illetve nem szükségszerűen különböznek. Hogy milyen viszony áll fent köztük, azt a folyamat megfordíthatóságának kérdésénél fogjuk látni,

A mondottak alapján a reverzibilitás és irreverzibilitás, továbbá a kvázisztatikus és nem-sztatikus fogalmát pontosan definiálhatjuk:

A *folyamat akkor reverzibilis, ha az effektív és a valóságos hőhatás megegyezik*. (5)-ből látható, hogy ilyenkor az effektív és a tényleges munka

is egyenlő. Tehát reverzibilis folyamatoknál

$$DQ' = DQ \text{ és } DA' = DA.$$

A *folyamat irreverzibilitását az jellemzi, hogy az effektív és valóságos hőhatás különbözik egymástól*. (5)-ből látható, hogy ilyenkor az effektív és a valóságos munka sem egyenlő. Tehát irreverzibilis folyamatoknál

$$DQ' \neq DQ \text{ és } DA' \neq DA.$$

Innen rögtön látható, hogy az irreverzibilitás mértéke az effektív és a valóságos hatás különbségével azonosítható:

$$DQ' - DQ, \text{ ill. } DA' - DA.$$

Ugyancsak (5)-ből látható, hogy a kétféle mérték nagyság szerint egyezik, de ellentétes előjelű:

$$DQ' - DQ = -(DA' - DA). \quad (6)$$

A kvázisztatikus folyamatra az jellemző, hogy

$$dU_{kin} = Dq' + Da' = 0,$$

de nem szükséges, hogy azonosan zérus, azaz $Dq' = 0, Da' = 0$ legyen. A folyamat akkor is kvázisztatikus, ha $Dq' = -Da'$, t. i. dU_{kin} ilyenkor is zérus. Ez az oka annak, hogy a kvázisztatikus folyamat egyaránt lehet reverzibilis és irreverzibilis is. Ha $Dq' = -Da' = 0$, akkor $DQ' = DQ$ és $DA' = DA$, a folyamat reverzibilis. Ha $Dq' = -Da' \neq 0$, akkor a folyamat irreverzibilis is lehet. Hogy ilyenkor mindig irreverzibilis-e, azt később döntjük el. Ugyancsak az itt mondottak alapján látható be, hogy a reverzibilis folyamat mindig kvázisztatikus. Ugyanis, ha $DQ' = DQ$ és $DA' = DA$, akkor

$$DQ = DQ' = Dq' + Dq, \quad DA = DA' = Da' + Da,$$

így a Dq', Dq, Da', Da tagok megkülönböztetése alaptalan, $Dq' = Da' = 0$ írható. Ez pedig a folyamat kvázisztatikuságát jelenti.

A *nem-sztatikus folyamat jellemzője a zérustól különböző kinetikus energia:*

$$dU_{kin} = Dq' + Da' \neq 0.$$

Persze mindaddig, míg nem tudjuk, hogy DQ' és DA' miképpen tevődnek össze a Dq, Dq', Da, Da' mennyiségekből, nem tudjuk megállapítani, hogy bizonyos nem-sztatikus folyamat reverzibilis-e vagy sem.

Ha a folyamat reverzibilis, az egymás után következő állapotok mind egyike egyensúlyi állapot és így egyensúlyi állapotokkal jellemezhető. Így az eddig mondottak a reverzibilis folyamatok minden szakaszára érvényesek. Irreverzibilis folyamatok esetében viszont eddigi megállapításaink a folyamatnak csupán az első elemi lépésére vonatkoztathatók, amidőn a kezdő állapot még egyensúlyi állapot és csak a véghelyzet változó. A következő elemi lépésnél lényegesen más a helyzet, mert itt már változó állapotok közt történik az átmenet. Mivel az effektív energia hatások reverzibilis és így kvázisztatikus úton történő hatásoknak felelnek meg, az első elemi lépés megtétele után bekövetkező változó állapothoz effektív állapototárózókként azokat az egyensúlyi állapototárózókat rendelhetjük, amelyekhez a rendszer a kezdeti egyensúlyi állapotból kiindulva akkor jutna, ha reverzibilis úton DQ'

hőhatás és DA' munkavégzés lépett volna fel. Ha így fokozatosan továbbhaladunk, elemi lépésként minden változó állapothoz effektív egyensúlyi állapotot rendelhetünk, ami azt jelenti, hogy minden irreverzibilis folyamat, amely egyensúlyi állapottal kezdődik, a neki megfelelő effektív reverzibilis folyamattal helyettesíthető. Az effektív mennyiségekkel kapcsolatban tudnunk kell, hogy az egyensúly beálltával az effektív állapot a valóságos egyensúlyi állapottal azonos, viszont a nem-állapothatározó hő és munka valóságos és effektív mennyiségének nem kell azonosnak lennie. A különbség onnan ered, hogy az állapothatározó természetesen csak az állapottól függ, míg a hőhatás és a munkavégzés a közbeeső útnak is függvénye.

Az effektív állapot bevezetése következtében látszólag a változó állapot végezzék adattal is jellemezhető. Valójában nem így áll a dolog. Az elemi hőhatás és az elemi munka nagysága ugyanis nem szabja meg egyértelműen az elemi változás végállapotát, sőt ugyanolyan hőhatás és ugyanolyan munka, ugyanabból az állapottól kiindulva, végtelen sokféle állapothoz vezethet. A valóságos változó állapothoz megfelelően végtelen sok effektív állapot rendelhető és így végeredményben a változó állapotot továbbra is végtelen sok adat jellemzi. Az effektív állapot bevezetése nem is arra való, hogy a változó állapot jellemzését leegyszerűsítsük, hanem arra, hogy a kvázisztatikus folyamatoknál megismert törvényszerűségeket lehetőleg itt is alkalmazni tudjuk.

Láttuk, hogy általában a folyamatok valóságos hőközlésének és munkavégzésének csak egyrésze (Dq és Da) az, amelyről biztosan tudjuk, hogy ugyanúgy fejt ki hatását, mint reverzibilis folyamat esetén. A kinetikus energiává alakult másik részről ellenben nem állíthatunk semmi pozitívát, amíg csak a reverzibilis folyamatok törvényszerűségét ismerjük. Ha először tisztán csak logikai szempontból nézzük a kérdést, négy esetet különböztethetünk meg:

1. Az energia átalakulás megszűntével a dU_{kin} úgy fejt ki hatását, mintha a rendszer az illető energiát közvetlen hőközlés útján kapta volna, tehát az effektív hőhatás

$$DQ' = Dq + dU_{kin} = DQ + Da'$$

és így az effektív munkavégzés

$$DA' = DU = DA - Da'$$

2. dU_{kin} közvetlenül közölt munkaként hat, azaz

$$DQ' = Dq = DQ - Dq'$$

és

$$DA' = Da + dU_{kin} = DA + Dq'$$

3. A dU_{kin} hatásának jellege nincs korlátozva. Ilyenkor két tetszőszerinti részre bontható

$$dU_{kin} = Dq'' + Da'',$$

ahol Dq'' közvetlen hőhatásként és Da'' közvetlen munkaként fejt ki hatását, tehát az effektív adatok:

$$DQ' = Dq + Dq'',$$

$$DA' = Da + Da''.$$

Itt egyáltalán nem szükséges, hogy $Dq'' = Dq'$ és $Da'' = Da'$, azaz $DQ' = DQ + Da'$ és $DA' = DA - Da'$ legyen; logikailag viszont ez a lehetőség is megengedett (ami azt jelentené, hogy a kvázisztatikusan és a nem-sztatikusan lezajlott folyamatokra vonatkozóan az 1. esetre jutunk vissza). E különleges egyezés esetén kívül a legkülönbözőbb, teljesen szeszélyes, minden törvényszerűséget nélkülöző esetek is bekövetkezhetnek.

4. dU_{kin} nem alakul át és így nem áll be az egyensúlyi állapot. Bár ez az eset bizonyára előfordul a valóságban, nem tárgyalhatjuk, mivel ezekhez a vizsgálatokhoz először a változó állapot termodinamikájának kiépítése volna szükséges.

A fenti négy eset a nem-reverzibilis folyamat viselkedése számára pusztán logikai szempontok szerint adódik. Ha a fizikai valóság szempontjait is figyelembe vesszük, a logikai lehetőségek korlátozódnak. E korlátozások a következő axiómában nyernek kifejezést:

I. 4. axióma. (Irreverzibilitási axióma): A nem reverzibilis folyamat útján történt hatás megszűnte után, ha az egyensúly véges időn belül helyreáll, a kinetikus energia úgy fejt ki hatását, mintha a rendszer az illető energiát közvetlen hőhatás közvetítésével kapta volna.

Figyeljük meg, hogy az axióma nem biztosítja az egyensúlyi állapot bekövetkezését. Ha a rendszer környezete elég nagykiterjedésű és stabilis egyensúlyban van, akkor valóban beáll az egyensúly, különben a változó állapot megszűnése általában nem szükséges. Erre a körülményre később még visszatérünk.

Az I. 4. axiómából azonnal látható, hogy (4.-től eltekintve) a valóságban csak az 1. eset érvényesül, vagyis az irreverzibilis folyamat effektív hőhatása:

$$DQ' = Dq + dU_{kin} = DQ + Da' = Dq + Dq' + Da'$$

és az effektív munka:

$$DA' = DA - Da' = Da.$$

Mivel Da' kinetikus energiát jelent, amely a rendszerre nézve mindig pozitív:

$$Da' > 0,$$

$$DQ' - DQ = Da' > 0.$$

Ugyanezt a Da' mennyiséget más vonatkozásban Clausius és később De Donder már régen bevezették és *nem kompenzált hőnek* nevezték el. Említettük már előzőleg, hogy a $DQ' - DQ = Da'$ különbség, a nem-kompenzált hő, az irreverzibilitás mértékének tekinthető. Azonban, mivel Da' általában nem teljes differenciál, a mérték nem egyértelmű. Az irreverzibilitás egyértelmű mértékének meghatározásával a továbbiakban foglalkozunk.

Ha az irreverzibilis folyamat kvázisztatikus,

$$DQ' = Dq, \quad DA' = Da,$$

mivel ilyenkor

$$dU_{kin} = Dq' + Da' = 0.$$

Az ilyen irreverzibilis folyamatok kvázisztatikussága tehát abban áll, hogy a munkavégzés útján keletkezett elemi kinetikus energia azonnal átalakul hőhatássá.

16. Az első főtétel alkalmazása reverzibilis folyamatra

Reverzibilis folyamat esetén az I. főtétel

$$dE = DQ + DA,$$

ahol DQ és DA egyidejűleg az effektív és a valóságos energia átalakulásokat jelenti. Számítsuk ki DA -t (tehát a reverzibilis munkát), ha egy tetszőszerinti anizotróp homogén test $\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z, \gamma_{xy}, \gamma_{yz}, \gamma_{zx}$ elemi deformációt szenved. Ha a térfogati erők eredője zérus és így csak a felületi erők szerepelnek, akkor

$$DA = \int_{dV} (T_{xx}\varepsilon_x + T_{yy}\varepsilon_y + T_{zz}\varepsilon_z + T_{xy}\gamma_{xy} + T_{yz}\gamma_{yz} + T_{zx}\gamma_{zx}) dV, \quad (1)$$

ahol $T_{\mu\nu}$ ($\mu, \nu = x, y, z$) a feszültségi tenzor komponenseit jelenti. Izotróp homogén test esetén

$$T_{xx} = T_{yy} = T_{zz} = -p, \quad T_{xy} = T_{yz} = T_{zx} = 0,$$

másrészt $\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z$ jelentése szerint

$$\sum_{\nu=x,y,z} \varepsilon_\nu = \frac{d(dV)}{dV} = \text{relatív térfogatváltozás.}$$

Helyettesítsük be ezeket az értékeket (1)-be:

$$DA = - \int_{dV} p d(dV). \quad (2)$$

A dV -n belül p -t állandónak tekinthetjük (tehát V -től függetlennek) és így

$$DA = -p dV, \quad (3)$$

amit röviden *térfogat-munkának* nevezünk. Helyettesítsük (3)-at a dE kifejezésébe:

$$dE = DQ - p dV, \quad (4)$$

vagy

$$DQ = dE + p dV. \quad (5)$$

DQ -nak ebből az alakjából látható, hogy DQ nem teljes differenciál. U. i. már a legegyszerűbb esetben, tehát, ha E csak két változótól függ,

$$E = E(V, \vartheta), \quad \text{ill. } E = E(p, V),$$

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_\vartheta dV + \left(\frac{\partial E}{\partial \vartheta}\right)_V d\vartheta = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_p dV + \left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_V dp, \quad (6)$$

$$DQ = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_\vartheta + p\right] dV + \left(\frac{\partial E}{\partial \vartheta}\right)_V d\vartheta = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_p + p\right] dV + \left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_V dp.$$

Erről a formáról rögtön kiderül, hogy nem teljes differenciál. Tegyük fel u. i., hogy DQ teljes differenciál, azaz

$$DQ = \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_\vartheta dV + \left(\frac{\partial Q}{\partial \vartheta}\right)_V d\vartheta = \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_p dV + \left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_V dp. \quad (7)$$

Mivel feltevésünk szerint a (6) és (7) megfelelő együtthatóinak egyenlőknek kell lenniök (nem fog félreértést okozni, ha az indexeket elhagyjuk):

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_\vartheta + p = \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_\vartheta, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial \vartheta}\right)_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial \vartheta}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_V,$$

továbbá mivel

$$\frac{\partial^2 Q}{\partial V \partial \vartheta} = \frac{\partial^2 Q}{\partial \vartheta \partial V}, \quad \frac{\partial^2 Q}{\partial V \partial p} = \frac{\partial^2 Q}{\partial p \partial V},$$

következik, hogy

$$\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial \vartheta} = \frac{\partial^2 E}{\partial \vartheta \partial V} + \frac{\partial p}{\partial \vartheta}, \quad \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial p} = \frac{\partial^2 E}{\partial p \partial V} + \frac{\partial p}{\partial p}.$$

A dE teljes differenciál és így

$$\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial \vartheta} = \frac{\partial^2 E}{\partial \vartheta \partial V}, \quad \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial p} = \frac{\partial^2 E}{\partial p \partial V},$$

amit figyelembe véve:

$$\frac{\partial p}{\partial \vartheta} = 0, \quad \text{ill. } \frac{\partial p}{\partial p} = 0.$$

A második kifejezés nyilvánvaló ellentmondás, de az első is, mert p általában nem független ϑ -tól. Így az a feltevésünk, hogy DQ teljes differenciál, helytelen. A munka (3) alatti kifejezése szintén nem teljes differenciál, mivel p a V -n kívül ϑ -tól is függ és így a $p dV$ nem értelmezhet teljes differenciális változást.

Az adiabatikus folyamatot az jellemzi, hogy a folyamatban résztvevő rendszerre nézve $DQ = 0$. Ehhez azonban nem szükséges, hogy a rendszer adiabatikusan elszigetelt legyen, mert

$$DQ = \sum DQ_i = 0 \quad (8)$$

akkor is teljesülhet, ha a DQ_i -k külön-külön nem zérusok, sőt egyes DQ_i -k kívülről származó hőhatást is jelenthetnek. A folyamatot az teszi adiabatikussá, hogy minden egyes pillanatban a kívülről jövő hővel egyenlő mennyiségű hőt le is ad a rendszer. A (8) Pfaff-féle differenciálegyenlet az adiabatikus folyamat egyenlete. Egyetlen test adiabatikus reverzibilis változását (6) alapján a

$$\left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_\vartheta + p\right] dV + \left(\frac{\partial E}{\partial \vartheta}\right)_V d\vartheta = 0 \quad (9)$$

differenciálegyenlet írja le. Két ilyen — termikus egyensúlyban lévő, $\vartheta_1 = \vartheta_2 = \vartheta$ — test rendszerére vonatkozólag pedig

$$\left[\left(\frac{\partial E_1}{\partial V_1}\right)_\vartheta + p_1\right] dV_1 + \left[\left(\frac{\partial E_2}{\partial V_2}\right)_\vartheta + p_2\right] dV_2 + \frac{\partial}{\partial \vartheta} (E_1 + E_2)_V d\vartheta = 0. \quad (10)$$

Az adiabatikus folyamat többi tulajdonságával csak a II. főtétellel kapcsolatban foglalkozhatunk.

Az elemi munka

$$DA = -pdV$$

kifejezése csak akkor érvényes, (mint már említettük), ha távolbaható erők nem szerepelnek, tehát nincs u. n. technikai (vagy „hasznos”) munka. Jelöljük az elemi technikai munkát DW -vel, akkor általában

$$DA = DW - pdV. \quad (11)$$

DA -nak ezt a kifejezését összehasonlítva az irreverzibilis munkavégzés esetével,

$$DA = Da' + Da = Da' - pdV, \quad (12)$$

látjuk, hogy DW formailag mindig „nem-kompenzált hő“-ként szerepel, így technikai munka fellépése esetén a folyamat mindig irreverzibilis.

17. Az irreverzibilitás mértéke

Említettük már, hogy a nem-kompenzált hő, Da' , az irreverzibilitás mértékének tekinthető. Azonban, mivel Da' általában nem teljes differenciál, ez a mérték nem egyértelmű. A II. főtétellel kapcsolatban később majd részletesen foglalkozunk azzal a kérdéssel, hogy bizonyos Pfaff-féle kifejezéshez található-e az állapotathározóknak olyan $\tau \neq 0$ függvénye, amelyikkel elosztva teljes differenciált kapunk. Jelenleg nincs szükségünk a részletes vizsgálatra, mert DA alakjából rögtön látható, hogy p integráló osztó, tehát

$$\frac{DA_{\text{rev}}}{p} = -dV \quad (1)$$

teljes differenciál. Innen rögtön következik, hogy reverzibilis körfolyamatra

$$\text{rev} \oint \frac{DA}{p} \cong 0. \quad (2)$$

Így mindazon esetben, midőn a

$$DA = -pdV + Da' = pdV^* \quad (3)$$

egyenlet segítségével a V^* effektív térfogat értelmezhető (dV^* annak a térfogatváltozásnak felel meg, amelyik DA nagyságú reverzibilis munkavégzés esetén jönne létre),

$$Da' = -pd(V^* - V) = -pdV_{\text{irr}}. \quad (4)$$

dV_{irr} már egyértelmű mértéket szolgáltat az irreverzibilitás jellemzésére. A II. főtétellel kapcsolatban az irreverzibilitás más mértékeivel is megismerkedünk.

18. Egy speciális körfolyamat

Az I. főtételt tetszőszerinti körfolyamatra alkalmazva:

$$\oint DA + \oint DQ = 0, \quad (1)$$

függetlenül attól, hogy a folyamat reverzibilis, vagy irreverzibilis. Jelenleg az alábbi speciális körfolyamattal foglalkozunk:

A körfolyamatot végző rendszer három részből áll: két „munka-tartály“-ból és egy „gép“-ből. A tartályok nagy kiterjedésűek és arra képesek, hogy energiát adjanak le (vagy vegyenek fel) munka alakjában, anélkül, hogy ezáltal állapotuk változnék. A gép arra képes, hogy munkavégzést hőhatással, vagy fordítva, alakítson át. A gép kiterjedése kicsiny a tartályok kiterjedéséhez képest, így állapota az energia leadásával, illetve felvételével együtt változik. Az egyik tartály nyomása p_1 , a másiké p_2 . E tartályokat röviden p_1 - és p_2 -nek fogjuk nevezni. A feltevés szerint sem a p_1 , sem a p_2 tartály nyomása nem változik. A gép kezdetben a p_1 tartállyal van adiabatikusan kapcsolva és p_2 -től teljesen el van zárva, így kezdeti nyomása szintén p_1 , kezdeti térfogata V_1 . (1° állapot.) A körfolyamat négy lépésből áll:

I. lépés (1°-ból a 2° állapotba): a gép és a p_1 tartály közt $p_1 = \text{állandó}$ nyomáson A_1 nagyságú munkavégzés történik. ($A_1 > 0$, ha a gép vesz fel energiát és $A_1 < 0$, ha a gép ad le energiát.) A folyamat végére a gép bizonyos 2° állapotba jut.

II. lépés (2°-ból a 3° állapotba): a gép, mindkét tartálytól elzárva, nem mechanikai hatás útján, ($DA = 0$), környezetével energiát cserél, miközben nyomása p_1 -ről p_2 -re változik. (3° állapot.)

III. lépés (3°-ból a 4° állapotba): állandó p_2 nyomáson a p_2 és a gép között A_2 munkavégzés történik. A folyamat végére a rendszer bizonyos 4° állapotba jut.

IV. lépés (4°-ból az 1° állapotba): a gép mindkét tartálytól elzárva a II. lépésben szereplő folyamattal analóg folyamatot végez, miközben p_2 nyomása p_1 -re és többi állapotthározója szintén eredeti értékére megy vissza; a körfolyamat befejeződött.

Munkavégzés csak az I. és a III. lépés alatt történt, így

$$\oint DA = A_1 + A_2,$$

amit az (1)-be helyettesítve

$$A_1 + A_2 = - \oint DQ = K. \quad (2)$$

K a kifelé termelt hőhatást jelenti. A körfolyamat végére a gép térfogata változatlan, így (17,2) szerint

$$- \oint dV = \oint \frac{DA}{p} = \int_1^2 \frac{DA}{p_1} + \int_3^4 \frac{DA}{p_2} = 0.$$

Tudjuk, hogy az I. (1° → 2°) és a III. (3° → 4°) lépéseknél p_1 , illetve p_2 állandó, így az integrál jele elé hozhatók, amikor az integrál éppen az A_1 , illetve A_2 munkát adja:

$$\frac{A_1}{p_1} + \frac{A_2}{p_2} = 0. \quad (3)$$

Mivel $DA = -pdV$ csak reverzibilis folyamatra érvényes, (3) is csak ilyenkor áll fenn. A továbbiakban (2) és (3) felhasználásával néhány tételt fogunk bebizonyítani:

A II.-fajú munka-perpetuum-mobile lehetetlensége: Nincs olyan periódikus, reverzibilisen működő gép, amely pusztán egyetlen munka-tartályból való energia elvonás útján hőhatást produkálhatna.

Bizonyítás:

Ha csak egyetlen tartályunk van, akkor a gép a III. lépésnél ismét p_1 -el kapcsolódik, tehát (3)-ba $p_1 = p_2$ írandó, ahonnan p_1 -el való egyszerűsítés után

$$A_1 + A_2 = 0, \quad (p_1 = p_2 \neq 0).$$

Mint hogy pedig ez (2) szerint egyúttal a kifelé termelt hő is jelenti, nem történik hőhatás. Qu. e. d.

A további tételek bizonyításához felhasználjuk azt a tényt is, hogy egyensúlyi állapotban a nyomás mindig pozitív. Ezt figyelembe véve, az előbbinél általánosabb tételhez jutunk, melyek rendre a következők¹:

Reverzibilis körfolyamattal,

a) munkát csak úgy alakíthatunk hővé, ha egyúttal nagyobb nyomású tartályból kisebb nyomásúba munkavégzés formájában energia megy át;

b) kisebb nyomású testről csak egyidejű hőközlés árán vihetünk nagyobb nyomásúra munka formájában energiát;

c) hőt csak úgy alakíthatunk munkává, ha egyidejűleg kisebb nyomású testről nagyobb nyomásúra energia megy át munkavégzés formájában;

d) nagyobb nyomású testről kisebb nyomásúra csak munkának hővé való átalakulása árán mehet át energia munkavégzés formájában.

A c) és a d) tételek a b) és az a) megfordításai. Logikailag függetlenek egymástól és mind a négy egyidejűleg csak reverzibilis folyamatokra érvényes.

A tételek bizonyításai:

Tegyük fel, hogy van két különböző nyomású munka-tartályunk és

$$p_1 > p_2 > 0. \quad (4)$$

(3) és (4) alapján A_1 és A_2 különböző előjelűek:

$$\operatorname{sgn} A_1 = -\operatorname{sgn} A_2. \quad (5)$$

Ez azt jelenti, hogy az egyik tartály mindig felvesz, ugyanakkor a másik mindig lead munkát. Bevezetve a

$$x = \frac{p_1 - p_2}{p_1} = 1 - \frac{p_2}{p_1} \quad (6)$$

jelölést, (4) alapján

$$x > 0. \quad (7)$$

Szorozzuk be a (6) alatti egyenletet A_1 -el és a (3) segítségével elimináljuk $\frac{p_2}{p_1}$ -et:

$$x A_1 = A_1 + A_2 = K.$$

Mivel itt (7) szerint x mindig pozitív, A_1 (vagyis a nagyobb nyomású tartály munkája) a kifelé fejlesztett hővel egyenlő előjelű:

$$\operatorname{sgn} A_1 = \operatorname{sgn} K. \quad (8)$$

Innen a bizonyítás menete tételenként más.

¹ Ezek a tételek analógiái a II. főtételek-csoportba tartozó Clausius-Afanassjewa-féle tételeknek.

Ad a) Ha munka rovására fejlesztünk hőt, ez azt jelenti, hogy

$$K > 0.$$

Ebből (8) szerint

$$A_1 > 0,$$

vagyis a nagyobb nyomású tartály munkát ad le és így az (5)-t is figyelembe véve

$$A_2 < 0,$$

a kisebb nyomású tartály munkát vesz fel. Qu. e. d.

Ad b) Ha kisebb nyomású testről nagyobb nyomásúra munka megy át, akkor a feltétel szerint

$$A_1 < 0, \quad A_2 > 0.$$

Ebből (8) alapján

$$K < 0,$$

vagyis a rendszeren (gépen) történt munkavégzés. Qu. e. d.

Ad c) Midőn hő munkává alakul át:

$$K < 0.$$

Innen (8) szerint

$$A_1 < 0$$

és így (5)-ből

$$A_2 > 0.$$

Tehát a kisebb nyomású tartályból a nagyobb nyomásúba munka ment át, Qu. e. d.

Ad d) Ha nagyobb nyomású testről kisebb nyomásúra megy át munka, úgy

$$A_1 > 0, \quad A_2 < 0,$$

ahonnan (8) szerint

$$K > 0,$$

vagyis munka alakult hővé. Qu. e. d.

Ezzel a fenti tételeket igazoltuk.

Láttuk, hogy munka rovására hőt csak úgy termelhetünk, ha közben nagyobb nyomású tartályból kisebb nyomásúba munka megy át. Tehát a reverzibilisen és periodikusan működő gép nem tudja a felvett A_1 munkát 100%-osan hővé alakítani, mert A_1 -ből A_2 -nyi a másik tartályba megy át, anélkül, hogy hővé alakulna. A hőtermelés és a felvett munka viszonyát:

$$\frac{K}{A_1} = \frac{A_1 + A_2}{A_1} < 1, \quad (9)$$

hasznossági tényezőnek, vagy hatásfoknak nevezzük.¹

¹ Félreértések elkerülése végett jegyezzük meg: (5) alapján A_1 és A_2 különböző előjelűek, tehát itt $A_2 < 0$ és $A_1 > 0$, ezért $A_1 + A_2 < A_1$.

A (3)-beli összefüggést felhasználva

$$\frac{A_1 + A_2}{A_1} = \frac{p_1 - p_2}{p_1}, \quad (p_1 > p_2)$$

vagyis a hatások a (6) szerint meghatározott κ -val egyenlő:

$$\kappa = \frac{K}{A_1} = \frac{p_1 - p_2}{p_1} < 1. \quad (10)$$

A következőkben látni fogjuk, hogy irreverzibilis folyamat esetén a megfelelő hatások ennél mindig nagyobb, tehát κ minimális.

Hasznossági tényezőről sok más vonatkozásban is szó lehet. Ezzel a kérdéssel szintén a II. főtéttel kapcsolatban fogunk foglalkozni.

Most áttérünk arra az esetre, midőn az előbb szereplő körfolyamat irreverzibilis. Az irreverzibilis folyamat valóságos munkája két részből áll:

$$DA = -pdV + Da'. \quad (11)$$

Mivel $Da' > 0$, azért a valóságos munka nagyobb, mint $-pdV$, vagy

$$-DA < pdV. \quad (12)$$

A reverzibilis és az irreverzibilis esetet egybefoglalva:

$$DA \geq -pdV. \quad (13)$$

Ebből rögtön kiolvashatjuk a következő tételt:

*a nem-mechanikai folyamatot végző test térfogata nem csökkenhet*¹. U. i. ha $DA = 0$, akkor

$$0 \geq -pdV, \quad dV \geq 0. \quad (14)$$

Több testből álló rendszerre hasonló tétel érvényes:

$$\sum_{j=1}^N dV_j \geq 0.$$

Osszuk a (13) alatti egyenletet p -vel és integráljuk irreverzibilis körfolyamatra:

$$\oint \frac{DA}{p} > 0. \quad (15)$$

Alkalmazzuk ezt az egyenlőtlenséget az előbbieken megismert körfolyamatra (persze most már irreverzibilitást tételezve fel):

$$\frac{A_1}{p_1} + \frac{A_2}{p_2} > 0, \quad (16)$$

ami eltér a reverzibilis esetre érvényes (3) egyenlőségtől. A (2) most is vál-

¹ A mechanikailag zárt rendszer térfogata nem csökkenhet, sőt, amennyiben spontán folyamatok is fellépnek, a térfogat kifejezetten növekszik. Ez a tétel analógja az adiabatikusan zárt rendszerre vonatkozó entrópia-növekedési tételnek. Persze, mint ahogyan az entrópia növekedésének tétele nem terjeszhető ki a világegyetemre, ugyanígy ez sem. T. i. ezek a tételek azért érvényesek bizonyos rendszerekre, mert ezekről már előre tudjuk, hogy végállapotuk egyensúlyi állapot.

tozatlan formában érvényesül. A (2) és a (16) felhasználásával bebizonyíthatjuk e speciális irreverzibilis körfolyamatra vonatkozó alábbi tételeket:

Irreverzibilisen működő II.-fajú munka-perpetuum-mobile lehetséges. U. i., ha $p_1 = p_2 > 0$, akkor (16)-ból $A_1 + A_2 > 0$ és így (2) szerint $K > 0$. Qu. e. d.

Vizsgáljuk meg, hogy a reverzibilis folyamatra érvényes a), b), c), d) tételek érvényesek-e irreverzibilis folyamatokra is? Mivel $p > 0$, a (16) szerint nem lehet mindkét A_i ($i = 1, 2$) negatív, különben (16) nem teljesülhetne. Így

$$\text{vagy csak } A_1 > 0, \quad A_2 > 0$$

$$\text{vagy csak } \text{sgn } A_1 = -\text{sgn } A_2 \quad (17)$$

lehetséges. Ugyancsak a (16)-ból adódik, hogy

$$A_1 > -\frac{p_1}{p_2} A_2, \quad A_2 > -\frac{p_2}{p_1} A_1. \quad (18)$$

Feltéve, hogy $p_1 > p_2$ és a (18)-beli egyenlőtlenségeket (2)-vel kapcsolatba hozva

$$K = A_1 + A_2 > A_1 \left(1 - \frac{p_2}{p_1}\right) = \kappa A_1,$$

$$K = A_1 + A_2 > A_2 \left(1 - \frac{p_1}{p_2}\right) = \frac{\kappa}{\kappa - 1} A_2, \quad (19)$$

ahol κ jelentése (6)- és (7)-ből ismeretes. Látjuk, hogy a K és A_i -k előjele közt nem lehet olyan egyértelmű kapcsolatot találni, mint amilyen reverzibilis folyamatok esetén fennállt. Ebből máris sejthetjük, hogy az a), b), c), d) tételek nem mindegyike érvényesül irreverzibilis folyamatokra is.

Ad a) Alakítsunk át munkát hővé, azaz legyen $K > 0$. Mivel (19) szerint ilyenkor κA_1 és $\frac{\kappa}{\kappa - 1} A_2$ a K pozitív számnál kisebb lehet pozitív és negatív A_i értékeknél egyaránt, az a) tétel nem érvényes.

Ad b) Juttassunk kisebb nyomású testről munkavégzés útján energiát nagyobb nyomású testre. Ilyenkor $A_1 < 0$ és $A_2 > 0$. Így (19) szerint K -nak nagyobbak kell lennie mint bizonyos negatív szám, ezt a követelményt pedig nemcsak pozitív, hanem bizonyos negatív K -k is teljesítik. Tehát irreverzibilis folyamatra b) sem érvényes.

Ad c) Midőn a hő munkává alakul át

$$K < 0.$$

A (19) szerint ez viszont csak $A_1 < 0$ esetén teljesülhet és így (17) szerint $A_2 > 0$. Tehát a c) tétel irreverzibilis folyamatra is érvényes.

Ad d) Ha nagyobb nyomású testről kisebb nyomásúra munka megy át, akkor

$$A_1 > 0, \quad A_2 < 0.$$

A (19)-beli mindkét formula szerint ilyenkor mindenképp $K > 0$, tehát d) is érvényesül.

Az irreverzibilis folyamat hőtermelésének hatásoka (19) szerint

$$\frac{K}{A_1} > \kappa = \frac{p_1 - p_2}{p_1},$$

tehát nagyobb mint a reverzibilisé.

A hűtés folyamata a fent leírt körfolyamattal valósítható meg, mégpedig a c)-beli esettel, amidőn hőt munkává alakítunk át. A hűtés azáltal következik be, hogy egy test hőhatás formájában állandóan energiát ad le, azaz $K < 0$. A c) tétel szerint ilyenkor $A_1 < 0$ és $A_2 > 0$ mind reverzibilis, mind pedig irreverzibilis folyamatnál. Így a test hűtését azzal érjük el, hogy egyidejűleg kisebb nyomású testről nagyobb nyomásúra munkát viszünk át. Persze az itt szereplő eset a valóságosnak csak idealizált határeset.

19. Speciális hőelméleti folyamatok és anyagi állandók

Eddig a következő állapotváltozókkal ismerkedtünk meg: térfogat (V)¹, nyomás (p), koncentráció (c), empirikus hőmérséklet (ϑ), kémiai potenciál (φ), belső energia (E). Mivel ezek egy része is elegendő az állapot egyértelmű meghatározására, nem mind függetlenek egymástól; néhány ismeretéből a többi az állapotegyenletek felhasználásával kiszámítható. Az állapotegyenletek azonban nemcsak állapotváltozókat, hanem a test anyagi minőségétől függő *anyagi állandókat* is tartalmaznak. Az anyagi állandó olyan tulajdonságot jelent, amely adott állapotban az anyagi minőségre jellemző. Szó sincs tehát arról, hogy ezek az állapottól független értékek. Az anyagi minőség nemcsak egységes kémiai vegyületekre, vagy elemre vonatkozhat, hanem elegyre is. Az elegy kémiai jellemzésére a koncentráció-adatok szolgálnak. Így az anyagi állandók értelmezésénél a koncentrációk rögzítve tartandók, mivel változásokkal az anyagi minőség is megváltozik.

Az anyagi állandók bizonyos különleges megszorításokkal végbemenő reverzibilis folyamatok kapcsán nyernek explicit értelmezést. E különleges folyamatok a következők:

- adiabatikus folyamat, ha $DQ = 0$,
- izoterm folyamat, ha ϑ állandó,
- izochor folyamat, ha V állandó,
- izobár folyamat, ha p állandó,
- politropikus folyamat, (alább értelmezzük).

Az egyes folyamatokat konkrétan a következőképp lehet megvalósítani:

- adiabatikus folyamatot a rendszer hőszigetelésével;
- izoterm folyamatot a rendszernek végtelen (igen nagy) kiterjedésű tartállyal való termikus kapcsolásával;
- izochor folyamatot a rendszernek állandó térfogatú tartályba való helyezésével;
- izobár folyamatot a rendszernek végtelen (igen nagy) kiterjedésű tartállyal való mechanikai kapcsolásával, (a tartály és a rendszer közt csak mechanikai kölcsönhatás lehetséges).

Térjünk át az anyagi állandók értelmezésére. A *hőhatás folytán felvett elemi energia és az ezzel járó elemi hőmérsékletváltozás viszonyát hőkapacitásnak* nevezzük. Az értelmezés azonban így még nem teljes, mert a

$$\frac{DQ}{d\vartheta}$$

hányadosnak nincs értelme. A DQ u. i. nem lévén teljes differenciál, a fenti

¹ V a teljes térfogatot, v a fajlagos térfogatot jelenti. Az állapot egyértelmű jellemzésére v szükséges. Midőn ezeket a körülményeket nem kell figyelembe vennünk, elvileg mindegy, hogy V -t, vagy v -t használjuk.

hányados nem differenciáhányados, vagy ami ugyanazt jelenti: a differenciálandó Q függvény egyáltalán nem létezik és nem létező függvénynek differenciáhányadosa sem lehet. A DQ és vele együtt a hőkapacitás csak akkor válik határozottá, ha a változás lehetőségét az állapotternek adott pályájára korlátozzuk. A *korlátozás módjától függően többféle hőkapacitás lehetséges*. A következőkben a hőkapacitás helyett inkább a tömegegység hőkapacitásával: a *fajhővel* foglalkozunk, mivel ez a test tömegétől független adat. A gram-molnyi anyag hőkapacitását *molhőnek* nevezzük. Vonatkoztassuk az eddig megismert termodinamikai mennyiségeket a tömegegységre, akkor a segítségével értelmezett hőkapacitás fajhőt jelent.

Az előbb értelmezett különleges folyamatok mindegyike olyan megszorítást tartalmaz, amely a DQ -t teljes differenciállá teszi és így mindegyikhez egy-egy fajta fajhő fogalma fűződik. Mivel állandó anyagi összetétel esetén a testnek csak két állapotváltozója változik, az elemi hőhatás a következő alakban írható:

$$DQ = c_x d\vartheta + l_x dx, \quad (1)$$

ahol független állapotváltozókat a ϑ hőmérsékletet és egy másik x paramétert választottunk. Az x állandó értékénél

$$DQ = dQ_x = c_x d\vartheta \quad (2)$$

teljes differenciál és így¹

$$c_x = \frac{dQ_x}{d\vartheta} \quad (3)$$

épp az állandó x -hez tartozó fajhőt jelenti. Ha a hőhatás izotermikusan történik, $DQ = dQ_x$ szintén teljes differenciál,

$$dQ_x = l_x dx, \quad (4)$$

ahol

$$l_x = \frac{dQ_x}{dx} \quad (5)$$

az izoterm folyamatnak az x változásához tartozó *látens hője*. Határozzuk meg most már c_x és l_x konkrét alakját. Mivel (16.6) szerint

$$DQ = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_\vartheta + p \right] dV + \left(\frac{\partial E}{\partial \vartheta} \right)_V d\vartheta, \quad (6)$$

azonnal következik, hogy $x = V$ esetén a keresett koefficiensek, vagyis az állandó *térfogathoz tartozó fajhő*

$$c_V = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_V; \quad (7)$$

a *dilatációs hő* pedig:

$$l_V = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_\vartheta + p \right]. \quad (8)$$

A jelölésmódra vonatkozólag közbevetve megjegyezzük, hogy a hőelméletben gyakran kitesszük az indexet a parciális differenciáhányados mellé, ami természetesen nemcsak

¹ *L. Handb. d. Phys.* IX. 25. old.

azt jelenti, hogy pl. E a ϑ szerint differenciálendő állandó V -nél, hiszen a parciális differenciálhányados fogalmában már benne van, hogy az egyik változó kivételével a többi állandónak tekintendő. Az index kitévése azért szükséges, mert az előbbi konkrét esetben pl. E nemcsak a V és ϑ , hanem ϑ és bármely x függvénye is lehetne és az index épp azt tudatja, hogy a differenciálendő függvényt mely változókkal fejeztük ki. A c_V kifejezése tehát helyesen így olvasandó: E mint V és ϑ függvénye a ϑ szerint differenciálendő.

Tetszésszerűen x -re áttérve, dV -t állítsuk elő x és ϑ segítségével:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial \vartheta} \right)_x d\vartheta + \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_\vartheta dx \quad (9)$$

és helyettesítsük be DQ -nak (7)-beli alakjába. Ekkor¹

$$DQ = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_\vartheta + p \right] \left[\left(\frac{\partial V}{\partial \vartheta} \right)_x d\vartheta + \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_\vartheta dx \right] + \left(\frac{\partial E}{\partial \vartheta} \right)_V d\vartheta,$$

ahonnan az állandó x -hez tartozó fajhő;

$$c_x = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_\vartheta + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial \vartheta} \right)_x + c_V \quad (10)$$

és állandó ϑ -nál

$$l_x = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_\vartheta + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_\vartheta. \quad (11)$$

Innen mármint azonnal megállapíthatjuk a különböző konkrét x -ekhez tartozó fajhőket. Ha $x = p$, az *állandó nyomáshoz tartozó fajhőt*

$$c_p = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_\vartheta + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_\vartheta + c_V \quad (12)$$

és a *kompressziós hő*

$$l_p = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_\vartheta + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_\vartheta \quad (13)$$

nyerjük. Az *adiabatikus folyamat fajhője*

$$c_s = 0,$$

mivel a hőmérséklet változása ilyenkor nem jár hőhatással. Ennek megfelelően az adiabatus folyamat differenciálegyenlete ($c_s = 0$ -ból, (10) alapján):

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \vartheta} \right)_{ad} = - \frac{\left(\frac{\partial E}{\partial \vartheta} \right)_V}{\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_\vartheta + p}. \quad (14)$$

¹ Azt is csinálhattuk volna, hogy (6)-t mindjárt dx és $d\vartheta$ segítségével fejezzük ki tehát E -t közvetlenül x és ϑ függvényeként differenciáljuk, amikor

$$DQ = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial x} \right)_\vartheta - p \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_\vartheta \right] dx + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial \vartheta} \right)_x - p \left(\frac{\partial V}{\partial \vartheta} \right)_x \right] d\vartheta.$$

Ez nyilván egyezik a szövegbeli előállítással, azonban annál nehezebben kezelhető kifejezés.

Az *izoterm változáshoz tartozó fajhő* viszont

$$c_\vartheta = \pm \infty,$$

mivel ilyenkor véges mennyiségű hőhatás sem vezet a hőmérséklet megváltozásához.

A fajhő e különleges értékein kívül más állandó értékek is létezhetnek. Minden olyan folyamatot, amelyiknél $c_x = \text{állandó}$, *politropikus folyamatnak* nevezünk. Ennek megfelelően a politropikus folyamat differenciálegyenlete

$$\left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_\vartheta + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial \vartheta} \right)_x + \left(\frac{\partial E}{\partial \vartheta} \right)_V = \text{állandó}. \quad (15)$$

A különböző $c_x = \text{állandó}$ értékek más és más $x = x(\vartheta, V)$ függvényt értelemnek, amelyek értéke egy-egy politropikus folyamatnál állandó; így a politropikus folyamat hőhatása teljes differenciál:

$$dQ_x = c_x d\vartheta.$$

A politrop folyamatok jelentősége abban áll, hogy általuk szabályozni tudjuk a befektetett hőhatással járó hőmérsékletváltozást. Ugyanis, mivel $c_x = \text{állandó}$, a Q_x hőhatással járó hőmérsékletváltozás

$$\vartheta_2 - \vartheta_1 = \frac{Q_x}{c_x}.$$

Tehát, ha azt akarjuk, hogy $\vartheta_2 - \vartheta_1$ kicsiny legyen, akkor c_x -t nagyoknak, ellenkező esetben kicsinynek választjuk. Természetesen annak technikai megvalósítása, hogy c_x adott értékű legyen a folyamat minden szakaszában, sokszor igen nagy gyakorlati nehézségekbe ütközik. A folyamat differenciálegyenletét célszerű az x bevezetésével átalakítani. Mivel

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \vartheta} \right)_x = - \frac{\left(\frac{\partial x}{\partial \vartheta} \right)_V}{\left(\frac{\partial x}{\partial V} \right)_\vartheta},$$

a (15) egyenlet végső alakja

$$\left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_\vartheta + p \right] \left(\frac{\partial x}{\partial \vartheta} \right)_V = (c_V - c_x) \left(\frac{\partial x}{\partial V} \right)_\vartheta. \quad (16)$$

A megoldásként nyert $x = x(\vartheta, V) = \text{állandó}$ görbékét *politropoknak* nevezzük. Az előbbieket szerint az adiabatus és az izotermikus folyamat a politropikusnak speciális esete.

A későbbiekben részletesebben tárgyalandó „hőtartalom“ nevű hőelméleti állapothatározó segítségével az állandó nyomáshoz tartozó fajhő igen egyszerűen fejezhető ki. A hőtartalom (l. a 34. pontot) definíciója:

$$H = E + pV. \quad (17)$$

Innen

$$dH = dE + p dV + V dp,$$

azaz

$$dH = DQ + V dp. \quad (18)$$

Ha p állandó ($dp = 0$), akkor

$$dQ_p = dH,$$

tehát

$$c_p = \frac{dQ_p}{d\vartheta} = \left(\frac{\partial H}{\partial \vartheta} \right)_p; \quad (19)$$

vagyis az állandó nyomáshoz tartozó fajhő a hőtartalommal olyan kapcsolatban van, mint az állandó térfogathoz tartozó fajhő a belső energiával. Hasonlóképpen

$$l_p = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_s - V.$$

A fajhőn és a latens hőn kívül más anyagi állandók is szerepelnek. A

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial \vartheta} \right)_p d\vartheta + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_s dp \quad (20)$$

összefüggésből az állandó nyomáson ($dp = 0$) történő térfogatváltozás viszonylagos értéke

$$\frac{dV}{V} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \vartheta} \right)_p d\vartheta = \alpha d\vartheta, \quad (21)$$

ahol az

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \vartheta} \right)_p \quad (22)$$

tényezőt *hőtágulási együtthatónak* nevezzük. Ugyancsak (20)-ból következik, hogy az állandó hőmérsékleten történő relatív térfogatváltozás

$$\frac{dV}{V} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_s dp = -\kappa dp, \quad (23)$$

ahol

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_s \quad (24)$$

a *komprimálási együttható*.

A nyomás (feszültség) elemi megváltozása

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_s dV + \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_V d\vartheta, \quad (25)$$

ahonnan az izochor folyamattal járó relatív nyomásváltozás

$$\frac{dp}{p} = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_V d\vartheta = \beta d\vartheta, \quad (26)$$

amelyben

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_V \quad (27)$$

a *feszültségi együttható*.

Az anyagi állandók közül bizonyosak összefüggenek egymással. Helyettesítsük be a c_p (12)-beli kifejezésébe l_p -nek (8) és α -nak (22) szerinti alakját,

akkor

$$c_p - c_v = \alpha l_p V. \quad (28)$$

α , β és κ közül egyik szintén függ a másik kettőtől. Helyettesítsük be a (25) képletbe dV értékét a (20)-ból, akkor

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_V d\vartheta + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_s \left[\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_s dp + \left(\frac{\partial V}{\partial \vartheta} \right)_p d\vartheta \right].$$

Rendezzük ezt a kifejezést:

$$\left\{ \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_V + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_s \left(\frac{\partial V}{\partial \vartheta} \right)_p \right\} d\vartheta + \left\{ \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_s \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_s - 1 \right\} dp = 0,$$

akkor — mivel a dp együtthatója zérus — szükséges, hogy a $d\vartheta$ együtthatója is zérus legyen:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_V + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_s \left(\frac{\partial V}{\partial \vartheta} \right)_p = 0.$$

Ide rendre behelyettesítve α , β és κ értékét, a

$$\beta = \frac{\alpha}{\kappa \cdot p} \quad (29)$$

összefüggéshez jutunk.

20. Átalakulási hő. Kirchhoff törvénye

Midőn egy-egy termodinamikai rendszer más termodinamikai rendszerrel alakul át (amelyik az eredetivel termodinamikailag nem egyenértékű), az átalakulás folyamatát általában hőhatás kíséri. Ezt a hőátalakulási hőnek nevezzük. (Megjegyezzük, hogy itt vagy fázis, vagy kémiai átalakulásról van szó.) Mivel a hőhatás előjele nem a rendszer, hanem a folyamat (reakció) szempontjából ítélendő meg: az átalakulási hő akkor pozitív, ha a folyamat hőfejlődéssel jár (a rendszer ad le energiát) és akkor negatív, ha a folyamat a környezetből való hőelvonással jár (a rendszer vesz fel energiát). Első esetben a folyamatot *exotermnek*, a másodikban *endotermnek* nevezzük. Mivel

$$DQ = dE + p dV,$$

ill.

$$DQ = dH - V dp$$

és mivel az értelmezés szerint DQ negatívja jelenti az átalakulási hő: az állandó térfogathoz tartozó átalakulási hő

$$Q_V = - \int_1^2 DQ = E_1 - E_2 = -\Delta E, \quad (V = \text{állandó})$$

az állandó nyomáson végbemenő folyamat átalakulási hője pedig

$$Q_p = - \int_1^2 DQ = H_1 - H_2 = -\Delta H. \quad (p = \text{állandó})$$

Az átalakulás folytán a test hőkapacitása is megváltozik. Legyen a kiinduló anyagok rendszere K komponensű. Ekkor a test belső energiája és hőtartalma

$$E_1 = \sum_{i=1}^K E_1^i, \quad H_1 = \sum_{i=1}^K H_1^i;$$

továbbá az állandó térfogathoz és állandó nyomáshoz tartozó hőkapacitása

$$C_{V_1} = \sum_{i=1}^K C_{V_1}^i, \quad C_{p_1} = \sum_{i=1}^K C_{p_1}^i.$$

Az átalakulás folytán a végtermékek rendszere általában másfajta K' számú komponensből áll. A végtermékek rendszerének megfelelő adatai

$$E_2 = \sum_{l=1}^{K'} E_2^l, \quad H_2 = \sum_{l=1}^{K'} H_2^l;$$

$$C_{V_2} = \sum_{l=1}^{K'} C_{V_2}^l, \quad C_{p_2} = \sum_{l=1}^{K'} C_{p_2}^l.$$

Így az átalakulási hő

$$Q_V = E_1 - E_2 = \sum_{i=1}^K E_1^i - \sum_{l=1}^{K'} E_2^l,$$

$$Q_p = H_1 - H_2 = \sum_{i=1}^K H_1^i - \sum_{l=1}^{K'} H_2^l.$$

Differenciáljuk ezeket a hőmérséklet szerint, akkor

$$\frac{dQ_V}{d\mathcal{S}} = \left(\frac{\partial E_1}{\partial \mathcal{S}} \right)_V - \left(\frac{\partial E_2}{\partial \mathcal{S}} \right)_V = \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial E_1^i}{\partial \mathcal{S}} \right)_V - \sum_{l=1}^{K'} \left(\frac{\partial E_2^l}{\partial \mathcal{S}} \right)_V,$$

$$\frac{dQ_p}{d\mathcal{S}} = \left(\frac{\partial H_1}{\partial \mathcal{S}} \right)_p - \left(\frac{\partial H_2}{\partial \mathcal{S}} \right)_p = \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial H_1^i}{\partial \mathcal{S}} \right)_p - \sum_{l=1}^{K'} \left(\frac{\partial H_2^l}{\partial \mathcal{S}} \right)_p.$$

Látjuk, hogy a jobboldal a kezdeti és végtermékek kapacitásának különbségét tartalmazza; ha behelyettesítjük őket, *Kirchhoff* törvényéhez jutunk:

$$\frac{dQ_V}{d\mathcal{S}} = C_{V_1} - C_{V_2} = \sum_{i=1}^K C_{V_1}^i - \sum_{l=1}^{K'} C_{V_2}^l = \Delta C_V,$$

$$\frac{dQ_p}{d\mathcal{S}} = C_{p_1} - C_{p_2} = \sum_{i=1}^K C_{p_1}^i - \sum_{l=1}^{K'} C_{p_2}^l = \Delta C_p.$$

E szerint az átalakulási hőnek a hőmérséklet egységére eső megváltozása mindig egyenlő a kiinduló és végtermékek az adott hőmérsékleten fennálló hőkapacitásának különbségével.

Az átalakulási hő fogalmára és *Kirchhoff* törvényére a harmadik főtétel tárgyalásakor lesz szükségünk.

Az átalakulások közelebbi természetére vonatkozólag a következőket említjük meg. Bizonyos anyag többféle halmazállapotú lehet: gáz, folyadék, szilárd (ezen belül többféle allotrop módosulat). A megfelelő átalakulások:

1. allotrop átalakulás (all. I. \leftrightarrow all. II.)
2. olvadás (szilárd \rightarrow folyékony)
3. fagyás (folyékony \rightarrow szilárd)
4. szublimálás (szilárd \rightarrow gáznemű)
5. lecsapódás (gáznemű \rightarrow szilárd)
6. párolgás (folyékony \rightarrow gáznemű)
7. lecsapódás (gáznemű \rightarrow folyékony)
8. keveredés (speciálisan oldódás)
9. szétválás (speciálisan kiválás)
10. kémiai reakció.

Az említett átalakulások mindegyikére alapvetően jellemző a megfelelő átalakulási hő. Ezen az alapon beszélhetünk pl. *párolgási hőről, olvadáshőről*, stb. Később ezekkel a problémákkal még részletesen foglalkozunk.

III. A REVERZIBILIS FOLYAMATOK MÁSODIK FŐTÉTELE

21. A Pfaff-féle kifejezés integráló osztója

Láttuk már, hogy az elemi hőhatás általában nem teljes differenciál, hanem az állapotváltozóknak u. n. *Pfaff*-féle kifejezése:

$$DQ = \sum_{r=1}^n Y_r dx_r, \quad (1)$$

ahol az Y_r -k az x_r állapotváltozók differenciálható függvényei. Ha $DQ = d\varphi$ teljes differenciál, akkor, mivel

$$d\varphi = \sum_{r=1}^n \frac{\partial \varphi}{\partial x_r} dx_r, \quad (2)$$

és mivel az (1) és a (2) megfelelő együtthatóinak egyenlőeknek kell lenniök:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x_r} = Y_r.$$

Mégegyszeri differenciálás útján következik, hogy

$$\frac{\partial Y_r}{\partial x_u} = \frac{\partial Y_u}{\partial x_r}. \quad (r, u = 1, 2, \dots, n)$$

E feltételek azonban csak bizonyos különleges esetekben teljesülnek és a DQ csak ilyenkor lehet teljes differenciál. Ha van legalább egy olyan r, u érték-pár amelyekre

$$\frac{\partial Y_r}{\partial x_u} \neq \frac{\partial Y_u}{\partial x_r},$$

akkor DQ közvetlenül nem integrálható. Láttuk pl., hogy a (16,6) is ilyen.

Más egyszerű példa a nem teljes differenciálra a

$$DQ = x_2 dx_1 + dx_2 \quad (3)$$

kifejezés. Itt u. i.

$$Y_1 = x_2, \quad Y_2 = 1,$$

ahonnan

$$\frac{\partial Y_2}{\partial x_1} = 0, \quad \frac{\partial Y_1}{\partial x_2} = 1$$

azaz

$$\frac{\partial Y_2}{\partial x_1} \neq \frac{\partial Y_1}{\partial x_2}.$$

Lehetséges-e mégis az ilyen kifejezések integrációja általánosan, vagy legalább bizonyos esetekben és ha igen, akkor hogyan? Előzőleg a DQ közvetlen integrálásának kérdését már érintettük, most még kiegészítjük az ott elmondottakat, majd a nem teljes differenciálok integrálhatóságának kérdésével foglalkozunk.

Az a tény, hogy a DQ nem teljes differenciál, azt jelenti, hogy az $\int_1^2 DQ$ értékét a kezdeti és végállapot nem szabja meg egyértelműen. Tehát $\int_1^2 DQ$ határozatlan és csak úgy válik határozottá, ha azt is megadjuk, hogy a változás az állapotternek melyik pályáján történik. U. i. az n -dimenziós tér görbét $n-1$ számú egyenlet jellemzi:

$$g_i(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0, \quad (i = 1, 2, \dots, n-1)$$

ahonnan az állapothatározók lehetséges megváltozásai számára ugyancsak $n-1$ számú egyenletet kapunk:

$$\sum_{r=1}^n \frac{\partial g_i}{\partial x_r} dx_r = 0. \quad (i = 1, 2, \dots, n-1)$$

Ezeknek az egyenleteknek a felhasználásával (1)-ből, egyetlen λ kivételével, minden változó eliminálható¹ és így

$$dQ = G(\lambda)d\lambda$$

az állapotternek adott pályáján mindig teljes differenciál.

Az (1) nemcsak közvetlenül integrálható, azaz nemcsak akkor, ha az integrációs út meg van adva, hanem akkor is, ha mellékfeltételként nem szerepel olyan megszorítás, amely DQ -t teljes differenciállá alakítja. Az integrálhatóság szükséges és elegendő feltétele², hogy

az állapotnak létezzék (legalább egy) olyan függvénye, amely akkor és csak akkor nem változik, ha $DQ=0$.

Legyen ez a függvény

$$\sigma = \sigma(x_1, x_2, \dots, x_n),$$

akkor előbbi megállapításunk így fogalmazható: σ a DQ -val olyan viszonyban van, hogy

$$d\sigma = 0 \text{ akkor és csakis akkor, ha } DQ = 0,$$

$$d\sigma \neq 0 \text{ akkor és csakis akkor, ha } DQ \neq 0.$$

Világos, hogy ezzel ugyancsak egyenértékű megállapítás:

$$DQ = \tau d\sigma, \quad (4)$$

ahol τ szintén az állapothatározók függvénye és zérustól különböző. A (4)

¹ λ általában nem az x_r -k valamelyike, hanem az x_r -k segítségével kifejezhető újabb változó.

² Ez tulajdonképpen nem is feltétel, hanem az integráló osztó létezésének triviális átfogalmazása. A fizikai alkalmazás szempontjából azonban, az integráló osztó létezésének ilyen formában való megállapítása igen nagy előnyökkel jár. Ezt az entrópia-axiómával kapcsolatban világosan fogjuk látni.

szerint ugyanis DQ -hoz egy teljes differenciált rendeltünk. Mivel a DQ -ból τ -val való osztás által lesz teljes differenciál:

$$\frac{DQ}{\tau} = d\sigma = \sum_{r=1}^n \frac{Y_r}{\tau} dx_r,$$

τ -t *integráló osztónak*, illetve $\frac{1}{\tau}$ -t *integráló tényezőnek* nevezzük.

Van-e a Pfaff-féle kifejezésnek mindig integráló osztója, vagy csak bizonyos esetekben? A *kétváltozós kifejezésnek mindig van integráló osztója*, vagyis, ha

$$DQ = Y_1 dx_1 + Y_2 dx_2,$$

akkor DQ -hoz mindig rendelhető olyan σ , amely akkor és csakis akkor nem változik, ha $DQ=0$.

Ez egyszerűen belátható. U. i. a $DQ=0$, vagyis az

$$Y_1 dx_1 + Y_2 dx_2 = 0,$$

ill.

$$\frac{dx_1}{dx_2} = -\frac{Y_2}{Y_1}$$

differenciálegyenlet mindig megoldható¹. A megoldásként nyert egyparaméteres integrál-görbesereg mindegyike egy-egy $DQ=0$ -hoz tartozik és így épp olyan $\sigma = \sigma(x_1, x_2)$ függvény előállítását szolgáltatja, amely akkor és csakis akkor nem változik, ha $DQ=0$. Ebből viszont az következik, hogy mindig van olyan $\tau = \tau(x_1, x_2) \neq 0$ függvény, amelyikre nézve

$$d\sigma = \frac{DQ}{\tau} = \frac{Y_1}{\tau} dx_1 + \frac{Y_2}{\tau} dx_2.$$

Ezzel állításunkat igazoltuk.

Figyelembe véve, hogy

$$d\sigma = \frac{\partial \sigma}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial \sigma}{\partial x_2} dx_2 \quad (5)$$

és a $d\sigma$ kétféle kifejezésének megfelelő tagjait összehasonlítva:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x_1} = \frac{Y_1}{\tau}, \text{ ill. } \frac{\partial \sigma}{\partial x_2} = \frac{Y_2}{\tau}, \quad (6)$$

vagyis

$$\tau = \frac{Y_1}{\frac{\partial \sigma}{\partial x_1}} = \frac{Y_2}{\frac{\partial \sigma}{\partial x_2}}.$$

Ez utóbbi egyenlet τ és σ közt létesít kapcsolatot.

A

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial x_1 \partial x_2} = \frac{\partial^2 \sigma}{\partial x_2 \partial x_1}$$

¹ C. Carathéodory: *Math. Ann.* 67, 355, (1909).

egyenlőség felhasználásával (6)-ból a τ integráló osztó differenciálegyenletét kapjuk. U. i. (6)-ban x_2 , ill. x_1 szerint differenciálva és a két differenciálhányadosát egyenlővé téve:

$$\frac{\partial}{\partial x_2} \left(\frac{Y_1}{\tau} \right) = \frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{Y_2}{\tau} \right).$$

A differenciálás elvégzése és egyszerű rendezés után az integráló osztóra a következő egyenletet¹ nyerjük:

$$\frac{\partial Y_1}{\partial x_2} - \frac{\partial Y_2}{\partial x_1} = Y_1 \frac{\partial \log \tau}{\partial x_2} - Y_2 \frac{\partial \log \tau}{\partial x_1}. \quad (7)$$

Pl. a (3) nem teljes differenciál integráló osztójának egyenlete

$$x_2 \frac{\partial \log \tau}{\partial x_2} - \frac{\partial \log \tau}{\partial x_1} = 1,$$

amelynek egyik megoldása $\tau = x_2$ és így

$$d\sigma = \frac{DQ}{x_2} = \frac{dx_2}{x_2} + dx_1,$$

ahonnan

$$\sigma = x_1 + \log x_2 + \sigma_0.$$

Hasonlóképpen nyerhetjük a (16,6) integráló osztójának differenciálegyenletét. Mivel ott

$$x_1 = V, \quad x_2 = \vartheta;$$

$$Y_1 = \frac{\partial E}{\partial V} + p, \quad Y_2 = \frac{\partial E}{\partial \vartheta};$$

a (7)-be való behelyettesítéssel következik, hogy

$$\frac{\partial p}{\partial \vartheta} = \left(\frac{\partial E}{\partial V} + p \right) \frac{\partial \log \tau}{\partial \vartheta} - \frac{\partial E}{\partial \vartheta} \cdot \frac{\partial \log \tau}{\partial V}. \quad (8)$$

Az egyenlet akkor oldható meg, ha E és p a V és ϑ függvényeként ismeretes.

Egyetlen integráló osztó és hozzátartozó σ létezése egyúttal végtelen sok integráló osztó és végtelen sok hozzárendelt teljes differenciál existenciáját biztosítja. Ugyanis σ -t bármelyik kölcsönösen egyértelmű $\psi(\sigma)$ függvénye és τ -t bármely

$$\tau \psi(\sigma), \text{ ill. } \frac{\tau}{\psi(\sigma)}$$

helyettesíti. Osszuk, illetve szorozzuk (4)-ben τ -t $\psi(\sigma)$ -val, akkor

$$\frac{DQ}{\tau} = \psi(\sigma) d\sigma, \text{ ill. } \frac{DQ}{\tau \psi(\sigma)} = \frac{d\sigma}{\psi(\sigma)}.$$

Mivel mind a $\psi(\sigma) d\sigma$, mind $\frac{d\sigma}{\psi(\sigma)}$ teljes differenciál, az említett kifejezések valóban integráló osztók.

¹ Az egyenlet megoldható, persze feltételezve, hogy az Y_i -k parciális differenciálhányadosai léteznek, ami a termodinamikában mindig fennáll.

Eddigi megállapításainkat összefoglalva kimondhatjuk, hogy a kétváltozós Pfaff-féle kifejezésnek mindig van integráló osztója, amelyek száma végtelen sok. Az integráló osztó meghatározására a (7) egyenlet szolgál. Valamely integráló osztóhoz tartozó σ -t a (6) egyenletből kapjuk.

A három és több változót tartalmazó Pfaff-féle kifejezésnek nincs mindig integráló osztója, vagyis nem létezik mindig olyan σ függvény, amely csak $DQ=0$ esetén nem változik. Állapítsuk meg, mi a szükséges feltétele az integráló osztó létezésének?

Ha az n -változós Pfaff-féle kifejezésnek integráló osztója van, akkor

$$DQ = \tau d\sigma = \sum_{i=1}^n Y_i dx_i,$$

$$d\sigma = \sum_{i=1}^n \frac{Y_i}{\tau} dx_i.$$

Másrészt

$$d\sigma = \sum_{i=1}^n \frac{\partial \sigma}{\partial x_i} dx_i$$

és így

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x_i} = \frac{Y_i}{\tau}. \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (9)$$

Ezek a (6) alatti egyenleteknek tetszőszerinti számú változóra való általánosításai. Ahogyan (6)-ból a (7)-t nyerjük, ugyanúgy (9)-ből bármely i és k -ra vonatkozólag a τ integráló osztónak egy-egy differenciálegyenletéhez jutunk, amelyek formailag (7)-el azonosak:

$$\frac{\partial Y_i}{\partial x_k} - \frac{\partial Y_k}{\partial x_i} = Y_i \frac{\partial \log \tau}{\partial x_k} - Y_k \frac{\partial \log \tau}{\partial x_i}. \quad (i, k = 1, 2, \dots, n; i \neq k) \quad (10)$$

Ez összesen $\binom{n}{2} = \frac{n(n-1)}{2}$ számú egyenletet jelent, amelyek mindegyikét kielégítő τ megoldások a DQ integráló osztói. Három változó esetén (10)-ből az integráló osztó létezésének igen egyszerű feltételét állapíthatjuk meg. Ugyanis ekkor τ -ra a következő három egyenlet áll fenn:

$$\frac{\partial Y_1}{\partial x_2} - \frac{\partial Y_2}{\partial x_1} = Y_1 \frac{\partial \log \tau}{\partial x_2} - Y_2 \frac{\partial \log \tau}{\partial x_1},$$

$$\frac{\partial Y_2}{\partial x_3} - \frac{\partial Y_3}{\partial x_2} = Y_2 \frac{\partial \log \tau}{\partial x_3} - Y_3 \frac{\partial \log \tau}{\partial x_2},$$

$$\frac{\partial Y_3}{\partial x_1} - \frac{\partial Y_1}{\partial x_3} = Y_3 \frac{\partial \log \tau}{\partial x_1} - Y_1 \frac{\partial \log \tau}{\partial x_3}.$$

Szorozzuk meg ezeket rendre Y_3 , Y_1 , és Y_2 -vel és adjuk őket össze, akkor a jobboldali tagok összege zérus és így

$$Y_1 \left(\frac{\partial Y_2}{\partial x_3} - \frac{\partial Y_3}{\partial x_2} \right) + Y_2 \left(\frac{\partial Y_3}{\partial x_1} - \frac{\partial Y_1}{\partial x_3} \right) + Y_3 \left(\frac{\partial Y_1}{\partial x_2} - \frac{\partial Y_2}{\partial x_1} \right) = 0. \quad (11)$$

Ez három változó esetén az integráló osztó létezésének szükséges feltétele.

Általában: n tagú kifejezésnél bármely három indexre fennáll egy-egy ilyen (11)-es típusú egyenlet, amelyek száma $\binom{n}{3}$. Ezek felhasználásával $n > 3$ esetére is megállapíthatunk bizonyos feltételeket, amelyek az integráló osztó létezéséhez szükségesek. Nyilvánvaló, hogy amennyiben az említett (11)-es típusú egyenletek közül akárcsak egy nem teljesül, DQ -nak nem lehet integráló osztója. Bebizonyítható, hogy (11) elegendő is. Fontos megjegyeznünk, hogy minden Pfaff-féle kifejezés annyi tagúnak veendő, ahány változós.

Pl. ha az x_i szerepel a változók közt, de a kifejezésben a dx_i -t tartalmazó tag nem lép fel, akkor $Y_i = 0$ értékkel számítandó a többi Y -hoz. Így

$$DQ = x_3 dx_1 + x_2 dx_3 \quad (12)$$

három változós lévén (x_1, x_2, x_3) , három tagúnak tekintendő, ahol

$$Y_1 = x_3, \quad Y_2 = 0, \quad Y_3 = x_2.$$

Egyszerű ellenpéldával igazolhatjuk, hogy nincs minden Pfaff-féle kifejezésnek integráló osztója. Az idézett (12) kifejezés szintén ilyen, amiről a (11)-be való behelyettesítés útján győződhetünk meg. Ugyanis az Y -ok differenciálhányadosai:

$$\frac{\partial Y_2}{\partial x_3} = 0, \quad \frac{\partial Y_3}{\partial x_2} = 1, \quad \frac{\partial Y_3}{\partial x_1} = 0, \quad \frac{\partial Y_1}{\partial x_3} = 1, \quad \frac{\partial Y_1}{\partial x_2} = 0, \quad \frac{\partial Y_2}{\partial x_1} = 0$$

és így

$$x_3 = 0$$

lenne az integrálhatóság feltétele, ami csak akkor lehetséges, ha (12) identikusan zérus volna.

Az integráló osztóra vonatkozó matematikai jellegű megállapítások után a továbbiakban az elemi hőhatás Pfaff-féle kifejezésével foglalkozunk.

22. Az empirikus entrópia

A II. főtétele kérdéskomplexumának alapvető problémája az elemi hőhatás Pfaff-féle kifejezésének integrációja. Ez a körülmény az I. és II. főtétele viszonyát igen élesen világítja meg. Az I. főtétele csupán DQ -nak a (21,1)-beli formában való egzisztenciáját biztosítja. Mivel ebből — mint az előző pontban láttuk — még nem következik feltétlenül, hogy a kifejezés integrálható is, a II. főtétele az I.-től tartalmilag eltérő fizikai alappal rendelkezik. Kivételt képeznek a két változóval jellemzett termodinamikai testek és rendszerek, amelyeknél — ugyancsak az előbbi pontból következően — az integrálhatóság az I. főtételek matematikai következménye.

A kettőnél több változóval jellemzett termodinamikai rendszer (vagy test) elemi hőhatásának integrálhatóságáról külön axióma¹ rendelkezik:

II. 1. Axióma: *Bármely termikusan homogén rendszer (illetve test) minden lehetséges állapotában létezik (legalább egy) olyan tulajdonság, amely a rendszer állapotának reverzibilis változása esetén akkor és csak akkor nem változik, ha a folyamat adiabatikus is (azaz a folyamat minden szakaszában $DQ = 0$).*

¹ V. ö. az integráló osztó egzisztenciájának az előzőekben megadott feltételével.

Ebből az előző pont megfelelő tétele alapján azonnal következik, hogy a termikusan homogén rendszer elemi hőhatása mindig a

$$DQ = \tau d\sigma \quad (1)$$

alakban írható, ahol

$$\tau = \tau(x_1, x_2, \dots, x_n) \neq 0$$

és

$$\sigma = \sigma(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

az állapothatározóknak egyértelmű függvényei lévén, maguk is állapothatározók. σ -t *empirikus entrópiának* nevezzük. Az elnevezésben az empirikus jelző arra utal, hogy σ -t empirikusan kell meghatározni, ugyanis a II. 1. axióma és az abból folyó (1) reláció a $\sigma = \sigma(x_1, x_2, \dots, x_n)$ függvény alakjáról nem mond semmit, csupán létét biztosítja. Az egzisztenciális biztosíték egyúttal elvi alapul is szolgál a σ függvény empirikus meghatározására, amely a következőképpen történik:

Kiválasztunk egy tetszőszerinti testet (vagy rendszert), amelynek egy adott állapotából kiindulva empirikusan meghatározzuk a reverzibilis adiabatikus szakaszokból álló úton elérhető összes állapotait. Az (1) szerint ezek az állapotok a $d\sigma = 0$, azaz a

$$\sigma = \sigma(x_1, x_2, \dots, x_n) = \text{állandó}$$

egyenletű $n-1$ dimenziós felületen fekszenek. Az ilyen felületet *adiabatának* nevezzük. Nyilvánvaló, hogy az adiabatán levő állapotok empirikus kikeresése egyúttal az adiabata egyenletének empirikus meghatározását is szolgáltatja. Az előbbi adiabatán nem szereplő másféle állapotból kiindulva, újabb $\sigma = \text{állandó}$ felülethez jutunk. Az eljárást addig folytatjuk, míg az állapotteret elég sűrűn betöltő adiabata-sereghez jutunk, mely gyakorlatilag egy felület-sereg egy-paraméteres előállításával azonos, ahol a paraméter épp az empirikus entrópia. Az entrópia-skálát azonban ezzel még nem rögzítettük, csupán annyit tudunk róla, hogy különböző adiabatákhoz különböző entrópia értékek tartoznak. A határozatlanság onnan ered, hogy σ helyett bármely kölcsönösen egyértelmű $\psi(\sigma)$ függvényét is teljes joggal használhatjuk. Mivel elvileg végtelen sok entrópia-skála lehetséges, a határozatlanságot önkényes választás útján kell kiküszöbölnünk, miként azt a hőmérsékleti skálánál is tettük. Vigyáznunk kell arra, hogy az entrópia-skála önkényes voltát ne tévesszük össze az entrópia-egység önkényes voltával, amely csak kisebb mértékű kötetlenséget jelent. A két dolog különbözősét abból is látni fogjuk, hogy kitüntetett egység egyáltalán nem adódik, viszont kiténtetett skála igen.

Az elmondottak szerint az *entrópia a testek egyensúlyi állapotának olyan tulajdonsága, amely adiabatikus zárttság esetén reverzibilis folyamatnál nem változik.*

23. Az abszolút hőmérséklet és az abszolút entrópia

Az előző pontban megismerkedtünk a hőhatáshoz tartozó teljes differenciállal és annak fizikai jelentésével. A DQ integrálásának kérdése azonban ezzel még csak formailag van elintézve, mivel az integráló osztó fizikai jelentése ismeretlen. További feladatunk tehát a τ fizikai jelentésének meghatározása. Ennek kapcsán a következőket¹ fogjuk bebizonyítani:

1. Van olyan integráló osztó, amely csakis az empirikus hőmérséklet (egyértelmű) függvénye,

$$\tau = T(\vartheta)$$

és van olyan ehhez tartozó teljes differenciál, amely csakis az eredeti empirikus entrópiától függ (szintén egyértelmű módon).

$$S = S(\sigma).$$

Az ilyen T és S tehát szintén empirikus hőmérsékletnek, illetve empirikus entrópiának tekinthető.

2. Megadható olyan általános eljárás, amelynek segítségével bármely empirikus hőmérsékleti és empirikus entrópia-skála ismerete alapján T és S meghatározható.

3. T és S invariáns a ϑ és σ önkényes megválasztásával szemben, ami azt jelenti, hogy egy és csakis egy olyan $\tau = T(\vartheta)$ függvény létezik, amely egyszerre integráló osztó és empirikus hőmérséklet is; továbbá az egyértelműen meghatározott T -hez egyértelműen meghatározott S tartozik. Ezt az empirikus hőmérsékletet, amely független ϑ és σ önkényes megválasztásától, méltán nevezhetjük abszolút hőmérsékletnek és a hozzája tartozó empirikus entrópiát abszolút entrópiának.

Vegyük sorra fenti állításainkat és igazoljuk őket.

1. Az $n-1$ számú testből álló termikusan homogén rendszer állapotát jellemezzük az egyes testek empirikus entrópiáival, σ_j -vel, a közös ϑ hőmérséklettel, továbbá a még szükséges x_1, x_2, \dots, x_k egyébként tetszésszerűen állapothatározókkal. A rendszer elemi hőhatása

$$DQ = \sum_{j=1}^{n-1} DQ_j = \tau d\sigma,$$

$$DQ_j = \tau_j d\sigma_j,$$

tehát

$$d\sigma = \sum_{j=1}^{n-1} \frac{\tau_j}{\tau} d\sigma_j. \quad (1)$$

A rendszer empirikus entrópiája általában a rendszer összes független állapot-határozójának függvénye,

$$\sigma = \sigma(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_{n-1}, \vartheta, x_1, x_2, \dots, x_k),$$

ahonnan

$$d\sigma = \sum_{j=1}^{n-1} \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma_j} d\sigma_j + \frac{\partial \sigma}{\partial \vartheta} d\vartheta + \sum_{i=1}^k \frac{\partial \sigma}{\partial x_i} dx_i. \quad (2)$$

¹ C. Carathéodory: *Math. Ann.* 67, 355, (1909); *Berliner Ber.* 1925, 39; A. Landé: *Handb. d. Phys.* IX, 281 old.

Az (1) és a (2) megfelelő együtthatóit összehasonlítva

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \sigma_j} = \frac{\tau_j}{\tau}, \quad (j = 1, 2, \dots, n-1) \quad (3)$$

továbbá

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \vartheta} = 0, \quad \frac{\partial \sigma}{\partial x_i} = 0. \quad (i = 1, 2, \dots, k) \quad (4)$$

A (4) egyenlet szerint σ a σ_i -ken kívül más változóktól nem függ, így független a ϑ -tól és az x_i -ktől is,

$$\sigma = \sigma(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_{n-1}),$$

tehát a ϑ és az x_i -k a (3) egyenletekben sem szerepelhetnek. Ez akkor lehetséges, ha

$$\tau_j = g(\vartheta, x_1, x_2, \dots, x_k) \Phi_j(\sigma_j), \\ \tau = g(\vartheta, x_1, x_2, \dots, x_k) \Phi(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_{n-1}),$$

ekkor ugyanis

$$\frac{\tau_j}{\tau} = \frac{\Phi_j}{\Phi},$$

ami valóban nem tartalmazza ϑ -t és az x_i -ket. Ez a körülmény olyan egyetemes

$$g = g(\vartheta, x_1, x_2, \dots, x_k)$$

függvény létezését állítja, amely bármilyen τ_j -re, illetve bármilyen testre nézve ugyanolyan értékű. Mivel azonban az x_i -k különböző testek állapot-határozói lehetnek, g csak azoktól az x_i -ktől függhet, amelyek a feltételek értelmében valamennyi testre nézve közös állapot-határozók. (Közös állapot-határozó nemcsak azt jelenti, hogy ugyanarról a tulajdonságról van szó, hanem, hogy azonos értékűek is. Pl. ha V_1 és V_2 nem szükségszerűen egyenlő, már nem számít közös állapot-határozónak, mert a két adat két különböző test egymástól független tulajdonságát jellemzi.) Feltételként csak a termikus homogenitás szerepel (I. a II. 1. axiómát), tehát g csakis a ϑ -tól függhet:

$$g = g(\vartheta).$$

Ezt figyelembe véve

$$\tau_j = g(\vartheta) \Phi(\sigma_j), \quad \text{ill.} \quad \tau = g(\vartheta) \Phi(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_{n-1}).$$

Mivel ezek szerint a (3) egyenletekben sem az x_i -k, sem pedig a ϑ nem szerepelnek:

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{\tau_j}{\tau} \right) = 0.$$

A differenciálást elvégezve és az egyenleteket rendezve:

$$\frac{\partial \tau_j}{\partial \vartheta} = \frac{\tau_j}{\tau} \frac{\partial \tau}{\partial \vartheta},$$

vagy

$$\frac{\partial \log \tau_j}{\partial \vartheta} = \frac{\partial \log \tau}{\partial \vartheta}. \quad (j = 1, 2, \dots, n-1) \quad (5)$$

Az előbbieket szerint

$$\log \tau_i \equiv \log g(\vartheta) + \log \Phi_i(\sigma_i),$$

$$\log \tau \equiv \log g(\vartheta) + \log \Phi(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_{n-1}),$$

tehát az (5) egyenletek így alakulnak

$$\frac{\partial \log \tau_i}{\partial \vartheta} = \frac{\partial \log \tau}{\partial \vartheta} = \frac{d \log g(\vartheta)}{d \vartheta},$$

amiből integrálással

$$Cg(\vartheta) = \exp \left[\int \frac{\partial \log \tau_i}{\partial \vartheta} d\vartheta \right] = \exp \left[\int \frac{\partial \log \tau}{\partial \vartheta} d\vartheta \right]. \quad (6)$$

Ebből bármely τ_i , illetve τ ismerete alapján $g(\vartheta)$ kiszámítható. C integrációs állandó. Az egyetemes $g(\vartheta)$ -nak az a nevezetessége, hogy mind empirikus hőmérsékletnek, mind integráló osztónak beillik. Hasonló megállapítás a tőle állandó tényezőben különböző minden

$$T = Cg(\vartheta)$$

függvényre is érvényes. Ugyanis

$$DQ_j = \tau_j d\sigma_j = \frac{T}{C} \Phi_j(\sigma_j) d\sigma_j$$

lévén, mivel

$$\frac{1}{C} \Phi_i(\sigma_i) d\sigma_i = dS_i$$

teljes differenciál, T szükségszerűen integráló osztó. Másrészt mivel a

$$DQ = \sum_{j=1}^{n-1} \tau_j d\sigma_j = \frac{T}{C} \sum_{j=1}^{n-1} \Phi_j d\sigma_j = \frac{T}{C} \Phi d\sigma$$

kifejezésben T integráló osztó, az

$$\frac{1}{C} \Phi d\sigma = dS$$

ugyancsak teljes differenciál és így Φ közvetlenül csak σ -tól függ. Ezekből

$$S_j = \frac{1}{C} \int \Phi_j(\sigma_j) d\sigma_j + \text{állandó},$$

$$S = \frac{1}{C} \int \Phi(\sigma) d\sigma + \text{állandó}. \quad (7)$$

Így τ_j és τ ismerete alapján mind az egyetemes $T(\vartheta)$ hőmérséklet, mind az ehhez tartozó S_j és S entrópia meghatározható. A

$$DQ = T \sum_{j=1}^{n-1} dS_j = T dS \quad (8)$$

összefüggés alapján

$$dS = \sum_{j=1}^{n-1} dS_j = d\left(\sum_{j=1}^{n-1} S_j\right),$$

vagyis egy tetszőszerinti additív állandó megfelelő választása által

$$S = \sum S_j. \quad (9)$$

E szerint a termikusan homogén rendszer entrópiája az egyes testek entrópiáiból additíve tevődik össze¹. Különböző hőmérsékletű testeknél az entrópia additivitását semmi sem követeli meg, ilyenkor a rendszer entrópiáját célszerű épp így értelmezni.

2. A továbbiakban azzal foglalkozunk, hogy ez a különleges hőmérséklet és entrópia miként határozható meg az izotermák és adiabaták empirikus ismerete alapján. Az egyszerűség kedvéért csak kétváltozós testtel foglalkozunk, azonban ez nem jelent elvi megszorítást. Induljunk tehát ki valamely tetszőszerinti empirikus hőmérsékleti és entrópia-skálából:

$$\sigma = \sigma(p, V),$$

$$\vartheta = \vartheta(p, V). \quad (10)$$

Az I. főtétel szerint

$$dE = DQ - p dV.$$

Helyettesítsük be ide

$$DQ = T dS = T \frac{dS}{d\sigma} d\sigma$$

és

$$dV = \frac{\partial V}{\partial \sigma} d\sigma + \frac{\partial V}{\partial \vartheta} d\vartheta$$

értékét, akkor

$$dE = \left(T \frac{dS}{d\sigma} - p \frac{\partial V}{\partial \sigma} \right) d\sigma - p \frac{\partial V}{\partial \vartheta} d\vartheta. \quad (11)$$

Másrészt $E = E(\sigma, \vartheta)$ lévén,

$$dE = \frac{\partial E}{\partial \sigma} d\sigma + \frac{\partial E}{\partial \vartheta} d\vartheta. \quad (12)$$

A dE (11) és (12)-beli kifejezésében a megfelelő együtthatók egyenlőek:

$$\frac{\partial E}{\partial \sigma} = T \frac{dS}{d\sigma} - p \frac{\partial V}{\partial \sigma},$$

$$\frac{\partial E}{\partial \vartheta} = -p \frac{\partial V}{\partial \vartheta}.$$

Az első egyenletet ϑ szerint, a másodikat σ szerint differenciálva és a baloldali közös tagot kiküszöbölve nyerjük, hogy

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(T \frac{dS}{d\sigma} - p \frac{\partial V}{\partial \sigma} \right) = \frac{\partial}{\partial \sigma} \left(-p \frac{\partial V}{\partial \vartheta} \right),$$

¹ Tehát az entrópia additivitása a termikus homogenitás következménye.

ahonnan

$$\frac{dT}{d\mathcal{F}} \cdot \frac{dS}{d\sigma} = \frac{\partial p}{\partial \mathcal{F}} \cdot \frac{\partial V}{\partial \sigma} - \frac{\partial p}{\partial \sigma} \cdot \frac{\partial V}{\partial \mathcal{F}}$$

Itt a baloldali tényezők közül az egyik csak \mathcal{F} -től, a másik csak σ -tól függ, tehát a jobboldal is $\alpha(\sigma)\beta(\mathcal{F})$ alakban írható, ahol a

$$\frac{\partial(V, p)}{\partial(\sigma, \mathcal{F})} = \frac{\partial p}{\partial \mathcal{F}} \cdot \frac{\partial V}{\partial \sigma} - \frac{\partial V}{\partial \mathcal{F}} \cdot \frac{\partial p}{\partial \sigma} \quad (13)$$

függvény determináns áll. Tehát

$$\frac{dS}{d\sigma} \cdot \frac{dT}{d\mathcal{F}} = \frac{\partial(V, p)}{\partial(\sigma, \mathcal{F})} = \alpha(\sigma)\beta(\mathcal{F}), \quad (14)$$

ahol

$$\frac{1}{C} \alpha(\sigma) = \frac{dS}{d\sigma}, \text{ ill. } C\beta(\mathcal{F}) = \frac{dT}{d\mathcal{F}}. \quad (15)$$

A függvénydetermináns minden eleme előállítható az empirikusan adott (10) egyenletekből és így a (14) szerinti szorzatra való bontást megkeresve, az $\alpha(\sigma)$ és $\beta(\mathcal{F})$ függvényeket szintén megkaphatjuk. Ezek ismeretében a (15) egyenletekből

$$S(\sigma) = \frac{1}{C} \int \alpha(\sigma) d\sigma + S_0, \quad (16)$$

$$T(\mathcal{F}) = C \int \beta(\mathcal{F}) d\mathcal{F} + T_0,$$

valamint (11) és (15)-ből

$$E = \int \left\{ T(\mathcal{F}) \frac{\alpha(\sigma)}{C} - p \frac{\partial V}{\partial \sigma} \right\} d\sigma - \int p \frac{\partial V}{\partial \mathcal{F}} d\mathcal{F} = f(\sigma, \mathcal{F}) + E_0. \quad (17)$$

A (16) és a (17) egyenletekben még határozatlan állandók is szerepelnek: C, E_0, T_0, S_0 . Ezek közül C és E_0 önkényesen választhatók meg: C -t a hőmérsékleti skála egységének, E_0 -t az energia skála nullapontjának megadásával rögzíthetjük. A másik két integrációs állandó értéke nem önkényes, hanem fizikailag megszabott; meghatározásukkal később foglalkozunk.

3. A kiténtetett entrópia és hőmérséklet, valamint az energia meghatározásával kapcsolatban még egy kérdés maradt hátra: hogyan változik T, S és E , ha egyik σ, \mathcal{F} skáláról másik σ^*, \mathcal{F}^* skálára térünk át. Kimutatjuk, hogy E, S, T függetlenek az empirikus skála önkényes megválasztásától, azért jogosan lehet T -t abszolút hőmérsékletnek és S -t abszolút entrópiának nevezni.

Bizonyítás: Nyilván fennáll, hogy

$$\sigma = \sigma(\sigma^*), \quad \mathcal{F} = \mathcal{F}(\mathcal{F}^*),$$

tehát a (14)-nek megfelelő

$$\frac{\partial(V, p)}{\partial(\sigma^*, \mathcal{F}^*)} = \alpha(\sigma^*)\beta(\mathcal{F}^*) \quad (18)$$

relációban

$$\frac{\partial(V, p)}{\partial(\sigma^*, \mathcal{F}^*)} = \frac{\partial(V, p)}{\partial(\sigma, \mathcal{F})} \frac{d\sigma}{d\sigma^*} \frac{d\mathcal{F}}{d\mathcal{F}^*}, \quad (19)$$

és

$$\alpha(\sigma^*) = C \frac{dS^*}{d\sigma^*} = C \frac{dS^*}{d\sigma} \cdot \frac{d\sigma}{d\sigma^*},$$

$$\beta(\mathcal{F}^*) = \frac{1}{C} \frac{dT^*}{d\mathcal{F}^*} = \frac{1}{C} \frac{dT^*}{d\mathcal{F}} \cdot \frac{d\mathcal{F}}{d\mathcal{F}^*}. \quad (20)$$

Helyettesítsük be a (19) és a (20) egyenleteket a (18)-ba, akkor

$$\frac{\partial(V, p)}{\partial(\sigma, \mathcal{F})} = \frac{dT^*}{d\mathcal{F}} \cdot \frac{dS^*}{d\sigma}. \quad (21)$$

A (18) és a (21) összehasonlításból azonnal látjuk, hogy

$$\frac{dT^*}{d\mathcal{F}} = \frac{dT}{d\mathcal{F}}, \quad \frac{dS^*}{d\sigma} = \frac{dS}{d\sigma},$$

ahonnan az integráció elvégzésével és az additív állandók alkalmas megválasztásával

$$T^* = T, \quad S^* = S.$$

Később látni fogjuk, hogy az integrációs állandóknak ettől függetlenül meg kell egyezniök. Ezzel állításunk harmadik részét is bebizonyítottuk.

Az E^* és E összehasonlítására a

$$dE^* + p dV = T^* dS^* = T dS$$

egyenletből indulunk ki. Mivel ugyanez

$$dE + p dV = T dS$$

is fennáll, következik, hogy

$$dE^* = dE,$$

azaz egy integrációs állandótól eltekintve (ami az energia-skála nullapontjának megválasztásától függ):

$$E^* = E.$$

Ez az összefüggés amúgy is természetes, hiszen a rendszer belső energiája nem függhet attól, hogy milyen empirikus entrópiát és hőmérsékleti skálát használunk.

24. Példák

Eddigi fejtegetéseink megvilágítására először az ideális gáz példáját hozzuk fel. Az ideális gáz izotermáinak és adiabatáinak empirikusan megállapított egyenletei

$$pV = \text{állandó (izoterma)},$$

$$pV^* = \text{állandó (adiabata)}$$

alakúak, ahol \times empirikus állandó. Mivel az empirikus entrópia és az empirikus

hőmérséklet skálája bizonyos fokig önkényesen választható:

$$\begin{aligned} pV &= A(\vartheta), \\ pV^\kappa &= B(\sigma), \end{aligned} \quad (1)$$

ahol A és B a ϑ , illetve σ tetszőszerinti kölcsönösen egyértelmű függvénye. Az önkényesség tehát az A és B függvények megválasztásában áll. Így lehet pl.

$$A(\vartheta) = \vartheta, \quad B(\sigma) = \sigma,$$

de ugyanilyen jogos

$$A(\vartheta) = \vartheta^3, \quad B(\sigma) = \sigma^2$$

is, stb. Az abszolút hőmérséklet és az abszolút entrópia kiszámításakor attól függetlenül, hogy milyen A és B függvényekből indulunk ki, ugyanahhoz az abszolút skálához jutunk. Most ezt a tényt akarjuk szemléltetni a felhozott konkrét esetben.

Először a (23, 13) függvénydeterminánst kell meghatározunk. Differenciáljuk az (1) egyenleteket rendre p és V szerint, akkor

$$\begin{aligned} V &= \frac{dA}{d\vartheta} \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial p}, \quad p = \frac{dA}{d\vartheta} \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial V} \\ V^\kappa &= \frac{dB}{d\sigma} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial p}, \quad \kappa p V^{\kappa-1} = \frac{dB}{d\sigma} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial V}; \end{aligned}$$

innen

$$\frac{\partial(\vartheta, \sigma)}{\partial(p, V)} = \frac{\partial \vartheta}{\partial p} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial V} - \frac{\partial \vartheta}{\partial V} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial p} = (\kappa-1) p V^\kappa \frac{d\sigma}{dB} \cdot \frac{d\vartheta}{dA}.$$

A keresett függvénydetermináns ennek reciproka és így $pV^\kappa = B$ -t írva:

$$\frac{\partial(V, p)}{\partial(\sigma, \vartheta)} = \frac{1}{\frac{\partial(\vartheta, \sigma)}{\partial(p, V)}} = \frac{dA}{d\vartheta} \cdot \frac{1}{\kappa-1} \cdot \frac{d \log B}{d\sigma},$$

továbbá a (23, 14) és a (23, 15)-nek megfelelően

$$\frac{dT}{d\vartheta} = C \frac{dA}{d\vartheta},$$

$$\frac{dS}{d\sigma} = \frac{1}{(\kappa-1)C} \cdot \frac{d \log B}{d\sigma},$$

ahonnan

$$T = CA + T_0,$$

$$S = \frac{1}{(\kappa-1)C} \log B + S_0;$$

azaz

$$T = CpV + T_0, \quad (2)$$

$$S = \frac{1}{(\kappa-1)C} \log(pV^\kappa) + S_0.$$

Mint látjuk, az abszolút skálák kifejezéséből az önkényesen választott $B(\sigma)$ és $A(\vartheta)$ függvények eliminálódnak. Félreértések elkerülése végett figyelmeztetünk arra, hogy ezek a tények nemcsak az ideális gázra, hanem minden termikusan homogén rendszerre érvényesek. Az ideális gáz esetét itt csak az általános törvényszerűség szemléltetése kedvéért hoztuk fel.

A (2) egyenletek az ideális gáz állapotegyenletei. Ezek közül az első — a termikus állapotegyenlet — a legismertebb. A határozatlan additív állandótól eltekintve

$$pV = \frac{1}{C} T,$$

$$C(\kappa-1)S = \log(pV^\kappa) = \log\left(\frac{1}{C} TV^{\kappa-1}\right).$$

Határozzuk meg ezek alapján az ideális gáz belső energiáját. Mivel

$$dE = TdS - pdV$$

és

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV,$$

következik, hogy

$$dE = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V TdT + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p\right]dV;$$

az S megismert kifejezését felhasználva

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{C(\kappa-1)T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{CV} = \frac{p}{T}.$$

Ezeket behelyettesítve dE kifejezésébe, azt látjuk, hogy a dV együtthatója zérus és így

$$dE = \frac{1}{C(\kappa-1)} dT,$$

$$E = \frac{T}{C(\kappa-1)} + E_0,$$

a hőtartalom pedig

$$H = E + pV = \kappa \frac{T}{C(\kappa-1)} + E_0 = \kappa E + E_0.$$

Tehát az ideális gáz belső energiája és hőtartalma csakis a hőmérséklettől függ.¹ Az E ismerete alapján kiszámíthatjuk az ideális gáz fajhőjét, illetve hőkapacitását. Az állandó térfogathoz tartozó hőkapacitás

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{C(\kappa-1)},$$

Így

$$E = C_V T + E_0.$$

¹ Persze ez a megállapítás csak akkor érvényes, ha előbbi feltételezésünk szerint a hőmérséklet additív állandója, $T_0 = 0$. Egyelőre azonban ezt még nem tudjuk.

Az állandó nyomáshoz tartozó hőkapacitás pedig

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{x}{C(x-1)},$$

így

$$H = C_p T + E_0.$$

A kétféle hőkapacitás kapcsolata

$$C_p - C_v = \frac{1}{C}, \quad \frac{C_p}{C_v} = x.$$

Hasonlóképpen a dilatációs hő

$$l_v = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] = p;$$

a kompressziós hő pedig

$$l_p = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -V.$$

A tapasztalat szerint

$$\frac{1}{C} = R \frac{m}{M}, \quad R = 1.986 \frac{\text{Kal}}{\text{kg. mol. fok}}$$

ahol m a gáz tömege, M a molekulatömege és R az univerzális gázállandó. Így az m tömegű és M molekulatömegű ideális gáz állapotegyenlete:

$$pV = R \frac{m}{M} T = nRT, \quad (3)$$

ahol n a molszám.

Ha az ideális gáz az $M^i (i=1, 2, \dots, k)$ molekulatömegű anyagok keveréke, melyben az i -edik komponens tömege grammokban (m^i), molokban (n^i), akkor — mivel az egyes komponensek nem befolyásolják egymást — a keveréken belül minden egyes komponensnek megvan a maga állapotegyenlete, mely formailag (3)-al azonos,

$$p^i V = \frac{m^i}{M^i} RT = n^i RT. \quad (4)$$

Az itt szereplő p^i -t az i -edik komponens *parciális nyomásának* nevezzük. Dalton tapasztalati törvénye szerint a keverék teljes nyomása a parciális nyomások összegével egyenlő:

$$p = \sum_{i=1}^k p^i, \quad (5)$$

így a keverék állapotegyenlete a (4) alatti egyenletek összegéből adódik:

$$V \sum_{i=1}^k p^i = RT \sum_{i=1}^k n^i, \quad (6)$$

$$pV = RT \sum_{i=1}^k n^i.$$

Hasonlóképpen, ha E^i az i -edik komponens parciális belső energiája és S^i parciális entrópiája,¹ akkor

$$E = \sum_{i=1}^k E^i \quad \text{és} \quad S = \sum_{i=1}^k S^i. \quad (7)$$

A (4) és a (6) egyenletből

$$\frac{p^i}{p} = \frac{n^i}{\sum_{i=1}^k n^i} = c^i,$$

ahol c^i a moláris koncentrációt jelenti.

A (3) állapotegyenlet felhasználásával további anyagi állandókat is kiszámíthatunk. A hőtágulási együttható:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{m}{M} \cdot \frac{R}{pV} = \frac{1}{T}.$$

A komprimálási együttható:

$$z = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{m}{M} \cdot \frac{RT}{Vp^2} = \frac{1}{p}.$$

A feszültségi együttható:

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{m}{M} \cdot \frac{R}{pV} = \frac{1}{T}.$$

Az integráló osztó (21,8) egyenletének alkalmazásaként induljunk ki abból az esetből, midőn az izotermák egyenlete és az energiátörvény empirikusan ismeretes. Ideális gáznál ezek

$$pV = \vartheta \quad \text{és} \quad E = \frac{\vartheta}{(x-1)},$$

melyek felhasználásával (21,8) így írható

$$\vartheta \left(\frac{\partial \log \tau}{\partial \vartheta} \right)_V - \frac{V}{(x-1)} \left(\frac{\partial \log \tau}{\partial V} \right)_\vartheta = 1.$$

Ennek általános megoldását úgy állíthatjuk elő, hogy először megkeressük két partikuláris megoldását. Az egyenlet alakjából rögtön látható, hogy van olyan megoldás, amelyik csak ϑ -tól függ és van olyan megoldás is, amelyik csak V -nek a függvénye:

$$\tau_1 = \tau_1(\vartheta), \quad \text{ill.} \quad \tau_2 = \tau_2(V).$$

Ezek a

$$\vartheta \frac{d \log \tau_1}{d \vartheta} = 1 \quad \text{és} \quad a \frac{V}{x-1} \frac{d \log \tau_2}{d V} = 1$$

¹ A parciális entrópiák additivitásának tétele Gibbs-féle paradoxonként ismeretes az irodalomban. A keveredés entrópia-növekedéssel jár, de a parciális entrópia már a keveredés utáni állapotot jellemzi.

közönséges differenciálegyenletek megoldásai:

$$\tau_1 = \vartheta, \text{ ill. } \tau_2 = V^{-x+1}.$$

A megfelelő teljes differenciálok, illetve empirikus entrópiák

$$d\sigma_1 = \frac{DQ}{\tau_1} = \frac{1}{x-1} \frac{d\vartheta}{\vartheta} + \frac{dV}{V} = \frac{1}{x-1} d \log (\vartheta V^{x-1}),$$

$$\sigma_1 = \frac{1}{x-1} \log (\vartheta V^{x-1}),$$

$$d\sigma_2 = \frac{DQ}{\tau_2} = \frac{1}{x-1} V^{x-1} d\vartheta + dV^{x-2} dV = \frac{1}{x-1} d(\vartheta V^{x-1}),$$

$$\sigma_2 = \frac{1}{x-1} dV^{x-1}.$$

A $\log\left(\frac{\tau_1}{\vartheta}\right) = 0$ és a $\log(\tau_2 V^{-x+1}) = 0$ megoldásoknak bármely folytonos és differenciálható függvénye szintén megoldás

$$F\left(\log \frac{\tau}{\vartheta}, \log \tau V^{x-1}\right) = 0.$$

Ezekon kívül más megoldás nincs. Minden τ , amely innen explicite kifejezhető, az ideális gáz elemi hőhatásának integráló osztója.

Az izotermák és az energiafüggvény empirikus ismerete alapján a (16,9) segítségével szintén meghatározhatjuk az adiabaták egyenletét. Ideális gáz esetében (16,9) a következő alakú:

$$\frac{\vartheta}{V} dV + \frac{1}{x-1} d\vartheta = 0,$$

amiből az adiabaták egyenlete:

$$\vartheta V^x = \text{állandó}.$$

Az ideális gáz politropikus folyamatainak differenciálegyenlete:

$$T\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_V = C(c_V - c_x) V \left(\frac{\partial x}{\partial V}\right)_T.$$

Ennek megoldásai

$$x = TV^{n-1} = pV^n = \text{állandó}$$

alakúak, ahol az n (politrop index) értékét x -nek a differenciálegyenletbe való behelyettesítése által számítjuk ki. Mivel

$$\frac{\partial x}{\partial T} = V^{n-1}, \quad \frac{\partial x}{\partial V} = (n-1)TV^{n-2},$$

következik, hogy

$$1 = C(c_V - c_x)(n-1);$$

azaz

$$n = \frac{1 + C(c_V - c_x)}{C(c_V - c_x)} = \frac{1}{C} + \frac{c_V - c_x}{c_V - c_x} = \frac{c_p - c_x}{c_V - c_x}.$$

Ebből kiderül, hogy az izoterm és az adiabatikus folyamat egyúttal politropikus is. T. i. izoterm folyamatnál $c_x = \pm \infty$, amikor

$$\lim_{c_x \rightarrow \infty} n = \lim_{c_x \rightarrow \infty} \frac{c_p - 1}{\frac{c_x}{c_V} - 1} = 1$$

és így

$$x = pV = \text{állandó}, \quad n = 1;$$

adiabatikus folyamatnál $c_x = 0$ és így

$$n = \frac{c_p}{c_v} = x,$$

vagyis

$$x = pV^x = \text{állandó}.$$

Ezenkívül az ideális gáz izobár és izochor folyamatai is politropikusak, mivel c_p és c_v állandó. Izobár folyamat esetében $n = 0$ és így valóban $x = p$, izochor folyamat esetében $\frac{1}{n} = 0$ és így $x = p^{\frac{1}{n}} V = V$, tehát valóban $x = V$.

Másik példaként, foglalkozunk az abszolút fekete test sugárzásával. Ebben az esetben tapasztalás szerint a nyomás (sugárnyomás) és az energiasűrűség közti viszony

$$p = \frac{1}{3} \frac{E}{V} = \frac{1}{3} u \quad (8)$$

és az energiasűrűség csupán a hőmérséklettől függ:

$$u = u(\vartheta). \quad (9)$$

Így az elemi hőhatás (független változók V és p):

$$DQ = dE + pdV = 3Vdp + 4pdV,$$

ahonnan az adiabatikus folyamat differenciálegyenlete

$$3Vdp + 4pdV = 0.$$

Ezt megoldva, az adiabaták egyenlete:

$$p^3 V^4 = \text{állandó}. \quad (10)$$

Az izotermák egyenlete (8) és (9)-ből

$$p = \text{állandó}. \quad (11)$$

Miután az adiabaták és az izotermák egyenletét már ismerjük, meghatározhatjuk az abszolút hőmérsékletet és az abszolút entrópiát is. Ugyanis (10) és

(11) szerint egyik empirikus hőmérsékleti és egyik empirikus entrópia-skála

$$p = \vartheta \quad \text{és} \quad p^3 V^4 = \vartheta^3 V^4 = \sigma;$$

tehát a (23, 13) függvénydetermináns

$$\frac{\partial V}{\partial \sigma} \cdot \frac{\partial p}{\partial \vartheta} - \frac{\partial V}{\partial \vartheta} \frac{\partial p}{\partial \sigma} = \frac{\partial V}{\partial \sigma} = \frac{1}{4} (\vartheta \sigma)^{-\frac{3}{4}}.$$

Továbbá (23, 15) és (23, 16) szerint

$$\frac{dS}{d\sigma} = \frac{1}{C} \alpha(\sigma) = \frac{1}{C} \sigma^{-\frac{3}{4}},$$

$$\frac{dT}{d\vartheta} = C\beta(\vartheta) = \frac{C}{4} \vartheta^{-\frac{3}{4}},$$

ahonnan

$$S = \frac{1}{C} \int \sigma^{-\frac{3}{4}} d\sigma = \frac{4}{C} \sigma^{\frac{1}{4}} = \frac{4}{C} V p^{\frac{3}{4}} + S_0.$$

$$T = \frac{C}{4} \int \vartheta^{-\frac{3}{4}} d\vartheta = C \vartheta^{\frac{1}{4}} = C p^{\frac{1}{4}} + T_0.$$

Eltételezve az S_0 és a T_0 additív állandóktól, ezek alapján (8)-ból a *Stefan-Boltzmann-törvényhez* jutunk

$$u = \frac{3}{C^4} T^4 = a T^4,$$

$$E = a V T^4,$$

$$S = \frac{4}{C^3} V T^3 = \frac{4a}{3} V T^3.$$

25. Termodinamikai rendszerek, amelyeknek nincs entrópiájuk

A II. 1. axióma csak a termikusan homogén rendszer számára biztosítja az entrópia existenciáját. A termikusan nem-homogén rendszernek csak kivételesen lehet entrópiája, általában nincs. Állításunkat ellenpéldán¹ fogjuk szemléltetni.

Álljon a vizsgált termodinamikai rendszer két egyenlő nyomású ideális gázból, amelyek egymástól adiabatikusan vannak elválasztva. Az egyik test V_1 térfogatú, T_1 hőmérsékletű és C_1 (állandó térfogaton vett) hőkapacitású, a másik test térfogata V_2 , hőmérséklete T_2 és hőkapacitása C_2 . Így a rendszer független állapotváltozóit: V_1, T_1, V_2 és T_2 , tehát az elemi hőhatás

$$DQ = Y_1 dT_1 + Y_2 dT_2 + Y_3 dV_1 + Y_4 dV_2$$

alakú. Másrészt tudjuk, hogy

$$DQ = dE_1 + dE_2 + p dV_1 + p dV_2$$

¹ T. Ehrenfest—Afanassjewa, *Zs. f. Phys.* 33, 933, (1925); T. Iwatsuki—Y. Mimura: *On the Adiabatic Process of thermodynamical System in which the Entropy cannot be defined*, *Journ. Sci. Hiroshima Univ. (A)* 2, 127—138, (1932).

és így a dE_i -knek a V_i, T_i -kel való kifejezése útján az Y_i -ek meghatározhatók. U. i.

$$dE_i = \left(\frac{\partial E_i}{\partial T_i} \right)_{V_i} dT_i + \left(\frac{\partial E_i}{\partial V_i} \right)_{T_i} dV_i$$

és mivel az ideális gáz belső energiája csak a hőmérséklettől függ, azaz

$$\left(\frac{\partial E_i}{\partial V_i} \right)_{T_i} = 0,$$

így

$$dE_i = \left(\frac{\partial E_i}{\partial T_i} \right)_{V_i} dT_i = C_i dT_i.$$

Tehát

$$DQ = C_1 dT_1 + C_2 dT_2 + p dV_1 + p dV_2,$$

ahová V_1 és V_2 helyett $V_1 + V_2 = V$ -t vezetve be¹

$$DQ = C_1 dT_1 + C_2 dT_2 + p dV = Y_1 dx_1 + Y_2 dx_2 + Y_3 dx_3.$$

Az integráló osztó létezésének kritériuma (21, 11) szerint

$$Y_1 \left(\frac{\partial Y_2}{\partial x_3} - \frac{\partial Y_3}{\partial x_2} \right) + Y_2 \left(\frac{\partial Y_3}{\partial x_1} - \frac{\partial Y_1}{\partial x_3} \right) + Y_3 \left(\frac{\partial Y_1}{\partial x_2} - \frac{\partial Y_2}{\partial x_1} \right) = 0.$$

Esetünkben a megfelelő adatok

$$x_1 = T_1, x_2 = T_2, x_3 = V,$$

$$Y_1 = C_1, Y_2 = C_2, Y_3 = p,$$

amelyekből a szükséges differenciálhányadosok kiszámításával és a (21, 11)-be való behelyettesítésével azt kapjuk, hogy

$$C_1 \left(\frac{\partial C_2}{\partial V} - \frac{\partial p}{\partial T_2} \right) + C_2 \left(\frac{\partial p}{\partial T_1} - \frac{\partial C_1}{\partial V} \right) + p \left(\frac{\partial C_1}{\partial T_2} - \frac{\partial C_2}{\partial T_1} \right) \neq 0,$$

vagyis az integrálhatóság kritériuma nem állván fenn: nincs integráló osztó és így entrópia sem létezik. Ehhez persze még az szükséges, hogy

$$C_1 \neq C_2$$

legyen. Ugyanis, ha $C_1 = C_2$, akkor az előbbi kifejezés valóban zérus és így entrópia is van. Ennek az a magyarázata, hogy ilyenkor T_1 és T_2 helyett a $T_1 + T_2 = \Theta$ változó vezethető be, amikor

$$DQ = C d\Theta + p dV$$

kétváltozós lévén, szükségszerűen integráló osztója is van. Az így értelmezett entrópia-fogalom persze már nem rendelkezik a 23. pontban megismert invarianciával.

¹ Persze ez csak akkor lehetséges, ha mindkét test nyomása azonos értékű. Miként az entrópia additivitásának a termikus homogenitás, úgy a térfogatok additivitásának a nyomás szerinti homogenitás a feltétele. Ha V állandó, akkor különböző nyomások esetén is elég egy térfogat-adat használata. Ugyanis V állandó volta biztosítja, hogy $V = V_1 + V_2$, amikor $dV_1 = -dV_2$.

Általában az ideális gázok adiabatikusan elválasztott rendszerében¹ csak akkor exisztál entrópia, ha a rendszer állapotát két adat egyértelműen meghatározza, különben nem. Ezenkívül sokkal általánosabb eseteket is ismerünk, amelyeknek részletes vizsgálatával itt nem foglalkozhatunk. Csupán azt a lényeges körülményt említjük meg, hogy az entrópia létezése, már egyensúlyi állapotban is, csak kivételes sajátsága az egyes rendszereknek. Az esetek túlnyomó részében entrópia egyáltalán nem exisztál, legalábbis oly értelemben nem, ahogy azt a 23. pontban értelmeztük.

Az a tény, hogy egy rendszernek nincs entrópiája, még nem teszi lehetetlenné a szokásos termodinamikai tárgyalásmódot. Ilyenkor ugyanis a rendszer mindig felbontható olyan részrendszerekre és testekre, amelyek már rendelkeznek entrópiával. Megállapodászerűen itt is értelmezzetünk entrópiát az egyes részek entrópiájának összegeként, ez azonban általában nem alkalmas a DQ integrálására. Esetleg integráló osztót is bevezethetünk (ha egyáltalán lehetséges), az ehhez tartozó entrópia viszont a normálistól szintén eltérő tulajdonságokat mutat.

26. A hőmérséklet és az entrópia további axiómái Az abszolút nullapont

Az entrópia és a hőmérséklet egzisztenciájának ténye még nem szolgált elegendő elvi alapot azoknak a megállapításoknak igazolásához, amelyeket „II. főtétele” néven szoktak egybefoglalni. (Helyesebben II. főtételekről kellene beszélnünk.) A II. főtétele még további axiómatikus megalapozást² igényel:

II. 2. Axióma. Az állapotter bármely fizikailag is létező zárt útján, amelyen az entrópiát értelmeztük:

$$\oint dS = 0. \quad (1)$$

Ez a tény nem következik az entrópia fogalmából, ezért kell külön posztulálnunk. Ugyanis pl.³ két független változó esetén

$$dS = \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] dV \right\};$$

ahonnan, a vonalintegrált felületi integrállá alakítva át:

$$\oint_F dS = \iint_F \left\{ -\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial T} \right) + \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V} + p \right) \right] \right\} dT dV$$

és

$$\oint_F dS = \iint_F \frac{1}{T^2} \left\{ T \frac{\partial p}{\partial T} - \frac{\partial E}{\partial V} - p \right\} dT dV. \quad (2)$$

¹ Az adiabatikus elválasztás nem csak adiabatikus fal jelenlétében képzelhető el. Egymástól igen távol eső és egymástól független rendszerek szintén ilyeneknek tekinthetők.

² T. Ehrenfest—Afanassjewa, Zs. f. Phys. 33, 933, (1925).

³ K. Popov: Observations sur la notion de l'entropie, Ann. de Physique 2, 195—208, (1947).

Itt figyelembe vettük, hogy T és V független változók, tehát jelen esetben

$$\frac{\partial T}{\partial V} = 0.$$

Ahhoz, hogy a felületi integrál bármely zárt görbe esetén zérus legyen, szükséges és elegendő, hogy az integrandus az F tartományon majdnem mindenütt (nullmértékű halmaz kivételével) szintén zérus legyen:

$$T \frac{\partial p}{\partial T} - \frac{\partial E}{\partial V} - p = 0. \quad (3)$$

Ha p és E a T és V függvényeként ismeretes, a (3) érvénye közvetlenül ellenőrizhető. Így pl. ideális gáz esetén

$$E = c_V T, \quad p = nR \frac{T}{V},$$

melyek (3)-t valóban kielégítik minden olyan tartományban, ahol az illető test ideális gázként viselkedik. Általában azonban (3) nem mutatható ki, így a dS létezése nem biztosítja azt, hogy (1) teljesül.

A II. 2 axióma, vagyis az (1) reláció biztosítja az entrópia egyértelműségét. Ezért a II. 2.-t egyértelműségi axiómának is szokták nevezni.

Az axiómában szereplő „fizikailag is létező” állapot fogalma még további kiegészítésre szorul. Erről közelebbit a III. 1. axióma fog mondani.¹

II. 3. axióma (hőmérsékleti):² Az abszolút hőmérséklet minden test minden állapotára nézve azonos előjellű, tehát ($T=0$ -tól eltekintve) vagy csak pozitív, vagy csak negatív lehet.

Egyéb alkalmazásai és következményei mellett ez az axióma már utal az abszolút nullapont létezésére is. Mivel t. i. minden test hőmérséklete azonos előjellű: pozitív előjel esetén $T=0$ abszolút alsó korlát és negatív előjel esetén $T=0$ abszolút felső korlát, amelyen túlmenni fizikailag lehetetlen.

Mégegyszer ismételjük, hogy ezideig $T=0$ -nak nincs értelme. Az abszolút hőmérséklet ugyanis egyúttal integráló osztó és az integráló osztó nem lehet zérus. Ebből persze még nem következik, hogy zérus abszolút hőmérséklet egyáltalán nem létezhet, csupán annyit állíthatunk, hogy amennyiben zérus abszolút hőmérsékletű állapot valóban lehetséges, akkor külön értelmezendő. Az abszolút nullapont értelmezésével közelebből a III. főtételel kapcsolatban foglalkozunk.

Végül annak eldöntése marad hátra, hogy a T_0 és az S_0 additív állandók eddigi ismereteink alapján elméletileg meghatározhatók-e? Nyilvánvaló, hogy T_0 és S_0 rögzítése egyértelmű a hőmérsékleti és az entrópia-skála nullapontjának rögzítésével, így a T_0 értékének problémája szorosan összefügg az abszolút nullapont problémájával. Mivel T az anyagi minőségtől független univerzális függvény és mivel az abszolút nullapont a hőmérséklet lehetséges értékeire nézve abszolút (alsó vagy felső) korlát, T_0 -nak is univerzális állandónak kell lennie. Ennél többet elméletileg nem állapíthatunk meg. T_0 értékét csak az irreverzibilis folyamatok ismerete alapján tudjuk meghatározni és akkor is csak empirikusan. S_0 a III. főtétele alapján határozható meg.

¹ L. a 44. pontot.

² T. Ehrenfest—Afanassjewa, Zs. f. Phys. 33, 933, (1925).

27. Reverzibilis folyamatokra vonatkozó második főtétel

A hőelmélet hagyományos tárgyalási módjában különösen a II. főtétel körül uralkodik a legnagyobb zavar. A II. főtétel különböző alakban egymás fogalmazásáról beszélnek, holott valójában több, logikai struktúrában egymástól eltérő tételről van szó. A kérdésben a megismert axiómák alapján igyekszünk rendet teremteni. Az entrópia fogalmát bevezető II. 1. axiómából rögtön következik az egyik részlettétel:

Az adiabatikusan zárt rendszer entrópiája reverzibilis folyamat esetén nem változik.

A további hagyományos tételek mindegyike (akár burkoltan, akár nyíltan) a Carnot-féle körfolyamatra vonatkozó kijelentést tartalmaz;¹ először tehát ezt kell megismernünk.

Körfolyamatot akkor végez egy rendszer, ha bizonyos kezdeti állapotból kiindulva, állapotát úgy változtatja, hogy végül ismét eredeti állapotába tér vissza. Ha hőt folyamatosan munkává akarunk átalakítani, akkor is körfolyamatot kell végeznünk. Az átalakítást végző gép energiaforrással — hőtartállyal — kapcsolódik össze, a gép hőhatás alakjában periódikusan mindig innen pótolja munkává átalakított energiáját. A körfolyamat legegyszerűbb esete a Carnot-féle körfolyamat, amely vázlatosan a következő kellékekkel és módon folyik le:

Van két nagy kiterjedésű hőtartályunk, amelyek hőmérséklete T_1 és T_2 . A tartályoknak azért kell nagy kiterjedésűeknek lenniük, mert így a hőkapacitás is nagy és ezáltal véges mértékű hőhatásra hőmérsékletük nem változik jelentősen: T_1 és T_2 gyakorlatilag állandónak tekinthető. A hőtartályokat röviden T_1 és T_2 -nek fogjuk nevezni. Továbbá van egy gépünk, amely a hőnek munkává való átalakítását végzi: a Carnot-gép; röviden: C-gép, amelynek hőkapacitása kicsiny a T_1 és T_2 -éhez képest.

Kezdeti (1^0 -es) állapotban C és T_1 termikusan kapcsolódnak egymáshoz és T_2 -től teljesen el vannak zárva.

I. lépés (1^0 -ből a 2^0 -es állapotba): izoterm folyamattal a C és T_1 között Q_1 hőhatás történik. (Q_1 pozitív, ha C hőt vesz fel, különben negatív.) Az I. 2. kapcsolási axióma szerint csak egyenlő hőmérsékleten történhet hőhatás úgy, hogy az egyensúly meg ne bomoljon, ezért kell a C és a T_1 -nek közös hőmérsékletűnek lennie. A folyamat végére beálló állapotot 2^0 -vel jelöljük.

II. lépés (2^0 -ből a 3^0 -ba): C mindkét hőtartálytól elzárva, adiabatikus folyamattal munkát végez, miközben hőmérséklete T_1 -ről T_2 -re változik. (Ha C végzi a munkát, akkor negatív, különben pozitív előjelű.) A folyamat végére a rendszer a 3^0 -as állapotba jut.

III. lépés (3^0 -ból a 4^0 -be): izoterm folyamattal C és T_2 között Q_2 hőhatás történik. A folyamat végére a rendszer a 4^0 -es állapotba jut.

IV. lépés (4^0 -ből az 1^0 -be): C mindkét hőtartálytól elzárva, adiabatikus folyamattal munkát végez, miközben hőmérséklete T_2 -ről T_1 -re változik. Ezzel a C gép eredeti állapotába tér vissza: a körfolyamat befejeződött.² Minthogy

¹ A körfolyamatot végző rendszer bármilyen termodinamikai test lehet, tehát nem szükséges, hogy ideális gáz legyen.

² Körfolyamatot csak a gép végez, a tartályokból és a gépből álló rendszer nem. Ebben az esetben világosan látszik, hogy a reverzibilis folyamat az irreverzibilis határ- esete. Ugyanis a körfolyamat befejeztével az egyik tartály energiát veszít, a másik energiát nyer és emiatt a tartályok állapota megváltozik. Nyilvánvaló tehát, hogy a folyamat irrever-

ezáltal a C állapothatározói ismét eredeti értéküket vették fel, a belső energia sem változott:

$$\oint dE = \oint DQ + \oint DA = 0. \quad (1)$$

Hőhatás csak az I. és a III. lépés alatt történt, tehát

$$\oint DQ = \int_1^2 DQ + \int_3^4 DQ = Q_1 + Q_2.$$

A folyamat alatt kifelé termelt munka

$$- \oint DA = W,$$

tehát az (1) szerint

$$Q_1 + Q_2 = W; \quad (2)$$

vagyis a kifelé termelt munka egyenlő a hőtartályok hőcseréjének összegével. A II. 2. axióma szerint a körfolyamat alatt a gép entrópiája nem változik és így

$$\oint dS = \int_1^2 \frac{DQ}{T_1} + \int_3^4 \frac{DQ}{T_2} = 0,$$

ahol a T_1 és a T_2 hőmérsékletek a folyamat alatt változatlanok lévén, az integrál jele elé hozhatók:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (3)$$

A további fejtegetéshez a (2) és a (3) egyenleteket használjuk fel. E két egyenlethől, amelyeket a II. 3. axióma felhasználása nélkül vezetünk le, rögtön következik Thomson-tétele:

Nincs olyan periódikusan működő gép, amely pusztán egyetlen hőtartályból való hőelvonás útján munkát végezhetne. (Ostwald szerint: u. n. II. fajú hő-perpetuum-mobile nem lehetséges.)

Bizonyítás:

Hacsak egyetlen hőtartályunk van, akkor a C-gép a III. lépésnél ismét a T_1 -el kapcsolódik termikusan, tehát (3)-ban $T_1 = T_2$ irrandó, ahonnan a T_1 -el való egyszerűsítés után

$$Q_1 + Q_2 = 0.$$

Minthogy ez a (2) szerint egyúttal a végzett munkát is jelenti, nem történt munkavégzés. Qu. e. d.

Az entrópia existenciáját a II. 1. axióma biztosítja. A II-fajú perpetuum-mobile lehetetlenségének bizonyításához ezenkívül még az I. 5. és a II. 2. axiómát is felhasználtuk. Ha ezekhez még a II. 3. axiómát is hozzávesszük, a még általánosabb Clausius-tételhez jutunk. T. Ehrenfest-Afanassjewa¹ átfoglal- zásában ez négy tételt foglal magában, amelyek rendre a következők:

zibilis. Azonban minél nagyobb a tartályok kiterjedése, az energiaváltozás relatíve annál kisebb állapotváltozást idéz elő, egyidejűleg a gép körfolyamatainak irreverzibilitása szintén csökken, míg végtelen nagy kiterjedésű tartályok esetén reverzibilissé válik.

¹ Zs. f. Phys. 33, 933, (1925).

Reverzibilis körfolyamattal,

a) hőt csak úgy alakíthatunk munkává, ha egyúttal nagyobb hőmérsékletű tartályból kisebb hőmérsékletűbe hőhatás formájában energia megy át;

b) kisebb hőmérsékletű testről csak egyidejű munkavégzés árán vihetünk nagyobb hőmérsékletű testre hőhatás alakjában energiát;

c) munkát csak úgy alakíthatunk hővé, ha egyidejűleg hidegebb testről melegebbre hőhatás formájában energia megy át;

d) melegebb testről hidegebbre csak hőnek munkává való átalakítása árán mehet át hő.

A c) és a d) tételek a b) és a) megfordításai. Logikailag függetlenek egymástól és mind a négy egyidejűleg csak reverzibilis folyamatokra érvényes.¹

A tételek bizonyításai:

Tegyük fel, hogy van két különböző hőmérsékletű hőtartályunk és

$$T_1 > T_2.$$

A II. 3. axióma szerint T_1 és T_2 egyenlő előjelűek. Az előjel választása önkényes, mi pozitívnak vesszük:

$$T_1 > T_2 > 0, \quad (4)$$

tehát a (3)-ból következőleg Q_1 és Q_2 különböző előjelűek:

$$\operatorname{sgn} Q_1 = -\operatorname{sgn} Q_2. \quad (5)$$

Ez azt jelenti, hogy egyik hőtartály mindig felvesz, ugyanakkor a másik lead hőt. Bevezetve az

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (6)$$

jelölést, (4) alapján

$$\eta > 0. \quad (7)$$

Szorozzuk be (6)-t Q_1 -el és a (3) segítségével elimináljuk $\frac{T_2}{T_1}$ -t:

$$\eta Q_1 = Q_1 + Q_2 = W.$$

Mivel itt a (7) szerint η mindig pozitív, Q_1 (vagyis a nagyobb hőmérsékletű tartályon történő hőhatás) a kifelé végzett munkával egyenlő előjelű:

$$\operatorname{sgn} Q_1 = \operatorname{sgn} W. \quad (8)$$

Innen a bizonyítás menete tételenként más.

Ad a) Ha hő rovására végzünk munkát, ez azt jelenti, hogy

$$W > 0.$$

Ebből (8) szerint

$$Q_1 > 0,$$

vagyis a nagyobb hőmérsékletű tartály hőt ad le és így az (5)-t is figyelembe véve:

$$Q_2 < 0,$$

azaz a kisebb hőmérsékletű tartály hőt vesz fel. Qu. e. d.

¹ V. ö. a 18. pontban tárgyalt körfolyamat törvényszerűségeivel.

Ad b) Ha hidegebb testről melegebbre hő megy át, akkor a feltétel szerint

$$Q_1 < 0, \quad Q_2 > 0.$$

Ebből (8) alapján

$$W < 0,$$

vagyis a rendszeren (gépen) történt a munkavégzés. Qu. e. d.

Ad c) Midőn munka hővé alakul át:

$$W < 0.$$

Innen (8) szerint

$$Q_1 < 0$$

és így (5)-ből

$$Q_2 > 0.$$

Tehát a kisebb hőmérsékletű tartályból a nagyobb hőmérsékletűbe hő ment át. Qu. e. d.

Ad d) Ha melegebből hidegebb testre megy át hő, úgy

$$Q_1 > 0, \quad Q_2 < 0,$$

ahonnan (8) szerint

$$W > 0,$$

vagyis hő alakult át munkává, Qu. e. d.

A bizonyításból kiderül, hogy a *Clausius-Afanassjewa*-tételek többet mondanak *Thomson* tételénél, mivel bizonyításukhoz a II. 3. axióma is szükséges.

Láttuk, hogy hő rovására munkát csak úgy végezhetünk, ha közben egy nagyobb hőmérsékletű tartályból kisebb hőmérsékletűbe energia megy át hőhatás formájában. Tehát a periódikusan működő gép nem tudja a felvett Q_1 hőt 100%-osan munkává alakítani, mert Q_1 -ből Q_2 -nyi a másik tartályba megy át anélkül, hogy munkát végezne. Igen fontos tudnunk, hogy a felvett hő hányadrésze alakul át munkává. A végzett munka és a felvett hő viszonyát,

$$\frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} < 1$$

hasznossági tényezőnek nevezzük¹.

A (3) összefüggésből következik, hogy

$$\frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

vagyis a hasznossági tényező a (6) szerint meghatározott η -val egyenlő; a reverzibilis folyamat hasznossági tényezője tehát

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} < 1.$$

¹ Félreértés elkerülése végett jegyezzük meg, hogy (5) szerint Q_1 és Q_2 különböző előjelűek, tehát itt Q_2 negatív és így $Q_1 + Q_2 < Q_1$.

A következőkben látni fogjuk, hogy ennél kedvezőbb¹ hasznossági tényező fizikailag lehetetlen.

A (9)-es relációt eddig a Clausius-féle a) tétellel kapcsolatban értelmeztük, ami arra az esetre vonatkozik, amidőn hőt munkává alakítunk. Fordítva, ha munka alakul át hővé: W a befektetett munkát és Q_1 a T_1 által felvett hőt jelenti. Ilyen vonatkozásban (9) azt mondja ki, hogy amennyiben a nagyobb hőmérsékletű tartály hőt vesz fel, ez a hő nem származhat teljes egészében a befektetett munkából, hanem egy részét a kisebb hőmérsékletű tartály adja.

Hasznossági tényezőről más vonatkozásban is beszélhetünk. A c) tétel szerint kisebb hőmérsékletű testről nagyobb hőmérsékletű testre hőt csak egyidejű munkavégzés árán vihetünk. Itt ismét felvetődik a kérdés, hogy bizonyos befektetett munkamennyiséggel mennyi hőt vonhatunk el kisebb hőmérsékletű testről. Mivel W és Q_2 különböző előjelűek, hasznossági tényezőül a

$$\varphi = -\frac{Q_2}{W} = -\frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} > 0$$

kifejezést használjuk, amely az elvont hő negatívjának és a befektetett munkának a viszonya. Helyettesítsük be ide a

$$-Q_2 = \frac{T_2}{T_1} Q_1, \quad W = \frac{T_1 - T_2}{T_1} Q_1$$

értékeket, akkor

$$\varphi = \frac{T_2}{T_1 - T_2}.$$

Látjuk, hogy φ zérustól végtelenig bármilyen értéket felvehet, így azt a meglepő eredményt kapjuk, hogy a munkavégzéssel történő hőelvonás hatásfoka 100%-nál nagyobb is lehet. Ez azért van, mert a T_2 által leadott Q_2 hő nemcsak a befektetett munkától, hanem a tartályok hőmérsékletétől is függ. A hatásfok annál kisebb, minél nagyobb a hőtartályok közötti hőmérsékleti különbség, viszont $T_2 \rightarrow T_1$ esetben minden határon túl nő, azaz egyenlő hőmérsékletű testek közt munkavégzés nélkül is történhet hőhatás. Persze az ilyen hőhatás sosem lehet spontán.

Eddigi megállapításaink arra a határesetre vonatkoznak, midőn a hőtartályok kiterjedése olyan nagy, hogy véges mennyiségű hőhatásra sem változtatják meg hőmérsékletüket. Sokszor viszont a hőközlést, illetve hőelvonást éppen azzal a céllal végezzük, hogy a test hőmérsékletét emeljük, vagy csökkentjük általa. Ilyenkor már számolnunk kell azzal, hogy az a) tételnek megfelelő esetben a hőmérséklet-különbségek kiegyenlítődnek, a c) tételnek megfelelő esetben pedig a hőmérsékletek közötti különbség fokozatosan növekszik. Ahogyan a hőmérsékleti különbség fokozatosan csökken, vagy nő, a megfelelő hatásfok is arányosan változik.

Tetszőszerinti reverzibilis körfolyamat esetén

$$\oint DQ = -\oint DA = W \quad (9)$$

és

$$\oint \frac{DQ}{T} = 0. \quad (10)$$

¹ Reális gépeknél ezt a hatásfokot jelenleg még megközelíteni sem tudják.

Mivel $T > 0$, a (10) reláció csak akkor teljesülhet, ha a görbének véges mértékű részhalmaza $DQ < 0$ és ugyancsak véges méretű részhalmazon $DQ > 0$. (Feltéve, hogy $DQ \neq 0$.) Így

$$\oint_{DQ > 0} DQ < \int DQ = Q^+, \quad (11)$$

ahol a jobboldali integrál¹ a munkavégzés céljára felvett hővel egyenlő. Ez a hő (9) és (11) szerint mindig nagyobb, mint a kifelé végzett munka,

$$W < Q^+, \quad (12)$$

így a hatásfok mindig kisebb egynél,

$$\eta = \frac{W}{Q^+} < 1. \quad (13)$$

Egyébként, mivel W és Q^+ bizonyos mértékig a körfolyamat közelebbi természetétől függ, η értéke a körfolyamat természetétől függően más és más.

28. Ideális gázon végzett körfolyamat

A klasszikus termodinamika hagyományos tárgyalásmódjában az ideális gázon végzett Carnot-féle körfolyamat alapvető szerepet játszik. Alábbiakban megmutatjuk, hogy az ideális gáz eme körfolyamatának vizsgálatához elegendő az I. főtétel ismerete. Ez azért van így, mert a kétváltozós Pfaff-féle kifejezésnek mindig van integráló osztója, függetlenül a II. főtétel axiómáinak általános érvényétől.

Válasszuk állapothatározókul T -t és V -t, akkor a körfolyamatot jellemző négy állapot a következő:

$$\begin{array}{ll} 1^\circ: T_1, V_1, & 2^\circ: T_1, V_2 \\ 3^\circ: T_2, V_2, & 4^\circ: T_2, V_1. \end{array}$$

Az első lépés izoterm folyamat, így a belső energia nem változik,

$$Q_1 = -A_1 = \int_{V_1}^{V_2} p dV = nRT_1 \log \frac{V_2}{V_1}.$$

Ha $V_2 > V_1$, akkor $Q_1 > 0$; ha $V_1 = V_2$, akkor $Q_1 = 0$; ha $V_2 < V_1$, akkor $Q_1 < 0$.

A második lépés adiabatikus, tehát a végzett munka a belső energia megváltozásával egyenlő

$$A_2 = c_V(T_2 - T_1).$$

A harmadik lépés izoterm, tehát

$$Q_2 = -A_3 = \int_{V_2}^{V_1} p dV = nRT_2 \log \frac{V_1}{V_2}.$$

¹ Az integrálásnál az integrációs útnak csak azon szakaszait kell figyelembe venni, amelyeken $DQ > 0$.

A negyedik lépés adiabatikus:

$$A = c_V(T_1 - T_2).$$

Ezek szerint a kifelé termelt munka

$$W = - \sum_{i=1}^4 A_i = (T_1 - T_2) nR \log \frac{V_2}{V_1},$$

így a hatásfok

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

29. A második főtétel másfajta axiómatikus megalapozásai

1. Amit az entrópiáról és a hőmérsékletéről eddig elmondtunk, a hőelmélet követelményeit teljesen kielégíti. Szóval: a bemutatott tárgyalásmód a II. főtétel eddig érintett kérdéseinek szempontjából teljes, nem szükséges semmit sem hozzátennünk. A többféle lehetőség közül igyekeztünk a formailag legegyszerűbbet választani, hogy a probléma fizikai tartalma annál tisztábban látszódjék. Az itt szereplő fogalmak alapvető szerepére való tekintettel mégis újra elővesszük a kérdést, hogy másfajta szempontok alapján és más oldalról még jobban megvilágítsuk.

Általánosan elterjedt felfogás, hogy az entrópia a klasszikus fizikának legnehezebben megismerhető és megérthető fogalma. Ez a felfogás — ha kissé túlzott is — valóban jogosnak látszik. Nem is időznénk tovább a kérdéssel, ha látszólag viszont nem látnánk azt, hogy az entrópia lényegesen egyszerűbben értelmezhető, mint a hőmérséklet, amelynek megértése senkinek sem okoz nehézséget. (Persze ezúttal csupán a vulgáris megértésre gondolok.) Ebből a tényből ugyanis nyilván kiderül, hogy a baj nem a probléma természetében, hanem feltevésének módjában rejlik. Az I. főtétel válasz nélkül hagyja azt a kérdést, hogy egy véges útszakaszon miként összegezendők (integrálandók) az elemi hőhatások. Mivel ez közvetlenül az integráló osztó fogalmához vezet, látszólag tisztán matematikai problémával van dolgunk és a realitásokban gondolkodó fizikus nem találja a matematikai formalizmusba elbújtatott fizikai tartalmat. Az entrópia megértése szempontjából a II. 1. axiómának épp az a jelentősége, hogy a fizikai tartalom és a matematikai forma kapcsolatát közvetlenül nyilvánvalóvá teszi. A II. 1. axióma alapján való értelmezés nem egyedüli módja az entrópia-fogalom bevezetésének. A sokféle lehetőség közül most néhány jellegzetes típust mutatunk be.

2. *Carathéodory* az előbb említett szempontok szerint az integráló osztó létezésének olyan kritériumát kereste, amelyet a hőelméletre alkalmazva közvetlen kapcsolatba tudott hozni a fizikai realitással. Nézzük először a kérdés tiszta matematikai vonatkozásait:

*Carathéodory*¹ szerint az integráló osztó létezésének szükséges és elegendő feltétele a következő:

A

$$DQ = \sum_{r=1}^n Y_r dx_r.$$

Pfaff-féle kifejezésnek akkor és csak akkor van integráló osztója, ha a tér bármely (x_1, x_2, \dots, x_n) pontjának tetszőszerinti közelében vannak olyan pontok, amelyek $DQ=0$ szakaszokból álló úton nem érhetők el.

Bizonyítás: A feltétel szükségessége azt jelenti, hogy az integráló osztó létezésének a feltétel szükségszerű következménye. Ez egyszerűen belátható. Ugyanis, ha integráló osztó van, akkor

$$DQ = \tau d\sigma, \quad (\tau \neq 0)$$

¹ *Math. Ann.* 67, 355, (1909).

és így egy adott állapottól $DQ=0$ szakaszokból álló úton csak a

$$\sigma = \text{állandó}$$

felületen lévő pontok érhetők el, a többi nem. Ezzel a feltétel szükségességét igazoltuk.

A feltétel elégséges voltának bizonyítása vázlatosan a következő: Ha a feltétel fennáll, akkor valamely P_0 pontból a $DQ=0$ szakaszokból álló úton elérhető pontok

a) folytonos tartományt képeznek. (Ez az út folytonosságából következik.)

b) A tartomány egy (a P_0 -n átmenő) $n-1$ dimenziós felületelem. (n dimenziós nem lehet, mert akkor a folytonos tartomány belsejében lévő bármely pontból minden tetszőszerinti közelfekvő pont elérhető lenne csupán $DQ=0$ szakaszokból álló úton, mivel a tartomány belsejében minden út ilyen. A $\sum Y_r dx_r = 0$ formából viszont az következik, hogy a tartomány legalább $n-1$ dimenziós.)

c) Minden P_0 -hoz csakis egy felületelem tartozik. (Tegyük fel, hogy van olyan P_0 pont, amelyiken két felületelem megy át. Akkor a P_0 tetszőszerinti közelében fekvő bármely ponthoz tartozó felületelem a kettő közül valamelyiket feltétlenül metszi és így a P_0 -ból minden környező pont elérhető lenne $DQ=0$ szakaszokból álló úton.)

d) A P_0 -hoz tartozó egyetlen felületelem valamely határpontjáról kiindulva újabb felületelemhez érkezzük, amely folytonosan csatlakozik az előbbihez. Az eljárást tovább folytatva, a felületelemek folytonosan összefüggő rendszerét kapjuk, amelyek egy

$$\sigma(x_1, x_2, \dots, x_n) = \text{állandó}$$

$n-1$ dimenziós felületet alkotnak.

e) A feltétel szerint minden ponthoz tartozik ilyen felület. Az egyes felületek sehol sem ágaznak el és egyik sem metszi a másikat. (Akár elágazás, akár metszés lép fel ugyanis, egy ponthoz több mint egy felületelem tartozik, ellentétben a c)-vel.)

f) Így a $\sigma = \text{állandó}$ felületek egy n -változós függvény

$$\sigma = \sigma(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

egy-paraméteres előállítását szolgáltatják. A függvény értelmezéséből következik, hogy $d\sigma$ a DQ -val együtt tűnik el, illetve különbözik zérustól, tehát

$$DQ = \tau d\sigma. \quad (\tau \neq 0)$$

Ezzel a feltétel elégséges voltát is igazoltuk.

Az ismertetett matematikai tételek megfelelően, az entrópia, illetve az integráló osztó egzisztenciáját *Carathéodory* a következő axiómával¹ igazolja:

II. 1'. Axióma: *Valamely termikus homogén rendszer bármely állapotának tetszőszerinti közelében vannak olyan állapotok, amelyek reverzibilis-adiabatikus úton nem érhetők el. (Adiabatikus út: $DQ=0$ szakaszokból álló utat jelent.)*

3. Mivel a II. 1'. axióma egyúttal az integráló osztó létezésének szükséges és elegendő feltételét jelenti, a II. 1.-el teljesen egyenértékű. A II. 1.-nek az előnye, hogy matematikai formája lényegesen egyszerűbben igazolható. *Carathéodory* eredeti fogalmazása részben hiányos, részben kifogásolható többletet tartalmaz, ugyanis nem mutat rá, hogy a II. 1'. csak termikus homogén rendszerre vonatkozóan és csak reverzibilis változás esetén áll fenn. *T. Ehrenfest-Afanassjewa* nyomán itt már ezeket a körülményeket is figyelembe vettük. Ugyancsak *T. E.-Afanassjewa* a II. 1'-t másik axiómára² vezeti vissza:

II. 1''. Axióma: *Ha egy termikus homogén rendszer bizonyos 1^0 -es állapotból a végtelen közeli 2^0 -es állapotba jut, úgy, hogy $DQ \neq 0$, akkor reverzibilis adiabatikus változással egyik állapot sem érhető el a másiktól.*

Hogy a II. 1'. a II. 1''-nek következménye, azt a következőkből látjuk be: A II. 1'. szerint két végtelen közeli állapot közti átmenetnél vagy csak $DQ=0$, vagy csak $DQ \neq 0$ lehetséges. Így egy P_0 pont tetszőszerinti közelében lévő bármely pont vagy csak $DQ=0$, vagy csak $DQ \neq 0$ -t is tartalmazó szakaszokból álló úton érhető el. Hogy $DQ \neq 0$

¹ *Math. Ann.* 67, 355, (1909). Az axióma eredeti megfogalmazásában nincs figyelembe véve a termikus homogenitás és az, hogy a folyamatnak reverzibilisnek kell lennie. *T. Ehrenfest-Afanassjewa* szerint ezen körülmények elhanyagolása esetén az axióma nem helyes. L. még *I. Fényes*: *Zs. f. Phys.* 132, 140, (1952). A reverzibilitás mint szükséges feltétel itt szerepel először.

² *Zs. f. Phys.* 34, 638, (1925.)

szakasz is létezzék, az szükségszerű, mert különben hőhatás egyáltalán nem volna. Hogy csupán $DQ=0$ szakaszokból álló út is létezik, szintén világos, különben tiszta mechanikai folyamat nem létezhetnék. Mivel az előbbi eset a feltétel szerint kizárja annak a lehetőségét, hogy az ilyen állapotba adiabatikusan is eljuthassunk, a II. 1'-beli kijelentéshez jutunk.

4. *Carathéodory-t* 15 és *T. E.-Afanassjewá-t* 30 évvel megelőzve, *Farkas Gyula*¹ a következő axiómát állapította meg:

II. 1'''. *Axióma: Egyetlen test, vagy testrendszer sem juttatható adiabatikusan oly állapotba, amelybe pusztá hőközléssel, a hőmérséklet megváltoztatásával juthat.*

Farkas Gyula axiómája az *Afanassjewá-félével* csaknem megegyezik. A különbség annyi, hogy a II. 1''' főléseges megszorításokat tartalmaz. Az adiabatikus folyamatot t. i. nemcsak a „pusztá hőhatással” végbemenő folyamattal lehet szembeállítani, hanem sokkal természetesebb a nem-adiabatikus folyamattal való szembeállítása. Továbbá nem szükséges a „hőmérséklet megváltozása”-val sem törődnünk. Ezen felül még hiányos is a fogalmazás; t. i. nem utal arra, hogy mindez csak a termikusan homogén rendszer végtelen közeli állapotai közt való átmenetre szükségszerű. Igaz viszont, hogy hallgatólagosan mégis ily értelemben használja *Farkas Gyula* is az axiómát. Ha II. 1'''-ből a főléseges elemet kiküszöböljük és az említett hiányt pótoljuk, az axióma így módosul:

egyetlen termikusan homogén testrendszer sem juthat adiabatikusan oly végtelen közeli állapotba, amelybe nem-adiabatikus ($DQ \neq 0$) úton juthat.

Eszerint a $DQ=0$ és a $DQ \neq 0$ éppen úgy kizárják egymást, mint azt a II. 1'' axiómában láttuk. A *Farkas Gyula-féle* axiómának ez utóbbi formája tehát egyenértékű a II. 1''-vel.

Farkas Gyula az abszolút hőmérséklet fogalmát is éppoly világosan ismerte fel, akár *Carathéodory*. A következő¹ tételt állítja fel: „megfordítható folyamatokban a testektől befogadott hő elemeinek mindig vannak integrációs osztói és ezek egyike a hőfoknak minden testre nézve ugyanolyan alakú funkciója.” Ez a tétel a termikusan homogén rendszerre (bár a termikus homogenitást csak hallgatólagosan tételezi fel) kimondja az integráló osztó létezésének szükségességét, továbbá megállapítja, hogy az integráló osztó közt létezik egy, amely „a hőfoknak minden testre nézve ugyanolyan alakú funkciója”, ami nyilvánvalóan az abszolút hőmérséklettel azonos univerzális függvény. A tételnek különösen ez a második része jelentős, ezért részletesebben foglalkozunk vele:

„Ami a tantétel második részét illeti, ennek szimbolikus kifejezése, azzal a hozzáadással, hogy a $g(\vartheta)$ functio minden testre nézve ugyanaz lehet:

$$\tau = g(\vartheta) \Phi(\sigma).$$

Ez a $\sum \tau_i d\sigma_i = \tau d\sigma$ -ból következik. Ugyanis:

Két test változásában

$$\tau_1 d\sigma_1 + \tau_2 d\sigma_2 = \tau d\sigma. \quad (*)$$

Itt közbevetőleg meg kell jegyeznünk, hogy *Farkas Gyulánál* a következő jelzéstől szerepel:

$$DQ = \theta d\vartheta + A da + B db + \dots,$$

amelyet bonyolult volna megváltoztatni, tehát a jelzéstől át vesszük.

„Ha az a_1 paraméter helyett σ_1 , az a_2 helyett σ_2 vezetnek be, úgy

$$d\sigma = \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma_1} d\sigma_1 + \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma_2} d\sigma_2 + \frac{\partial \sigma}{\partial \vartheta} d\vartheta + \frac{\partial \sigma}{\partial b_1} db_1 + \frac{\partial \sigma}{\partial b_2} db_2 + \dots;$$

összehasonlítva ezt (*)-al és megfontolva, hogy $\sigma_1, \sigma_2, \vartheta, b_1, b_2$, stb. független változók, látjuk, hogy

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \vartheta} = 0, \quad \frac{\partial \sigma}{\partial b_1} = 0, \quad \frac{\partial \sigma}{\partial b_2} = 0, \dots,$$

tehát, hogy σ csupán σ_1 és σ_2 funkciója. Másfelől

$$\tau_1 = \tau \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma_1}, \quad \tau_2 = \tau \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma_2},$$

¹ *Mat. Fiz. Lapok* 4, 7, (1895); *Math. u. Naturw. Ber. aus Ungarn* 12, 282, (1895).

² *Mat. Fiz. Lapok* 4, 7, (1895).

tehát τ_1 és τ_2 hányadosa is csak σ_1 és σ_2 funkciója. Így, minthogy

$$\tau_1 = \tau_1(\sigma_1, \vartheta, b_1, \dots),$$

$$\tau_2 = \tau_2(\sigma_2, \vartheta, b_2, \dots),$$

kell, hogy tehető legyen

$$\tau_1 = g(\vartheta) \Phi_1(\sigma_1), \quad \tau_2 = g(\vartheta) \Phi_2(\sigma_2). \quad **$$

5. Az entrópia exisztenciájának eddig ismertett megalapozási módjait *Planck*¹ és *Hausen*² olyannal igyekszik helyettesíteni, amely kevésbé tér el a hagyományos fel-fogástól. A kezdeményezés *Planck*-tól származik, akinek eljárását *Hausen* egyszerűsítette és tökéletesítette:

Vegyünk egy N számú testből álló rendszert, amely termikus egyensúlyban van és amelyben minden test állapotát két adat határozza meg. A j -edik test állapotátározói V_j és ϑ , mivel termikus egyensúlyban $\vartheta_j = \vartheta$ minden egyes testre nézve. Tudjuk, hogy a két változóval jellemzett test elemi hőhatása mindig integrálható, tehát

$$DQ_j = \tau d\sigma_j.$$

Így állapotátározókul σ_j és ϑ is választható. Hogy az egész rendszernek is van közös integráló osztója és ehhez tartozó entrópiája, azt egy általánosított körfolyamat felhasználásával, a II.-fajú perpetuum mobile lehetetlensége alapján fogjuk igazolni.

A rendszer kezdeti állapotátározói (1^0 -es állapot) legyenek:

$$\vartheta, \sigma_j. \quad (j = 1, 2, \dots, N)$$

I. lépés: ($1^0 \rightarrow 2^0$) Adiabatikus változás állandó ϑ hőmérsékleten, amikor

$$DQ = \sum_{j=1}^N DQ_j = 0, \quad (1)$$

ahol azonban az egyes testek nincsenek egymástól adiabatikusan elzárva, tehát

$$DQ_j = \tau_j d\sigma_j \neq 0,$$

azaz (1) szerint

$$\sum_{j=1}^N \tau_j d\sigma_j = 0. \quad (2)$$

II. lépés: ($2^0 \rightarrow 3^0$) Minden egyes testre nézve adiabatikus változás, miközben ϑ egy másik ϑ' értékébe megy át.

III. lépés: ($3^0 \rightarrow 4^0$) Adiabatikus változás állandó ϑ' hőmérsékleten,

$$DQ' = \sum_{j=1}^N DQ'_j = 0, \quad (3)$$

ahol azonban az egyes testek nincsenek egymástól adiabatikusan elzárva, tehát

$$DQ'_j = \tau'_j d\sigma'_j \neq 0 \quad (4)$$

és így (3) szerint

$$\sum_{j=1}^N \tau'_j d\sigma'_j = 0. \quad (5)$$

Az (5)-ből következően a $d\sigma'_j$ -k közül csak $N-1$ független egymástól, tehát tetszésszerint választhatók. Így lehet

$$d\sigma'_j = -d\sigma_j, \quad (j = 1, 2, \dots, N-1) \quad (6)$$

de $d\sigma'_N$ már az előbbiekkal rögzítve van, így nem szabhatjuk meg önkényesen az értékét.

¹ *Über die Begründung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik*, Berl. Ber (1926), 453.

² *Zur Problemstellung und Formulierung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik*, *Forschung a. d. Geb. d. Ingenieur* 3, 203, (1932); *Über die Begründung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik durch Kreisprozesse*, *Phys. Zs.* 35, 517—524, (1934).

IV. lépés: ($I^0 \rightarrow I^0$) Minden egyes testre nézve adiabatikus változás, miközben ϑ' az eredeti ϑ értékbe megy át. Ezáltal olyan I' állapotba jutott a rendszer, melyben az állapotváltozók értéke egyetlen adat kivételével az I^0 -beli adatokkal biztosan egyezik. Egyedül az N -edik test empirikus entrópiájáról nem tudjuk, hogy ugyanaz-e, vagy más mint aminő az eredeti I^0 -es állapotban volt. Matematikailag nem szükséges, hogy

$$d\sigma'_N = -d\sigma_N$$

legyen, vagyis az I' állapot nem feltétlenül azonos az I^0 állapottal. Másszóval: az első főtétel nem biztosítja, hogy a fenti négy lépésből álló folyamat egyszersmind körfolyamat is. Azonban, ha még a II.-fajú perpetuum mobile lehetetlenségének tételét is megköveteljük, akkor szükségszerűen következik, hogy $d\sigma'_N = -d\sigma_N$, azaz I' az I^0 -el azonos, tehát a leírt folyamat körfolyamat. Tegyük fel ugyanis, hogy $\sigma_N \neq \sigma'_N$, azaz $\sigma'_N - d\sigma_N = \sigma_N$. Ekkor a körfolyamat befejezésére

$$D\bar{Q}_N = \sigma'_N d\sigma_N$$

hőhatásra van szükségünk. Mivel az (1) és a (3) értelmében az első négy lépés hőhatása zérus, $D\bar{Q}_N$ egyszersmind a rendszer egész körfolyamatának hőhatásával azonos, tehát az I. főtétel szerint

$$\oint dE = \oint DA + D\bar{Q}_N = 0.$$

A σ'_N és a $d\sigma_N$ előjelétől függően a $-\int DA$ munka: vagy az N -edik testen végzett vagy az N -edik test által végzett munkát jelenti. Ha az N -edik test végzett munkát, akkor az egyetlen tartályból való hőelvonással történt, tehát a II.-fajú perpetuum-mobilét valószínűleg meg. Ha az N -edik testen végezzük munkát, akkor a munkavégzéshez szükséges hő a rendszeren kívül álló egyetlen hőtartályról nyervén, ismét másodfajú perpetuum-mobilét valószínűleg meg. Így az a feltevésünk, hogy $\sigma'_N \neq \sigma_N$, helytelen, tehát csak az a lehetőség marad, hogy

$$\sigma'_N = \sigma_N, \text{ ill. } d\sigma'_N = -d\sigma_N \quad (7)$$

szintén fennálljon.

E ponton ismét bekapcsolódhatnánk az eredeti Carathéodory-féle gondolatmenetbe és úgy állapíthatnánk meg egy integráló osztó (abszolút hőmérséklet) existenciáját, amint azt a 20. pontban látjuk. Hausen gondolatmenete itt is más:

Mivel a (6) és (7) szerint (5)-ben $d\sigma'_j$ helyett $d\sigma_j$ -t írhatunk, a következő összefüggés is fennáll,

$$\sum_{j=1}^N \tau'_j d\sigma_j = 0. \quad (8)$$

Osszuk el (2)-t τ_N -el és (8)-t τ'_N -el és az első egyenletből vonjuk ki a másikat, akkor

$$\sum_{j=1}^{N-1} \left(\frac{\tau_j}{\tau_N} - \frac{\tau'_j}{\tau'_N} \right) d\sigma_j = 0. \quad (9)$$

Ugyanis az N -edik tag,

$$\frac{\tau_N}{\tau_N} - \frac{\tau'_N}{\tau'_N} \equiv 0, \quad (10)$$

azonosan zérus. Mivel a (9) csak a független $d\sigma_j$ -ket tartalmazza, mindegyik tetszőszerint választható és így a (9) csak úgy állhat fenn, ha a $d\sigma_j$ -k együtthatói külön-külön eltűnnek,

$$\frac{\tau_j}{\tau_N} - \frac{\tau'_j}{\tau'_N} = 0, \quad (j=1, 2, \dots, N) \quad (11)$$

Ide már a (10)-t is bevettük. A (11) egyenletekből következik, hogy

$$\frac{\tau_1}{\tau'_1} = \frac{\tau_2}{\tau'_2} = \dots = \frac{\tau_N}{\tau'_N}. \quad (12)$$

Mivel

$$\tau_j = \tau_j(\sigma_j, \vartheta), \quad \tau'_j = \tau'_j(\sigma_j, \vartheta'), \quad (j=1, 2, \dots, N)$$

a (12)-beli egyenlőségek csak úgy állhatnak fenn, ha $\frac{\tau_j}{\tau'_j}$ független σ_j -től, ami viszont csak úgy lehetséges, ha

$$\tau_j = \Phi(\sigma_j) F(\vartheta), \quad \tau'_j = \Phi(\sigma_j) F'(\vartheta').$$

Így valóban

$$\frac{\tau_j}{\tau'_j} = \frac{F(\vartheta)}{F'(\vartheta')}. \quad (j=1, 2, \dots, N) \quad (13)$$

Az itt szereplő F és F' függvények azonos alkatúak, vagyis $F(\vartheta)$ és $F'(\vartheta')$ ugyanannak a függvénynek különböző ϑ -hoz tartozó értéke. Erről a következő győz meg bennünket. A (13) szerint

$$-\frac{DQ_j}{DQ'_j} = \frac{\tau_j d\sigma_j}{\tau'_j d\sigma_j} = \frac{\tau_j}{\tau'_j} = \frac{F(\vartheta)}{F'(\vartheta')}.$$

Mivel továbbá $\vartheta' = \vartheta$ esetén $DQ_j = -DQ'_j$, különben II.-fajú perpetuum-mobilét kapnánk:

$$F(\vartheta) = F'(\vartheta'), \text{ ill. } F'(\vartheta) = F(\vartheta).$$

Ennek az egyenlőségnek minden ϑ -ra, illetve ϑ' -re fenn kell állnia, ami csak úgy lehetséges, ha F és F' ugyanazt a függvényt jelenti. A (13) megfelelően így írható:

$$\frac{\tau_j}{\tau'_j} = \frac{F(\vartheta)}{F(\vartheta)}. \quad (j=1, 2, \dots, N)$$

Mivel az egyes testek szabadon cserélhetők ki másokkal, $F(\vartheta)$ független az anyagi minőségtől és kizárólag az empirikus hőmérsékletnek (univerzális) függvénye. Még azt kell kimutatnunk, hogy az így értelmezett $F(\vartheta)$ függvény egyáltalán integráló osztó is. Tudjuk, hogy

$$DQ_j = \tau_j d\sigma_j = F(\vartheta) \Phi(\sigma_j) d\sigma_j,$$

$$DQ'_j = -\tau'_j d\sigma_j = -F(\vartheta') \Phi(\sigma_j) d\sigma_j.$$

Itt $\Phi(\sigma_j) d\sigma_j$ szintén teljes differenciál, tehát $F(\vartheta)$ és $F(\vartheta')$ integráló osztó. A mondottak alapján nyilvánvaló, hogy $F(\vartheta)$ az abszolút hőmérséklettel azonos:

$$F(\vartheta) = T,$$

az abszolút entrópia differenciálja pedig:

$$dS_i = \Phi(\sigma_i) d\sigma_i.$$

Ezzel ismét eljutottunk az abszolút hőmérséklet és abszolút entrópia fogalmához. Az elvi alapot azonban ezúttal nem a II. 1. axióma, hanem a II.-fajú perpetuum-mobile lehetetlenségének tétele szolgáltatja.

A fentiekben feltételeztük, hogy a rendszert alkotó N test mindegyike kétváltozós. Ilyenkor az egyes testek empirikus entrópiájának existenciája közvetlenül az I. főtételnek következménye és csak az egész rendszer entrópiájának létezését kell külön igazolni. Láttuk, hogy ez az igazolás az I.-fajú perpetuum-mobile lehetetlenségének tétele alapján el is végezhető. Az alábbiakban kimutattuk, hogy a fenti eredmények felhasználásával a kettőnél több független változóval jellemzett test entrópiájának existenciája is igazolható. Cseréljük ki az N -edik testet tetszőszerinti (többváltozós) másik testtel, amelyről nem tudjuk, hogy van-e entrópiája. Ekkor (1) és (3)-ból a (2) és (8) egyenletek helyett a

$$\sum_{j=1}^{N-1} \tau_j d\sigma_j + DQ_N = 0, \quad (14)$$

$$-\sum_{j=1}^{N-1} \tau'_j d\sigma_j + DQ'_N = 0,$$

összefüggésekhez jutunk. Tudván azt, hogy az első $N-1$ testből álló rendszernek (amely csupa kétváltozós testből áll) van entrópiája és univerzális integráló osztója (abszolút hőmérséklet), a (14) egyenletek így módosulnak:

$$T \sum_{j=1}^{N-1} \varphi_j d\sigma_j + DQ_N = 0,$$

$$-T' \sum_{j=1}^{N-1} \varphi_j d\sigma_j + DQ'_N = 0.$$

Innen pedig a $\sum \varphi_j d\sigma_j$ eliminálásával

$$\frac{DQ_N}{T} + \frac{DQ'_N}{T'} = 0.$$

Ha mostmár ismét feltételezzük a II. fajú perpetuum-mobile lehetetlenségét, nincs szükség további DQ_N hőhatásra, hogy a körfolyamatot befejezzük, vagyis DQ_N és DQ'_N az N -edik testnek körfolyamatra vonatkoztatott összes hőhatását jelenti:

$$\oint \frac{DQ_N}{T} = \frac{DQ_N}{T} + \frac{DQ'_N}{T'} = 0.$$

Ebből láthatjuk, hogy $\frac{DQ_N}{T} = dS_N$ teljes differenciál, ahol S_N éppen az N -edik test entrópiája.

Az eljárást tovább általánosíthatjuk olyan formában, hogy a többi $N-1$ testet fokozatosan többváltozós testekkel cseréljük ki. Így bizonyítjuk be, hogy tetszésszerűen termikusan homogén rendszernek is van entrópiája.

6. Az előbbihez hasonló típusú, de egyszerűbb tárgyalásmód az alábbi, mely a II. főtétele a Clausius-Afanassjewa-féle a) és c), valamint további két tapasztalati tételre igyekszik visszavezetni.

Vegyünk két nagyterjedésű hőtartályt, amelyek empirikus hőmérséklete ϑ_1 és ϑ_2 , vegyünk továbbá ezekhez egy Carnot-gépet. Végezzük el a 27. pontban megismert Carnot-féle körfolyamatot. Tapasztalati tényként megállapíthatjuk, hogy

1. tapasztalati tétel: a két tartály Q_1 és Q_2 hőhatása, valamint ϑ_1 és ϑ_2 hőmérséklete nem független egymástól, hanem a két hőmérsékleti adat és az egyik hőhatás meghatározza a másik hőhatást is, azaz

$$Q_2 = F(\vartheta_1, \vartheta_2, Q_1). \quad (15)$$

2. tapasztalati tétel: ugyanazon ϑ_1 és ϑ_2 hőmérsékleteknél Q_1 és Q_2 egymással egyenes arányban változnak, azaz

$$KQ_2 = F(\vartheta_1, \vartheta_2, KQ_1). \quad (16)$$

Helyettesítsük be a (15)-t a (16)-ba, akkor a következő függvényegyenlethez jutunk:

$$KF(\vartheta_1, \vartheta_2, Q_1) = F(\vartheta_1, \vartheta_2, KQ_1),$$

amelynek megoldása

$$F(\vartheta_1, \vartheta_2, Q_1) = Q_1 f(\vartheta_1, \vartheta_2).$$

Innen a (15) figyelembevételével

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(\vartheta_1, \vartheta_2).$$

Ezáltal olyan f függvény értelmezéséhez jutottunk, amelyben a változók sorrendjének felcserélése által az f reciprokát kapjuk:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{1}{f(\vartheta_1, \vartheta_2)} = f(\vartheta_2, \vartheta_1). \quad (17)$$

¹ F. Krbek: Anfangsgründe der Thermodynamik, Zs. f. Phys. 94, 204–210, (1935).

Ebből nyilvánvaló, hogy f -nek csak zérustól különböző értéke létezhet,

$$f(\vartheta_1, \vartheta_2) \neq 0, \quad f(\vartheta_2, \vartheta_1) \neq 0.$$

Az f függvényről további felvilágosítást kaphatunk az a) és c) tételek felhasználásával. Legyen $\vartheta_1 > \vartheta_2$, akkor ezek a tételek azt mondják ki, hogy Q_1 és Q_2 mindig különböző előjelűek és a kifelé termelt munka előjele a Q_1 előjellel azonos, abszolút értékben a munka mindig kisebb, mint Q_1 . Mivel

$$W = Q_1 + Q_2,$$

a mondottak szerint

$$0 < \frac{W}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} < 1,$$

ami csak úgy lehetséges, ha $|Q_1| > |Q_2|$. Most már megállapíthatjuk, hogy az f előjele csak negatív lehet. Ehhez még a (17) függvényegyenletet figyelembe véve

$$-1 \leq f(\vartheta_1, \vartheta_2) < 0, \quad -\infty < f(\vartheta_2, \vartheta_1) \leq -1,$$

ahol az egyenlőség $|Q_1| = |Q_2|$ esetre vonatkozik, amelyiknek, mint az egyenlőtlenségből kiolvasható, a $\vartheta_1 = \vartheta_2$ eset felel meg. Oldjuk meg a (17) függvényegyenletet. A megoldás nyilván

$$f(\vartheta_1, \vartheta_2) = -\frac{\varphi(\vartheta_2)}{\varphi(\vartheta_1)}, \quad (18)$$

ahol $\varphi(\vartheta_i) \neq 0$ és vagy csak pozitív, vagy csak negatív lehet. A vagylagos esetek egyike szabadon választható. Ezáltal az empirikus hőmérsékletnek olyan univerzális függvényét nyertük, amely egy határozatlan tényezőtől eltekintve mindig egyértelműen meghatározható. Ugyanis (17) és (18) alapján

$$\frac{Q_1}{\varphi(\vartheta_1)} + \frac{Q_2}{\varphi(\vartheta_2)} = 0. \quad (19)$$

Most még annak az igazolása marad hátra, hogy az így értelmezett univerzális $\varphi(\vartheta)$ függvény az elemi hőcserének integráló osztója. E célból hadd mutassuk ki, hogy bármely termikusan homogén rendszerre nézve

$$\oint \frac{DQ}{\varphi(\vartheta)} = 0, \quad (20)$$

ami azt is jelenti, hogy $\frac{DQ}{\varphi(\vartheta)}$ teljes differenciál, azaz $\varphi(\vartheta)$ integráló osztó. Az említett zárt úton vett integrált közelítsük meg az alábbi összeggel:

$$\sum_{i=1}^N \frac{\Delta Q_i}{\varphi(Q_i)},$$

ahol a ΔQ_i -k a $\vartheta = \text{állandó}$ izotermakon történő változások elemi hőhatásai. Ez a közelítés nyilván jogos, mivel minden folyamat felbontható két-két egymáshoz közeledő adiabatára közti izotermikus átmenetekre és a megfelelő adiabatákon lefolyó adiabatikus változásokra. Ilyenkor pedig a hőhatás szempontjából csakis az izoterm lépések számítanak. Az i -edik adiabatáról az $i+1$ -edikre való izoterm átmeneten kívül szerepel egy olyan lépés is, amely izotermikusan az $i+1$ -edik adiabatáról az i -edikre vezet. Ezek a lépéspárok a megfelelő adiabaták szakaszokkal együtt elemi körfolyamatokat képeznek, amelyek mindegyikére fennáll a (19)-es reláció:

$$\frac{DQ_i}{\varphi(\vartheta_i)} + \frac{DQ'_i}{\varphi(\vartheta'_i)} = 0.$$

Ha ezeket minden i -re összegezzük, a mondottak alapján épp a fenti összeget kapjuk, amelyek értéke tehát

$$\sum_{i=1}^N \frac{\Delta Q_i}{\varphi(\vartheta_i)} = 0.$$

Az összeg határértéke a (20) integrált szolgáltatja; állításunkat tehát igazoltuk.

7. Egy másik típusú tárgyalásmód *Partington*¹-től származik. Ennek alapja az a megállapítás, hogy

az izoterm reverzibilis folyamat munkája csak a kezdeti és végállapottól függ, azaz

$$\int_1^2 DA = A_T = F_2 - F_1,$$

ahol az F állapotváltozót szabad energiának nevezzük. A szabad energia megváltozása adja tehát az izoterm reverzibilis folyamat munkáját. Az I. főtétel szerint izoterm folyamat esetén

$$A_T + Q_T = E_2 - E_1,$$

azaz

$$Q_T = (E_2 - E_1) - (F_2 - F_1).$$

Vezessük be ide definícióként az empirikus hőmérsékletnek egy $0 < \varphi(\vartheta)$ függvényét és az állapotváltozóknak olyan S függvényét, amelyekre nézve

$$\varphi(\vartheta) S = E - F.$$

Igy izoterm változásnál (midőn $\varphi(\vartheta) = \text{állandó}$)

$$Q_T = \varphi(\vartheta) (S_2 - S_1).$$

Látjuk, hogy az S függvény izoterm reverzibilis folyamatnál csak akkor változik, ha hőhatás valóban fellép. Mivel minden hőhatás felbontható elemi izoterm és elemi adiabatikus lépésekre, ahol az adiabatikus lépések a hőhatás szempontjából nem számítanak, minden elemi hőhatás

$$DQ = \varphi(\vartheta) dS$$

formában írható. A dS teljes differenciál lévén, $\varphi(\vartheta)$ integráló osztó.

8. Végül ismerkedjünk meg röviden *Jardetzky*² axiómarendszerével, amelyet szerzője az egész fenomenológikus hőelmélet megalapozására szánt. Az axiómák közt akadnak hibásak is, így az egész rendszer részletes vizsgálatának nincs értelme. Az egyedüli figyelemreméltó pont annak megállapítása, hogy az adiabatikus elérhetetlenség (II. 1. axióma, *Carathéodory*) általánosan nem biztosítja még, hogy az adiabatáknak nincs közös pontjuk. Ugyanis, ha a

$$DQ = \sum_{i=1}^N \equiv 0,$$

a *Pfaff*-féle kifejezésben minden $Y_i = 0$, akkor az állapotternek e pontján át több adiabata fektethető. *Jardetzky* azonban elfelejti, hogy ezek az állapotok valamennyien az abszolút nullaponthoz tartoznak, amelyek fizikai lehetőségét a III. főtétel kizárja. Különben *T. Ehrenfest-Afanassjewa* már korábban rámutatott arra, hogy a II. főtétel axiómái csak a III. főtétellel együtt teljesekek.

¹ *The Foundations of Thermodynamics, Phil. Mag.* 672–677 (1947).

² *Zur Frage der Axiomatik des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik, Bull. Acad. Serbe A* (1939), 33.

IV. AZ IRREVERZIBILIS FOLYAMATOK MÁSODIK FŐTÉTELE

30. A második főtétel igazolása

Az irreverzibilitás mértéke a *Clausius-De Donder*-féle nem-kompenzált hővel kapcsolatos. A 17. pontban láttuk, hogy az egyenletes nyomású rendszerben a nyomás Da' -nek integráló osztója és hogy ennek felhasználásával ilyenkor az irreverzibilitás mértéke is megadható. Közben megismerkedtünk az entrópiával is, melynek segítségével a termikusan homogén rendszer irreverzibilis változásainak törvényszerűségeit határozhatjuk meg. Az effektív hőhatás jelentéséből következőleg

$$DQ^* = DQ + Da' = TdS, \quad (1)$$

tehát

$$TdS - DQ = Da'. \quad (2)$$

Mivel

$$Da' > 0, \quad (3)$$

a (2) egyenlőség helyett a következő egyenlőtlenséget írhatjuk:

$$DQ < TdS. \quad (4)$$

Ebből és az I. főtételnek az irreverzibilis folyamatokra is érvényes¹

$$dE = DQ + DA \quad (5)$$

alakjából másik egyenlőtlenséget kapunk:

$$dE < TdS + DA. \quad (6)$$

A klasszikus termodinamika a (3) reláción kívül Da' -ről semmit sem tud mondani, így az irreverzibilis folyamatokra vonatkozó II. főtételt is kizárólag csak a (4)–(6) kapcsolatokra alapozhatjuk.

Teljesség kedvéért még a következőket kell megemlítenünk: Mivel bennünket csak a kezdeti és a végállapot kapcsolata érdekel, nem szükséges külön tárgyalnunk a kvázisztatikus és a nem-sztatikus irreverzibilis folyamatokat. Ugyanis a végállapot szempontjából mindegy, hogy a kinetikus energiának, $Dq' + Da'$ -nek, hőhatássá való átalakulása a hatással egyidejűleg (kvázisztatikus eset), vagy csak később (nem-sztatikus eset) következik be.

¹ A továbbiakban dE helyett dU -t kellene írni. Azonban ha a folyamat végeredményét nézzük, amikor a kinetikus energia már átalakult belső energiává, dE a teljes energiaváltozást jelenti.

Ezután áttérünk azoknak a tételeknek igazolására, amelyeket a hagyományos tárgyalásmód az irreverzibilis folyamatokra vonatkozó II. főtétel címen szokott egybefoglalni. Miként a reverzibilis folyamatok tárgyalásánál, állapodjunk meg itt is abban, hogy az abszolút hőmérsékleti skála előjelét pozitívnak vesszük. Így a (4) alatti összefüggésből

$$\frac{DQ}{T} < dS, \quad (7)$$

amit az 1-es és a 2-es állapotok közti átmenetre alkalmazva:

$$\int_1^2 \frac{DQ}{T} < S_2 - S_1. \quad (8)$$

A II. 2. axiómát is figyelembe véve, körfolyamat esetén

$$\oint \frac{DQ}{T} < 0. \quad (9)$$

Ha az irreverzibilis folyamat egyúttal adiabatikus is, mivel ilyenkor minden szakaszon $DQ=0$, (5)-ből

$$S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{DQ}{T} = 0,$$

vagyis

$$S_2 > S_1.$$

Tehát: *irreverzibilis adiabatikus állapotváltozáskor a rendszer entrópiája mindig növekszik.* (Az állapotváltozás fogalmában benne van az a megszorítás, hogy a rendszer kezdő és végállapota egyensúlyi.) Ez a II. főtétel egyik formája, illetve egyik részlet-tétele. Ha reverzibilis és irreverzibilis folyamatot egyaránt megengedünk, fenti tételünk így módosul:

$$S_2 \cong S_1, \quad (10)$$

ami azt jelenti, hogy az *adiabatikus változáskor a rendszer entrópiája nem fogyhat.*¹

Ha a *Carnot-féle* körfolyamat irreverzibilisen megy végbe, akkor (27,3) helyett a (9)-ből

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0, \quad (11)$$

viszont a kifelé termelt munka továbbra is

$$Q_1 + Q_2 = W. \quad (12)$$

A (11) és a (12) relációk alapján bebizonyíthatjuk a II. fajú perpetuum-mobile lehetetlenségét is. Ha csak egyetlen hőtartály áll rendelkezésünkre,

¹ Itt ismét figyelmeztetünk arra, hogy ez a tétel csak akkor szükségszerű, ha a változás egyensúlyi állapotból indul ki és ellensúlyi állapotokkal végződik. Az entrópia azért nem csökkenhet, mert az egyensúly beáll. Fordítva: *a folyamat adiabatikus volta egy magában egyáltalán nem biztosítja sem az egyensúly bekövetkezését, sem az entrópia növekedését.*

akkor (11)-ben $T_1 = T_2 = T$ és így T -vel egyszerűsítve, mivel feltevésünk szerint $T > 0$:

$$Q_1 + Q_2 < 0,$$

ahonnan (12) alapján

$$W < 0,$$

tehát a C -gép nem produkálhat pozitív munkát: *II. fajú hő-perpetuum-mobile nem lehetséges.*

A *Clausius-Afanassjewa-féle tételek irreverzibilis változás esetén szintén érvényben maradnak, a c) és a d) tételek kivételével.*¹ Ezt az alábbiakban igazoljuk:

Mivel $T > 0$, a (11) szerint nem lehet mindkét Q_i pozitív, mert akkor a (11) nem teljesülhetne. Így

$$\begin{aligned} &\text{vagy csak } Q_1 < 0, Q_2 < 0, \\ &\text{vagy csak } \operatorname{sgn} Q_1 = -\operatorname{sgn} Q_2 \end{aligned} \quad (13)$$

lehetséges. Milyen viszony van a W és a Q -k előjele közt? (11)-ből

$$Q_1 < -\frac{T_1}{T_2} Q_2, \quad Q_2 < -\frac{T_2}{T_1} Q_1. \quad (14)$$

Válasszuk úgy a jelöléseket, hogy $T_1 > T_2$ legyen és helyettesítsük a (12)-be rendre a (14)-beli egyenlőtlenségeket, akkor

$$W = Q_1 + Q_2 < Q_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) = Q_1 \eta, \quad (15)$$

$$W = Q_1 + Q_2 < Q_2 \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) = -\frac{\eta}{1-\eta} Q_2,$$

$$\frac{\eta}{1-\eta} > 0,$$

ahol η jelentése a (27,6)-ból ismeretes. Látjuk, hogy a W és a Q -k előjele közt nem lehet olyan egyértelmű kapcsolatot találni, amilyen a reverzibilis folyamatoknál fennáll. Már ez is sejteti, hogy irreverzibilis folyamat esetén a *Clausius-Afanassjewa-féle* tételek közül nem mindegyik érvényes.

a) Végezzünk hő rováására munkát, azaz legyen $W > 0$. A (12) szerint ez csak úgy lehetséges, ha legalább egyik Q pozitív, viszont (13) szerint csak az egyik lehet pozitív. Vegyük figyelembe (15)-ben, hogy $W > 0$, akkor

$$0 < Q_1 \eta, \quad 0 < -Q_2 \frac{\eta}{1-\eta},$$

ahonnan ($1 > \eta > 0$ lévén) $Q_1 > 0$ és $Q_2 < 0$. Tehát hőnek munkává való átalakításakor a nagyobb hőmérsékletű tartály lead, a kisebb hőmérsékletű felvesz hőt; az a) tétel tehát érvényes.

A folyamat hatásfoka (15)-ből:

$$\bar{\eta} = \frac{W}{Q_1} < \eta, \quad (16)$$

tehát az irreverzibilis folyamat hatásfoka mindig kisebb, mint a reverzibilisé.

¹ *Zs. f. Phys.* 33, 933, (1925).

b) Ha kisebb hőmérsékletű testről nagyobb hőmérsékletűre hőt viszünk át, akkor, mivel $Q_2 > 0$ és $Q_1 < 0$, mindkét (15)-beli egyenlőtlenség szerint $W < 0$. Eszerint b) is áll.

c) Munka hővé alakul, azaz $W < 0$. Kérdés: milyen megszorítást jelent ez és a (15) a Q_1 és a Q_2 előjelére nézve? A (15) alatti

$$W < \eta Q_1$$

egyenlőtlenség és $W < 0$ szerint a Q_1 -nek nagyobbak kell lennie egy adott negatív számnál (W -nél), ami pozitív is, negatív is lehet. Másrészt a (15) alatti

$$W < -\frac{\eta}{1-\eta} Q_2, \quad -W > \frac{\eta}{1-\eta} Q_2$$

egyenlőtlenség és $-W > 0$ szerint, a Q_2 -nek kisebbnek kell lennie egy adott pozitív számnál ($-W$ -nél), ami szintén pozitív és negatív is lehet. Így a $W < 0$ feltételből nem adódik a Q_1 és Q_2 előjelére nézve semmilyen megszorítás, tehát a c) tétel reverzibilis folyamatokra vonatkozóan nem teljesül. Ugyanígy mutatható ki az is, hogy a d) tétel sem teljesül.

Tetszőszerinti irreverzibilis körfolyamat hatásfokát a következőképp állapíthatjuk meg: A (27, 9) összefüggés irreverzibilis folyamat esetében is érvényes,

$$\oint DQ = - \oint DA = W.$$

A (27, 10) helyett viszont a (9) áll:

$$\oint \frac{QD}{T} < 0,$$

tehát a (27, 12) helyett itt még inkább érvényesül

$$W_{\text{irr}} < Q_{\text{irr}}^+ = \int_{DQ > 0} DQ.$$

Ahonnán a hatásfok

$$\eta_{\text{irr}} = \frac{W_{\text{irr}}}{Q_{\text{irr}}^+} < 1.$$

Hasonlítsuk össze a reverzibilis és az irreverzibilis folyamat hatásfokát. Mindkét esetben ugyanakkora

$$Q_{\text{rev}}^+ = Q_{\text{irr}}^+ = Q^+$$

hőt használva fel, az irreverzibilitást előidéző nem kompenzált hő fellépése miatt (ami a munkából vonódik el):

$$W_{\text{rev}} > W_{\text{irr}},$$

$$\eta_{\text{rev}} = \frac{W_{\text{rev}}}{Q^+} > \frac{W_{\text{irr}}}{Q^+} = \eta_{\text{irr}}.$$

Az irreverzibilis folyamat hatásfoka bármely körfolyamat esetén kisebb, mint a megfelelő reverzibilis hatásfok.

31. A hőmérséklet additív állandójának meghatározása

Bizonyára feltűnt, hogy a (23, 16)-ban fellépő T_0 és S_0 additív állandók meghatározására mindeddig nem került sor. Ennek okai a következők:

1. A II. axiómák nem adnak lehetőséget sem a T_0 , sem az S_0 elméleti úton való meghatározására.

2. A T_0 csupán irreverzibilis folyamat felhasználásával, empirikusan határozható meg.

3. Az első két főtétel problémakörében S_0 még empirikusan sem határozható meg.

A 3. pont értelmében az S_0 meghatározását ismét el kell halasztanunk és így most csak a T_0 meghatározásával foglalkozunk¹. Említettük már, hogy T_0 az anyagi minőségtől független állandó: minden termodinamikai rendszerre nézve azonos értékű, tehát elegendő egyetlen konkrét esetben meghatározni. Erre a célra a legegyszerűbb termodinamikai rendszert, az ideális gázt választjuk. Határozzuk meg először az ideális gáz belső energiáját az adiabaták és az izotermák ismerete alapján. A (23, 17) szerint általánosan

$$E = \int \left[T(\vartheta) \frac{\alpha(\sigma)}{C} - p \frac{\partial V}{\partial \sigma} \right] d\sigma - \int p \frac{\partial V}{\partial \vartheta} d\vartheta = f(\sigma, \vartheta) + E_0,$$

a jelen esetben azonban, az általános képlet alkalmazása nélkül, egyszerűbben is célhoz jutunk. Ugyanis

$$dE = TdS - pdV,$$

ahol a 24. pont szerint

$$T = C\vartheta + T_0, \quad dS = \frac{1}{C(x-1)} d \log \sigma = \frac{1}{C(x-1)} \frac{d\sigma}{\sigma}, \quad p = \frac{\vartheta}{V}$$

lévén,

$$dE = \frac{T_0}{C(x-1)} d \log \sigma + \frac{\vartheta}{x-1} \frac{d\sigma}{\sigma} - \vartheta \frac{dV}{V}.$$

Itt a második és a harmadik tag a

$$\sigma = \vartheta V^{x-1}, \quad d\sigma = V^{x-1} d\vartheta + (x-1)\vartheta V^{x-2} dV$$

helyettesítéssel egybevonható:

$$\frac{\vartheta}{x-1} \frac{d\sigma}{\sigma} - \vartheta \frac{dV}{V} = \frac{d\vartheta}{x-1},$$

tehát

$$dE = \frac{T_0}{C(x-1)} d \log \sigma + \frac{d\vartheta}{x-1}.$$

Az integráció elvégzése után

$$E = \frac{\vartheta}{x-1} + \frac{T_0}{C(x-1)} \log \sigma + E_0.$$

¹ Handb. d. Phys IX. Landé cikke.

Tisztán elméleti úton csupán ennyit állapíthatunk meg, ebből azonban a T_0 értéke még nem derül ki, így kénytelenek vagyunk a tapasztaláshoz folyamodni. A *Joule-Thomson* kísérlet szerint az ideális gáz belső energiája független a térfogattól, tehát

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0.$$

Differenciáljuk az elméleti úton meghatározott E -t V szerint, akkor a mondottak értelmében ennek zérusnak kell lennie:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \frac{T_0}{C(\alpha-1)\sigma} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_T \frac{T_0}{CV} = 0.$$

Ez pedig csak úgy lehetséges, ha

$$T_0 = 0.$$

Ezzel a T_0 additív állandó értékét meghatároztuk. Az irreverzibilitás itt annyiban játszik szerepet, hogy a *Joule-Thomson* kísérletben szereplő folyamat irreverzibilis. Ha az ideális gáz külső munkavégzés nélkül terjed ki és hőhatás sem lép fel, akkor

$$dE = TdS - pdV = 0,$$

ahonnan

$$dS = \frac{p}{T} dV = \frac{dV}{CV}$$

és

$$S_2 - S_1 = \frac{1}{C} \log \frac{V_2}{V_1} > 0. \quad (V_2 > V_1)$$

A zárt rendszer entrópiája növekedett, tehát a folyamat irreverzibilisen ment végbe.

32. Példák irreverzibilis kvázisztatikus folyamatokra

Már a kvázisztatikus és a nem-sztatikus, valamint a reverzibilis és az irreverzibilis folyamat értelmezésekor előrebocsátottuk, hogy a kvázisztatikus a reverzibilissel és a nem-sztatikus az irreverzibilissel nem azonos jelentésű fogalmak. A változás sebessége logikailag egyáltalán nem szabja meg a folyamat reverzibilis vagy irreverzibilis jellegét. Ezért volt szükségünk külön az I. 4. axiómára, amely a logikailag lehetséges esetek közül kiválasztotta azt, amely a valóságnak éppen megfelel. Eszerint a nem-sztatikus folyamatok, ha logikailag nem is, de fizikailag szükségszerűen irreverzibilisek. Ha egyúttal a kvázisztatikus-ság ténye akár csak pusztán logikailag is, akár fizikailag szükségszerűvé tenné a folyamat reverzibilis jellegét, akkor nem volna különösebb értelme annak, hogy a kvázisztatikus a reverzibilistől és a nem-sztatikus az irreverzibilistől oly élesen megkülönböztessük. A kvázisztatikus folyamat azonban sem logikai, sem fizikai szükségéből nem feltétlenül reverzibilis; helytelen tehát az a feltevés, hogy a sebesség kellő csökkentésével minden folyamat fokozatosan reverzibilissé tehető. A folyamat reverzibilis, vagy irreverzibilis jellege még fizikai szempontból sem a sebesség elhanyagolható, vagy el nem hanyagol-

ható voltában, hanem a változást létrehozó okokban rejlik. Ha a változást csak külső tényezők szabják meg, akkor a folyamat reverzibilis, viszont, ha a változást belső tényezők kényszerítik ki, akkor a folyamat irreverzibilis. A nem-sztatikus folyamat azért irreverzibilis mindig, mert a véges sebességű változás a rendszeren belül inhomogenitásokat hoz létre, amelyek — mint belső okok — a rendszerből olyan változásokat kényszerítenek ki, amelyek következtében az inhomogenitások kiegyenlítődni igyekeznek. A kvázisztatikus folyamat vagy reverzibilis, vagy irreverzibilis. Ha a változás belső inhomogenitások következménye, a folyamat irreverzibilis. Ezzel magyarázható az a körülmény, hogy bizonyos folyamatok spontán mehetnek végbe és hogy az ilyen változások mindig irreverzibilisek.

A kvázisztatikus-irreverzibilis folyamatok általános elmélete alakjában teljesen azonos a nem-sztatikus irreverzibilis változások elméletével. A folyamat irreverzibilis jellege minden külön elmélet felhasználása nélkül kiderül, ha a számításokat végrehajtjuk.

A mondottak értelmében a hőmérséklet és a nyomás kiegyenlítődése, az anyagkeveredés, stb. irreverzibilis folyamatok, még akkor is, ha a változás kvázisztatikusan folyik le. Általános igazolásmód ismeretének hiányában az ideális gázra vonatkozó példákra szorítkozunk.

Az előbbi pontban tárgyalt izoterm expanzió esete szintén idetartozik: az ideális gázoknál történő anyagkeveredés, hőmérséklet és nyomáskiegyenlítődés, *Dalton* törvénye alapján lényegében erre vezethető vissza.

Az anyagkeveredés, így két ideális gáz keveredése is, mindig irreverzibilis, a folyamat sebességétől függetlenül. Az irreverzibilitás ténye itt is abban áll, hogy a két gázból álló rendszer entrópiája keveredés előtt mindig kisebb, mint keveredés után. Legyen a két gáz állapotegyenlete

$$pV_i = RT \frac{m_i}{M_i} = RT n_i. \quad (i = 1, 2)$$

Keveredés után mindkét gáz a $V = V_1 + V_2$ térfogatot tölti be, minek következtében a parciális nyomásuk is megváltozik:

$$p_i = \frac{RT}{V} \frac{m_i}{M_i} = \frac{RT}{V} n_i, \quad (i = 1, 2) \quad (1)$$

amiből a keverék nyomása

$$p = \sum_{i=1}^2 p_i = \frac{RT}{V} \sum_{i=1}^2 \frac{m_i}{M_i} = \frac{RT}{V} \sum_{i=1}^2 n_i,$$

azaz

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^2 n_i}. \quad (2)$$

Az ideális gáz entrópiája a 24. pont szerint

$$S_0 = \frac{1}{C(\alpha-1)} \log(pV^\alpha) + S_0,$$

ahonnan, figyelembe véve a

$$V = \frac{1}{C} \cdot \frac{T}{p}$$

összefüggést,

$$S = \frac{1}{C^{(z-1)}} \left\{ z \log T - (z-1) \log p \right\} + \left(S_0 - \frac{z}{C^{(z-1)}} \log C \right). \quad (3)$$

Vezessük be ide az állandó nyomáshoz tartozó molhőt (C_p), amelyet a hőkapacitásból $\frac{m}{M}$ -el való osztás útján kapunk (1. a 19. pontot):

$$\frac{z}{C^{(z-1)}} = \frac{m}{M} C_p \quad \left(\frac{1}{C} = R \frac{m}{M} \right),$$

továbbá alkalmazzuk a következő jelölést:

$$k = \frac{M}{m} \left(S_0 - \frac{z}{C^{(z-1)}} \log C \right), \quad (4)$$

akkor

$$S = \frac{m}{M} (C_p \log T - R \log p + k). \quad (5)$$

Mivel keveredés előtt az i -edik gáz adatai: T, p, m_i, M_i, k_i , az i -edik gáz keverés előtti entrópiája

$$S_i = \frac{m_i}{M_i} (C_{p_i} \log T - R \log p + k_i).$$

Mivel a gázok nyomása és hőmérséklete egyenlő, nem szilárd diatermikus fallal való elválasztás esetén is egyensúlyban maradnak; az egyensúly csak akkor bomlik meg, ha egyáltalán nincsenek elválasztva egymástól. Ilyenkor megindul a keveredés folyamata (*diffúzió*), amely — ha kívülről nem zavarjuk meg a rendszert — kvázisztatikusan megy végbe. A folyamat végén az egyes gázok nyomása, az eredeti közös p helyett, a (2)-beli megfelelő parciális nyomás lesz, tehát az i -edik gáz keveredés utáni entrópiája

$$S'_i = \frac{m_i}{M_i} (C_{p_i} \log T - R \log p_i + k_i).$$

Igy az i -edik gáz entrópiájának keveredés által történő megváltozása

$$\Delta S_i = S'_i - S_i = R \frac{m_i}{M_i} \log \frac{p}{p_i}.$$

Helyettesítsük be ide $\frac{p}{p_i}$ -nek (2)-beli kifejezését, akkor

$$\Delta S_i = R \frac{m_i}{M_i} \log \frac{\sum_{i=1}^2 \frac{m_i}{M_i}}{\frac{m_i}{M_i}} > 0.$$

Az egész rendszerre vonatkozóan pedig

$$\Delta S = \sum_{i=1}^2 \Delta S_i = R \sum_{i=1}^2 \frac{m_i}{M_i} \log \frac{\sum_{i=1}^2 \frac{m_i}{M_i}}{\frac{m_i}{M_i}} > 0. \quad (6)$$

Hogy keverés következtében az entrópia valóban megnövekedett, tehát hogy a jobboldal pozitív, nyilvánvaló, mivel

$$0 < \frac{m_i}{M_i} < \sum_{i=1}^2 \frac{m_i}{M_i}$$

és így a logaritmálandó kifejezés egynél nagyobb pozitív szám, aminek a logaritmus pozitív.

A reverzibilitás és az irreverzibilitás fogalmi egymást kizáró ellentétek. Így ha egy kvázisztatikus folyamat irreverzibilisen megy végbe, az illető folyamat semilyen fogással nem tehető reverzibilissé. Következésképp reverzibilis keverés sem létezhet¹, a keveréssel járó entrópia-növekedés csak a külső energia igénybevételével küszöbölhető ki.

Vizsgáljuk meg két azonos kémiai anyagú és azonos nyomású, de különböző hőmérsékletű ideális gáz hőmérséklet-kiegyenlítődesét. Legyen a két gáz egymástól diatermikus elválasztva, úgy hogy az elválasztó fal hőátteresztőképessége kicsiny. Ilyenkor a hőmérséklet kiegyenlítődesé kvázisztatikusan megy végbe, a folyamat mégis irreverzibilis. Az i -edik gáz állapototározói a folyamat előtt: p, m, T_i, V_i ; a folyamat után a rendszer egyetlen homogén testet alkot, amelynek állapototározói: p, m, T, V , ahol

$$V = V_1 + V_2,$$

a kiegyenlített hőmérsékletet pedig a következőképpen kapjuk: Az i -edik ($i=1, 2$) gáz állapotegyenlete a hőmérséklet kiegyenlítődesé előtt

$$p V_i = \frac{m}{M} R T_i. \quad (i=1, 2)$$

Ha ezeket összeadjuk, a kiegyenlítődes utáni állapotegyenletet nyerjük,

$$p(V_1 + V_2) = \frac{m}{M} R(T_1 + T_2).$$

Mivel ezáltal egy $V = V_1 + V_2$ térfogatú és $2m$ tömegű homogén test áll elő,

$$pV = \frac{2m}{M} R \frac{T_1 + T_2}{2} = \frac{2m}{M} R T,$$

tehát

$$T = \frac{T_1 + T_2}{2}.$$

Az i -edik gáz entrópiája a folyamat előtt

$$S_i = \frac{m}{M} (C_p \log T_i - R \log p + k),$$

¹ Egyes könyvek (pl. Joos: *Lehrb. d. th. Physik*) a reverzibilis keverést is lehetségesnek tartják, ami persze tévedés. Reverzibilis keverés úgy történhet, hogy a keverendő gázok közt két fal van, amelyek egyike az egyik gázra, másika pedig a másik gázra nézve félig áteresztő. Így a két fal közé mindkét gáz ellenállás nélkül behatolhat, illetve — a falakat közelítve egymáshoz — ellenállás nélkül kiszorulhat. A „technikai megvalósítás” azonban nem veszi figyelembe, hogy ilyenfajta szelektivitást mutató félig áteresztő fal nem lehetséges: az egyik gázra nézve mindkét falnak „áteresztő”-nek kell lennie.

így a rendszer entrópiája

$$\sum_{i=1}^2 S_i = \frac{2m}{M} (C_p \log \sqrt{T_1 \cdot T_2} - R \log p + k).$$

A folyamat után a rendszer entrópiája:

$$S' = \frac{2m}{M} \left(C_p \log \frac{T_1 + T_2}{2} - R \log p + k \right).$$

Következésképp az entrópia megváltozása:

$$\Delta S = S' - \sum_{i=1}^2 S_i = \frac{2m}{M} C_p \left(\log \frac{T_1 + T_2}{2} - \log \sqrt{T_1 \cdot T_2} \right) > 0, \quad (7)$$

ugyanis $\frac{T_1 + T_2}{2} > \sqrt{T_1 \cdot T_2}$. Ezzel állításunkat igazoltuk.

Végezetül foglalkozunk két ideális gáz nyomásának kiegyenlítésével. A két gáz adatai a folyamat előtt: m, T, p_i, V_i , ($i=1, 2$). A folyamat kvázisztatikus voltát oly módon biztosítjuk, hogy a köztük lévő falat csak igen lassan engedjük elmozdítani. A kiegyenlítés után itt is egyetlen homogén testet nyerünk, amelynek adatai m, T, p, V , ahol

$$V = V_1 + V_2$$

és p a következő módon határozható meg: Az i -edik gáz állapotegyenlete

$$p_i V_i = R \frac{m}{M} T,$$

ahonnan a V_i -k összeadása által részint

$$V = V_1 + V_2 = R \frac{m}{M} T \left(\frac{1}{p_1} + \frac{1}{p_2} \right),$$

részint pedig

$$V = R \frac{2m}{M} T \frac{1}{p}.$$

Összehasonlítva a két kifejezést, kapjuk, hogy

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{p_1} + \frac{1}{p_2} \right) = \frac{p_1 + p_2}{2p_1 \cdot p_2}.$$

Az i -edik gáz entrópiája a kiegyenlítés előtt

$$S_i = \frac{m}{M} (C_p \log T - R \log p_i + k),$$

ahonnan a rendszer entrópiája

$$\sum_{i=1}^2 S_i = \frac{2m}{M} (C_p \log T - R \log \sqrt{p_1 \cdot p_2} + k).$$

A folyamat utáni összentrópia

$$S' = \frac{2m}{M} (C_p \log T - R \log p + k),$$

ahova p értékét behelyettesítve

$$S' = \frac{2m}{M} \left(C_p \log T + R \log \frac{p_1 + p_2}{2p_1 p_2} + k \right).$$

Határozzuk meg a nyomáskiegyenlítődéssel járó entrópiaváltozást:

$$\Delta S = S' - \sum_{i=1}^2 S_i = \frac{2m}{M} R \log \frac{p_1 + p_2}{2\sqrt{p_1 \cdot p_2}} > 0. \quad (8)$$

A kifejezés nyilvánvalóan pozitív, mivel a logaritmálandó tag a számtani és a mértani középértékek hányadosa, ami $p_1 \neq p_2$ esetén mindig nagyobb $+1$ -nél.

Próbáljuk alkalmazni az anyagkeveredéssel járó entrópia-növekedés kifejezését arra az esetre, midőn a két gáz molekulásúlya is megegyezik. Ez azt jelenti, hogy a gázok közt semilyen makroszkópikus felismerhető különbség nincs, csupán az egyiknek nagyobb a tömege esetleg és ezzel arányban nagyobb a térfogata: $m_2 = \alpha m_1$, $V_2 = \alpha V_1$. Következésképp a két gáz keverésének (öndiffúzió) a fenomenológikus elmélet szempontjából nincs értelme, minthogy az esetleges keveredés makroszkópiusan ellenőrizhetetlen. Öndiffúzió a fenomenológikus hőelméletben nem létezhet. Ezek után azt tetelezhetnők fel, hogy $M_1 = M_2$ esetén ΔS a (3) képlet szerint szintén zérus lesz; azonban más eredményt kapunk. T. i. ekkor

$$\Delta S = \frac{R}{M} \left(m_1 \log \frac{m_1 + m_2}{m_1} + m_2 \log \frac{m_1 + m_2}{m_2} \right) > 0.$$

Nyilvánvaló ellentmondással állunk tehát szemben, amely azt mutatja, hogy az anyagkeveredési probléma a fenomenológikus elmélet keretén belül nem tárgyalható kielégítően. Érdekes, hogy a (4) összefüggés $T_1 = T_2$ és az (5) formula $p_1 = p_2$ esetén sem vezet ellentmondásra. Ilyenkor mindkét esetben $\Delta S = 0$.

Korábban már említettük, hogy az itt felsorolt kvázisztatikus irreverzibilis folyamatok mindegyike lényegében a munkavégzés nélküli expanziók kombinációjának tekinthető. Ha ezt figyelembe vesszük, mélyebben betekinthetünk az irreverzibilitást előidéző okok természetébe. A rendszer zárt lévén

$$dE = DQ + DA = 0$$

és így

$$DQ = -DA,$$

ahol a rendszer által „leadott“ DA munka nem jut ki a rendszerből, hanem kívülről kapott DQ hőhatásként visszahat a rendszerre; lényegében ugyanez a helyzet a nem-sztatikus folyamatoknál is, csak ott a munka nem közvetlenül, hanem kinetikus energia közvetítésével alakul hőhatássá. Nyilvánvaló, hogy mindez arra az esetre vonatkozik, midőn $DA < 0$. Logikai szempontból elképzelhető volna a fordított eset is, amidőn a rendszer hőt „ad le“, amely nem jutva ki a rendszerből: munkává alakul.

Az irreverzibilitásnak a kvázisztatikusságtól, ill. nem sztatikusságtól való függetlenségét éppen ez a példa világítja meg igen szépen. Egy edénybe zárt ideális gáz kitérülését kétféleképpen valósíthatjuk meg: vagy úgy, hogy az edényt elzáró dugattyút maga a kiterjedő gáz mozgatja (tehát a gáz kifelé munkát végez), vagy úgy, hogy mi mozgatjuk a dugattyút (tehát a gáz kifelé nem végez munkát). Az első esetben, ha a kiterjedés sebessége igen kicsiny, a folyamat reverzibilis, a második esetben viszont a folyamat mindenképp irreverzibilis, akár kvázisztatikusan, akár nem-sztatikusan megy végbe.

A hőmérséklet kiegyenlítésének folyamatára a nem-kompenzált hő fogalma nem alkalmazható. Ez nyilvánvaló, mert ilyenkor — a rendszer termikusan inhomogén lévén — az állapot jellemzésére több hőmérsékleti adat szükséges. Ebben az esetben úgy járunk el, hogy minden egyes test entrópiáját külön-külön kiszámítjuk és ezek összegének változását vizsgáljuk. Így csináltuk ezt az ideális gázra vonatkozó példán is. Az általánosabb esetekben szintén elvégezhetjük a számításokat, ha a folyamat közben bizonyos x állapotváltozó állandó marad. Ilyenkor ugyanis a végállapot T_0 hőmérséklete a C_x hőkapacitás ismerete alapján egyszerűen meghatározható. A (19, 2) szerint

$$DQ = C_x dT, \quad x = \text{állandó},$$

ahonnan

$$DQ + D\bar{Q} = C_x dT + \bar{C}_x d\bar{T} = 0.$$

(A jelzetlen adatok az egyik testre, a vonással jelettek a másik testre vonatkoznak.) Integrálva

$$\int_{T_1}^{T_0} C_x dT + \int_{\bar{T}_2}^{T_0} \bar{C}_x d\bar{T} = 0,$$

ahonnan T_0 a két test kezdeti hőmérséklete (T_1 és T_2) függvényeként meghatározható. Másrészt

$$DQ + D\bar{Q} = TdS + \bar{T}d\bar{S} = 0,$$

ahonnan

$$d(S + \bar{S}) = \frac{T - \bar{T}}{T \cdot \bar{T}} D\bar{Q}.$$

Ha $T > \bar{T}$, akkor $D\bar{Q} > 0$ és így $d(S + \bar{S}) > 0$.

33. A második főtétel logikai struktúrája

A II. főtétel több, nagyjából egymástól logikai struktúrában is eltérő, részlet-tételből áll. Már láttuk, hogy ezek rendre a következők:

1. Az entrópia adiabatikus folyamat esetén (ha az egyensúly beáll) nem csökkenhet.

2. Másodfajú perpetuum-mobile nem lehetséges.

3—6. A Clausius-Afanassjewa-féle a), b), c), d) tételek.

7. A reverzibilis folyamat hatásfoka kisebb egynél és egyúttal maximális. Az 1. tételnek a világegyetemre való alkalmazásaként ide szokták sorolni azt az állítást is (Clausius), hogy

8. A világegyetem entrópiája a maximum felé törekszik, ha azt eléri, beáll az egyensúly. („A világ vége”, „hőhalál”).

Mi szándékosan nem említettük ez utóbbi tételt a többivel egysorban, mert helytelen. Helytelen attól függetlenül, hogy az entrópiának az állapot-valószínűséggel való statisztikai értelmezése bizonyos véletlen mozzanatok közrejátszását is megengedi, amelyek „esetleg” felboríthatják a fenomenológikus megfontolás alapján végzett számítások érvényét. Tisztán a fenomenológikus elmélet szempontjából is helytelen a tétel, még pedig a következő okok miatt:

1. A világegyetem nem termikusan homogén és nem egyensúlyi rendszer, tehát nincs is entrópiája.

2. Ha volna is a világegyetemnek entrópiája, az I. 4. axióma szerint a maximális érték felé való törekvés csak úgy szükségszerű, ha külön tények kétségtelenül igazolják, hogy az egyensúly valóban be fog következni. Így épp azt kell nyíltan feltételeznünk, vagy a bizonyításba hallgatólag becsempész-nünk, amit bizonyítani szeretnénk. (Petitio principii.)

3. A növekedést egyensúlyi végállapot esetén is csak egyensúlyi kezdő-állapothoz viszonyíthatjuk. Így azt is külön kellene bizonyítani, hogy a világegyetem valamikor egyensúlyban volt. Viszont akkor hogyan mozdult ki egyensúlyi állapotából?

Mindegyik ellenérv külön-külön is elegendő a 8.-beli állítás megcáfolására, tehát fölösleges tovább foglalkoznunk vele.¹ Ez a konkrét eset világosan mutatja, hogy kellő axiómatikus megalapozottság nélkül milyen könnyen hibába eshetünk. Nagyonis hasznos tehát az alapvető kérdéseket minél mélyebben megvizsgáljunk oly módon, hogy logikai struktúrájukat lehetséges részletességgel kiküldjük.

Hogyan viszonylanak az 1—7. tételek egymáshoz és az axiómákhoz és hogyan viszonylanak a fizikai realitáshoz? Lehetne-e a megismert axiómákat oly más axiómákkal helyettesíteni, hogy a belőlük nyert végkövetkeztetések szintén egyezzenek a valósággal? Alább ezekre a kérdésekre igyekezünk válaszolni.²

A kvázisztatikus-reverzibilis folyamatok hőelméletére vonatkozó törvényeket annak az önkényes megállapodásnak az alapján nyertük, hogy az abszolút hőmérsékleti skála pozitív. Eljárásunk azért volt önkényes, mert a II. 3. axióma kizáró vagylagossággal a negatív skálát is megengedi. Nézzük meg, valóban a tapasztalással egyező eredményre jutunk-e, ha a hőmérsékleti skálát önkényesen negatívnak választjuk? Nyilvánvaló, hogy az abszolút nullapot akkor is létezik, csakhogy nem alsó, hanem felső határt jelent. Az is világos, hogy a

$$W = Q_1 + Q_2 \quad (1)$$

és a

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (2)$$

¹ Érdekes ezzel kapcsolatban Engels megjegyzését elolvasni (A természet dialektikája. Szikra 1950.): „Clausius 2 tétele tehet, amit akar. Energia vész el nála, ha nem mennyiségileg, minőségileg. Az entrópia természetes úton nem semmisíthető meg, viszont teremthető. A világ óráját fel kell húzni, azután lejár, míg egyensúlyba nem kerül, amelyből aztán csak csoda indíthatja meg újra. A felhúzáshoz szükséges energia legalább is minőségileg elveszett és csak külső lökéssel pótolható. A külső lökéssel tehát kezdetben is szükség volt, tehát a világegyetemben feltalálható mozgás, illetve energia mennyisége nem mindig ugyanaz, az energiát tehát teremteni kellett, tehát teremthető, tehát megsemmisíthető is. Ad absurdum!”

² Az ilyenfajta vizsgálat mintegy az axiómák tapasztalati igazolásának tekinthető.

egyenletek szintén érvényben maradnak. A másodfajú perpetuum-mobile ebben az esetben sem lehetséges, mivel $T_1 = T_2$ esetén $W = Q_1 + Q_2 = 0$. A (2)-ből az is látszik, hogy

$$\operatorname{sgn} Q_1 = -\operatorname{sgn} Q_2. \quad (3)$$

Ha a (2) segítségével (1)-ből elimináljuk a Q_1 -t, az alábbi összefüggéshez jutunk:

$$W = \eta' Q_2, \quad \eta' = \frac{T_2 - T_1}{T_1}.$$

Feltéve, hogy $T_1 > T_2$,

$$0 < \eta' < 1,$$

mivel T negatív jellege miatt $|T_1| < |T_2|$. Így W a Q_2 -vel egyenlő előjelű:

$$\operatorname{sgn} W = \operatorname{sgn} Q_2 \quad (4)$$

Vizsgáljuk meg ezek alapján a Clausius—Afanassjewa-féle tételek érvényét:

a) Ha hő munkává alakul át, azaz $W > 0$, akkor (4) szerint $Q_2 > 0$ és így a (3)-ból $Q_1 < 0$. Vagyis:

Hő csak úgy alakítható át munkává, ha egyúttal kisebb hőmérsékletű testről nagyobb hőmérsékletűre hő megy át.

b) Ha nagyobb hőmérsékletű testről kisebb hőmérsékletűre hőt viszünk át, vagyis ha $Q_1 > 0$ és $Q_2 < 0$, akkor (4) szerint $W < 0$, tehát a rendszer vesz fel munkát. Ennek megfelelően a tétel így hangzik:

Nagyobb hőmérsékletű testről kisebb hőmérsékletű testre csak egyidejű munkavégzés árán vihetünk hő alakjában energiát.

c) Ha munkát alakítunk át hővé, azaz ha $W < 0$, akkor a (4) szerint $Q_2 < 0$ és így a (3) szerint $Q_1 > 0$. Ez azt jelenti, hogy:

Munkát csak úgy alakíthatunk át hővé, ha egyúttal nagyobb hőmérsékletű testről kisebb hőmérsékletűre hőt viszünk át.

d) Midőn kisebb hőmérsékletű testről nagyobb hőmérsékletűre hő megy át, azaz mikor $Q_1 < 0$ és $Q_2 > 0$, a (4) szerint $W > 0$, tehát:

Kiseb hőmérsékletű testről nagyobb hőmérsékletűre csak hőnek munkává való átalakítása árán vihetünk hőt.

Ha ezeket a tételeket rendre összehasonlítjuk a 27. pontban foglalt megfelelő a), b), c), d) tételekkel, első pillantásra ellentmondást látunk. Valójában még sincs ellentmondás, a levezetett tételek ugyanazokat a valóságos törvényeket fejezik ki, mint amelyeket a 27. pontban megállapítottunk. A látszólagos eltérés onnan származik, hogy itt a tételek megfogalmazása negatív, amott pedig pozitív abszolút hőmérsékleti skálához viszonyítva történt. A *tételek fizikai tartalma nem a kisebb és nagyobb hőmérsékletben, hanem az abszolút nullaponthoz való közeledésben, illetve attól való eltávolodásban jut kifejezésre.* Ha a problémát így tekintjük: mind a most megfogalmazott, mind a 27. pontban szereplő állítások rendre ugyanazokat a fizikai törvényeket fejezik ki. Ez akkor válik egészen nyilvánvalóvá, ha olyan fogalmazást keresünk, amely nem veszti tekintetbe az abszolút hőmérsékleti skála önkényesen választott előjelét, hanem csak az abszolút nullaponttól való távolsággal törődik. Ilyen formában a Clausius—Afanassjewa-féle tételek ekkép mondhatók ki:

Reverzibilis körfolyamattal,

a) *hőt csak úgy alakíthatunk át munkává, ha egyúttal az abszolút nullaponttól távolabbi hőmérsékletű testről közelebbi hőmérsékletűbe hő megy át.*

A b), c), d) tételek minden nehézség nélkül ugyancsak átfogalmazhatók, tehát fölösleges ezeket is külön leírni.

A pozitív és negatív abszolút skála teljes egyenjogúságát végül az is mutatja, hogy a hatások negatív skála esetén szintén pozitív és kisebb egynél, vagyis hő nem alakítható át 100%-osan munkává. Mennyiségileg mindkét esetben ugyanaz az eredmény, tulajdonképpen csak a jelölések különböznek egymástól, vagyis: a különbség csak kifejezésbeli.

Az abszolút hőmérsékleti skála előjele, a (23,16)-beli értelmezés szerint, a C tényező előjelének megválasztásától függ. Mivel reverzibilis folyamatoknál, mint láttuk, a hőmérséklet előjele valóban önkényes, a reverzibilis folyamatoknál nincs olyan tulajdonsága, amely a C előjelét fizikailag megszabná. Az irreverzibilis folyamatok tárgyalásakor az abszolút hőmérséklet szintén pozitívnak választottuk, kérdés: változik-e az idevonatkozó tételek fizikai tartalma, ha negatív hőmérsékleti skálát használunk? Alább látni fogjuk, hogy a negatív skála itt is épp annyira jogos, mint reverzibilis folyamatoknál, így az irreverzibilitás sem jelent a C előjelére nézve megszorítást.

Az irreverzibilitás tényét a $DQ < TdS$ egyenlőtlenség fejezi ki, amiből negatív abszolút hőmérséklet esetén

$$\frac{DQ}{T} > dS. \quad (5)$$

Ebből következik, hogy adiabatikus irreverzibilis változaskor $dS < 0$, vagyis az adiabatikus irreverzibilis változást szenvedő rendszer entrópiája állandóan fogy. (Ez látszólag a pont elején álló felsorolás 1. tételének épp ellenkezőjét mondja.)

Alkalmazzuk az (5) összefüggést a Carnot-féle körfolyamatra, akkor

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} > 0. \quad (6)$$

Nyilvánvaló, hogy ez a reláció sem engedi meg a II. fajú perpetuum-mobile lehetőségét. Legyen ugyanis $T_1 = T_2$, akkor ezzel a negatív T -vel (6)-ot átszorozva: $W = Q_1 + Q_2 < 0$, vagyis egyetlen hőtartályból való hőelvonás által nem produkálhatunk pozitív munkát. (Ez viszont ugyanazt mondja ki, mint a 2. tétel.)

A (6) egyenlőtlenségből látjuk, hogy nem lehet mindkét Q pozitív, (t. i. T_1 és T_2 negatívok), mert akkor a (6) nem lehetne érvényes. Így

$$\begin{aligned} &\text{vagy csak } Q_1 < 0, Q_2 < 0, \\ &\text{vagy csak } \operatorname{sgn} Q_1 = -\operatorname{sgn} Q_2 \text{ lehetséges.} \end{aligned} \quad (7)$$

Legyen $0 > T_1 > T_2$, akkor az (1) és a (6) szerint

$$\begin{aligned} W &= Q_1 + Q_2 < Q_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) = -Q_1 \frac{\eta'}{1 - \eta'}, \\ W &= Q_1 + Q_2 < Q_2 \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) = -Q_2 \eta', \end{aligned} \quad (8)$$

ahol

$$0 < \eta' = \frac{T_2 - T_1}{T_1} < 1.$$

a negatív skála esetén fennálló hatásfok, reverzibilis folyamatra vonatkoztatva. Az irreverzibilis folyamat hatásfoka (8)-ból:

$$\bar{\eta} = \frac{W}{Q_2} < \eta',$$

tehát kisebb a reverzibilis folyamat hatásfokánál. (Ez ugyanazt állítja, mint a 7. tétel.)

a') Legyen $W > 0$, így (8) szerint

$$0 < -Q_1 \frac{\eta'}{1-\eta'}, \quad 0 < Q_2 \eta',$$

tehát: $Q_2 > 0$, $Q_1 < 0$. Az a) tétel ugyanolyan formában érvényes, mint reverzibilis folyamatoknál (negatív skála mellett).

b') Legyen $Q_2 > 0$ és $Q_1 < 0$, akkor (8) szerint: $W < 0$, vagyis nem lehetséges pozitív munkatermelés. Így a b') tétel szintén érvényes.

c') Ha $W < 0$, úgy (8) szerint

$$\text{negatív szám} < -Q_1 \frac{\eta'}{1-\eta'}; \quad \text{negatív szám} < Q_2 \eta'.$$

Ezek az egyenlőségek mindkét Q -ra megengedik mindkét előjelet, így c') nem érvényesül. (Pozitív hőmérsékletnél sem érvényes a c), ha a folyamat irreverzibilis.)

d') Ha $Q_1 < 0$ és $Q_2 > 0$, akkor (8) szerint: $W < 0$ pozitív szám, ami nem jelent megszorítást W előjelére nézve. Így a d) tétel nem érvényesül. (Pozitív hőmérsékletnél sem érvényes a d), ha a folyamat irreverzibilis.)

Ha áttekintjük a negatív és pozitív skálákra vonatkoztatott tételeket és összehasonlítjuk őket egymással, a következőket állapíthatjuk meg:

Az a'), b'), c'), d') tételek negatív skála esetén rendre azonos tartalommal rendelkeznek, mint a pozitív skálára vonatkoztatott a), b), c), d) tételek.

Perpetuum-mobile mindkét esetben lehetetlen; továbbá a reverzibilis folyamat hatásfoka mindkét esetben maximális és kisebb egynél.

A rendszer adiabatikus változásakor az entrópia nem csökkenhet, ha a hőmérséklet pozitív és nem növekedhet, ha a hőmérséklet negatív. Az ellentmondás itt is csak látszólagos. A hőmérsékleti skála előjelét ugyanis azáltal változtatjuk meg, hogy a C előjelét megváltoztatjuk, ezzel az entrópia is előjelet vált és így a növekedés csökkenéssé, a maximum minimummá alakul.

Most már végérvényesen megállapíthatjuk, hogy a pozitív és negatív abszolút hőmérsékleti skála (a II. 3. szerint kizáró vagyilagossággal) egyaránt jogos, s ennek megfelelően a C előjele sincs fizikailag megszabva. A II. 3. axiómára *T. Ehrenfest-Afanassjewa*¹ hívta fel a figyelmet és ő alkalmazta először abban a hitben, hogy enélkül a II. főtétel nem vezethető le. Nem akarván a II. főtétel tárgyalását bonyolítani, mi is felhasználtuk ezt az axiómát. A II. 3. axióma természetesen nem mellőzhető minden további nélkül, viszont a III. főtétel tárgyalásakor megismerendő III. 1. axióma teljesen feleslegessé teszi. (III. 1. az abszolút nullapont elérhetetlenségét mondja ki).

Ha a II. 3. axiómát nem vesszük figyelembe, akkor az abszolút nullapont létezése egyelőre nincs biztosítva, továbbá, mivel $T=0$ -t nem értelmez-

¹ Zs. f. Phys. 33, 933, (1925). Ezzel kapcsolatban I. még a 44. pontot.

tük, a II. főtételt az olyan folyamatokra mondhatjuk ki, amelyekben $T=0$ nem szerepel. A megköötöttség mégis csak látszólagos, mivel III. 1. szerint az abszolút hőmérséklet zérus értékét nem lehet értelmezni: ilyen abszolút hőmérsékleti érték nem létezhet. A II. 3. axióma a szükségesnél több megköötöttséget tartalmaz, e helyett elegendő III. 1. alkalmazása. Hogy ez valóban így van, az a következőkből világosan kiderül. (Félreértések elkerülése végett meg kell már most jegyeznünk, hogy III. 1. helyettesítheti II. 3.-t, de II. 3. nem helyettesítheti III. 1.-t. Ugyanis II. 3. csak az abszolút nullaponton való túlhaladást nem engedi meg, III. 1. szerint viszont $T=0$ már el sem érhető).

Alkalmazzuk a $DQ = TdS$ (reverzibilis folyamatoknál) és a $DQ < TdS$ (irreverzibilis folyamatoknál) kapcsolatot a Carnot-féle körfolyamatra, midőn $T_1 > 0$ és $T_2 < 0$. Az első lépésnél:

$$\text{rev.: } \frac{Q_1}{T_1} = S_2 - S_1; \quad \text{irrev.: } \frac{Q_1}{T_1} < S_2 - S_1.$$

A második lépésnél a Carnot-gép állandó entrópia mellett hőmérsékletét T_1 -ről T_2 -re változtatja. Mivel T_1 és T_2 különböző előjelűek, a hőmérsékletnek közben át kell mennie a nullaponton, vagy át kell ugrania ezt az értéket. Mindenesetre, ha T előjelet vált, akkor dS is így tesz, tehát a második lépés alatt csak az entrópia abszolút értéke maradhat állandó. Ezek szerint a harmadik lépésnél, midőn a Carnot-gépet $T_2 < 0$ hőmérsékletű tartállyal kapcsoljuk, az entrópiának más az előjele, mint az első lépésnél volt, tehát

$$\text{rev.: } \frac{Q_2}{T_2} = (-S_1) - (-S_2); \quad \text{irrev.: } \frac{Q_2}{T_2} > (-S_1) - (-S_2).$$

Ha itt a negatív előjelet a T_2 -höz kapcsolva írjuk, akkor formailag is az egyforma előjel használata esetén fennálló relációkhoz jutunk:

$$\text{rev.: } \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{(-T_2)} = 0; \quad \text{irrev.: } \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{(-T_2)} < 0.$$

Amit a tiszta negatív skála alkalmazásakor mondtunk, az itt is fennáll, t. i. ilyenkor a dedukált tételek fizikai jelentése szempontjából a T_1 és T_2 abszolút értéke számít csak. Hasonló érvényes az entrópiaváltozás értékére is. Matematikai szempontból épp ez teszi nyilvánvalóvá az előjel kötetlen voltát. Mivel a hőmérséklet előjelét csakis a C előjele szabja meg, az előbbieken említett előjelváltozás csakis a C előjelváltása által történhet. Így az abszolút nullaponton való folytonos áthaladást, illetve az átugrást jellemző törvénynek azt kell kifejeznie, hogy a C spontán előjelváltása miként történik. A spontán előjelváltás itt azt jelenti, hogy $T=0$ közelében a C előjele szükségszerűen megváltozik. Innen azt is látjuk, hogy az abszolút nullapontot csak úgy lehetne meghatározni, hogy itt $C=0$.

Végül még a következőket jegyezzük meg: láttuk, hogy a nem-sztatikus folyamat irreverzibilitásának tényét a $DQ < TdS$ egyenlőtlenség tartalmazza és nem a $\frac{DQ}{T} < dS$, mert az utóbbinak csak akkor van értelme, ha azt is megmondjuk, hogy $T > 0$. Így az irreverzibilitás irányának szempontjából az entrópiaváltozás előjele önmagában egyáltalán nem döntő. Általánosan megállapít-

hatjuk, hogy a hőmérséklet és az entrópia előjele¹ nincs benne a valóságos természeti törvényekben, mint ahogy a természet azt sem szabja meg, hogy milyen mértékegységeket használjunk.

Térjünk mostmár át az irreverzibilitás problémájának vizsgálatára. A II. 4. axióma szerint meghatározott irányú irreverzibilitás létezik, ami annak a következménye, hogy a kinetikus energia az egyensúly beálltával úgy fejt ki hatását, mintha közvetlen hőhatás történt volna. Ennek megfelelően a valóságos hőhatás

$$DQ < TdS.$$

Ha fordítva lenne, azaz az egyensúly beálltával a kinetikus energia közvetlen reverzibilis munkaként fejtene ki hatását, akkor a tapasztalással ellentétes eredményre jutnánk. Legyen

$$DQ' = Dq = DQ + Da' = TdS.$$

Mivel $Da' > 0$ (a kinetikus energia a rendszerre nézve mindig pozitív):

$$DQ > TdS.$$

Könnyen belátható, hogy most éppen a fordított relációk érvényesek. Ha $T > 0$, akkor

$$\frac{DQ}{T} > dS$$

és így adiabatikus változás esetén az entrópia csak fogyhat. Ha $T < 0$, akkor

$$\frac{DQ}{T} < dS$$

és így adiabatikus változás esetén az entrópia csak növekedhet. Mindezeket az eltéréseket pusztán kifejezésbelieknek tekinthetnénk, (ami a hőmérséklet előjelével kapcsolatban valóban lehetséges is volt) ha más vonatkozásban lényeges tartalmi ellentmondásra nem jutnánk. Ugyanis az utóbbi két egyenlőséget Carnot-féle körfolyamatra alkalmazva

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} > 0, \text{ ha } T > 0; \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0, \text{ ha } T < 0.$$

Innen egyetlen hőtartály esetén, $T_1 = T_2$ -vel átszorozva:

$$W = Q_1 + Q_2 > 0,$$

ami a II.-fajú hő-perpetuum-mobile lehetőségét jelenti. Ez pedig ellenkezik a tapasztalással.

Érdekes megfigyelni, hogy ilyen fordított irányú irreverzibilitás esetén a Clausius-Afanassjewa-féle tételek miként módosulnak. Legyen $T > 0$, akkor jelenleg a

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} > 0, \quad (T_i > 0) \quad (9)$$

¹ A. Eddington: *A természettudomány új útjai* (Franklin, Budapest.) munkájában az idő előrehaladásának egyedüli kritériumát a világegyetem entrópiájának növekedésében látja. Ha Eddingtonnak igaza volna, kizárólag tőlünk függene, hogy az időben „előre”, ill. „vissza” menjünk.

relációt kell alkalmaznunk. Hogy ez fennállhasson: nem lehet mindkét Q negatív, azaz

$$\begin{aligned} &\text{vagy } Q_1 > 0, Q_2 > 0, \\ &\text{vagy } \operatorname{sgn} Q_1 = -\operatorname{sgn} Q_2. \end{aligned} \quad (10)$$

Válasszuk úgy T_1 -t és T_2 -t, hogy $T_1 > T_2$ legyen, akkor, mivel (9)-ből

$$Q_1 > -\frac{T_1}{T_2} Q_2, \quad Q_2 > -\frac{T_2}{T_1} Q_1,$$

a munka értéke

$$W = Q_1 + Q_2 > Q_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) = Q_1 \eta,$$

$$W = Q_1 + Q_2 > Q_2 \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) = -Q_2 \frac{\eta}{1 - \eta}. \quad (11)$$

Itt $1 > \eta > 0$ és $\frac{\eta}{1 - \eta} > 0$.

a) Hő rovására munkát végezve, vagyis $W > 0$ esetén, (11) szerint: $Q_1 \eta < \text{pozitív szám}$, $-Q_2 \frac{\eta}{1 - \eta} < \text{pozitív szám}$. (Ez utóbbi így is írható:

$Q_2 \frac{\eta}{1 - \eta} > \text{negatív szám}$.) Ezek az egyenlőségek nem jelentenek megszorítást sem a Q_1 sem a Q_2 előjelére, tehát az a) tétel nem érvényes.

b) Kisebb hőmérsékletű tartályról nagyobbra viszünk át hőt, azaz $Q_2 > 0$, $Q_1 < 0$. Így a (11) szerint $W > \text{negatív szám}$, ami szintén nem köti meg a W előjelét, tehát a b) tétel sem érvényes.

c) Munkát alakítunk át hővé, azaz $W < 0$. Ennek megfelelően (11) szerint $Q_1 \eta < 0$, $Q_1 \frac{\eta}{1 - \eta} > 0$, vagyis $Q_1 < 0$, $Q_2 > 0$. Eszerint munkának hővé való átalakításakor a nagyobb hőmérsékletű tartályból a kisebb hőmérsékletűbe megy át a hő: a c) tétel érvényes.

d) Nagyobb hőmérsékletű tartályból kisebbre hő megy át, azaz $Q_1 > 0$, $Q_2 < 0$. Ezeket figyelembe véve, a (11)-ből: $W > 0$, tehát a hőmérséklet kiegyenlítődése csak egyidejű munkatermeléssel lehet egybekötve. Így a d) tétel szintén érvényes.

Mivel az a) pont szerint hőknek munkává való átalakításakor az egyes tartályok hőhatásának előjele nincs korlátozva, a fordított irreverzibilitású folyamat hasznossági tényezője

$$\bar{\eta} = \frac{W}{Q_1} > \eta,$$

azaz a reverzibilis folyamat hatásfoka nem maximális, hanem minimális, ami teljesen megfelel annak az előbbi felismerésnek, hogy ilyenkor II.-fajú hő-perpetuum-mobile is lehetséges volna.¹

Ha összehasonlítjuk most nyert megállapításainkat a normális irányú irreverzibilitásra vonatkozó tételekkel, azt látjuk, hogy fordított irányú irreverzibilitás esetén minden tétel logikailag ellentmondó ellentétjébe megy át.

¹ Éppen ez mutatja, hogy fordított irányú irreverzibilitás nem lehetséges.

Fordított irányú ($DQ > TdS$) irreverzibilitás fizikailag lehetetlen. Mindez arra vall, hogy az irreverzibilitás irányát valóban az a körülmény szabja meg, hogy az egyensúly beálltával a kinetikus energia hőhatásként, illetve munkavégzésként fejti ki hatását.

A harmadik esetben, amidőn a kinetikus energia hatása nincs szabályozva, vagyis $DQ \leq TdS$ egyaránt lehetséges, sem a reverzibilitásnak, sem az irreverzibilitásnak nincs értelme. Ilyenkor a Carnot-féle körfolyamat teljesen szeszélyesen folyik le, a végeredmény pusztán véletlenül múlik. Nyilvánvaló, hogy a tapasztalással ez is ellenkezik.

A harmadik esetnek egyik alosete lehetne az, amidőn a nem-sztatikus változás is reverzibilis:

$$DQ = TdS.$$

Ekkor a nem-sztatikus és kvázisztatikus változás közt nem lenne semilyen elvi fontosságú különbség. Ezen eset bekövetkezése tisztán logikai szempontból is túlságosan valószínűtlen. Ugyanis mind a munkavégzésnek, mind a hőhatásnak kinetikus energiává alakult része egyaránt egyforma kinetikus energia s midőn sűrűlódással ismét visszaalakul belső energiává: nem „tudhatja”, hogy melyik része származott munkából és melyik hőhatásból. Természetesen a nem-sztatikus folyamat esetleges reverzibilis volta semmiképp nem zárja ki a sűrűlódás létezését. A sűrűlódás ténye abban áll, hogy a véges sebességű változásban lévő rendszer lezárása után az egyensúly véges időn belül helyreáll. Az irreverzibilitás viszont azt jelenti, hogy sűrűlódáskor a kinetikus energia a megszabott módon alakul át másfajta energiává. Ha sűrűlódás nem lenne, akkor sztatikus folyamat (tehát olyan folyamat, amely egyensúlyi állapotból indul ki és egyensúlyi állapottal végződik) nem létezhetnék. Ezzel kapcsolatban a teljesség kedvéért még megemlítjük, hogy ha viszont a kvázisztatikus folyamat is mindig irreverzibilis volna, akkor körfolyamatot egyáltalán nem tudnánk előállítani.

A mondottak alapján a következőket állapíthatjuk meg:

a) A valóságban lefolyó nem-sztatikus folyamatok irreverzibilitása csak olyan lehet, hogy az adiabatikus entrópiaváltozás és a hőmérséklet egyenlő előjelűek. Egyébként ez a közös előjel tetszőleges. Így a pozitív abszolút hőmérsékleti skála használata és az entrópia növekedésének törvénye csupán megszokott kifejezőmód és nem természeti törvény.

β) A nem-sztatikus és az irreverzibilitás fogalma logikailag teljesen függetlenek egymástól.

γ) A kinetikus energiának sűrűlódással való csökkenése logikailag nem foglalja magában az irreverzibilitásnak semmilyen formáját.

δ) A másodfajú hő-perpetuum-mobile lehetetlenségének tétele és a Clausius-Afanasszjewa-féle a) tétel szükségszerűen együttjárnak. Ha egyik nem érvényesül, a másik nem lehet igaz.

e) Az a), b) tételek függetlenek a c), d) tételektől és viszont.

e) Különösen figyelemreméltó az a körülmény, hogy a c) és d) tételek érvénye megengedheti a II.-fajú hő-perpetuum-mobile létezését. Másszóval: az a tény, hogy kisebb hőmérsékletű testről nagyobb hőmérsékletűre csak munkavégzés árán vihetünk át hőt, még nem zárja ki a II.-fajú perpetuum-mobile létezését. (Ezt mutatja a fordított irányú irreverzibilitás feltételezése.)

A 29. pontban az entrópia exisztenciájának többféle axiomatikus igazolásával ismerkedtünk meg. Ezek között a Carathéodory-féle eljárással is foglalkoztunk, amelynek alapja a II. 1' axióma. Carathéodory tulajdonképpen ennél

általánosabb érvenyt igénylő axiómából indult ki, amelyben az „adiabatikus elérhetetlenség”-et a nem-sztatikus folyamatokra is kimondta. Így ezzel az axiómával egycsapásra akarta elintézni mind az entrópia exisztenciájának, mind a nem-sztatikus folyamatok irreverzibilitásának kérdését. Láttuk, hogy az adiabatikus elérhetetlenség kölcsönösen egyértelmű az entrópia exisztenciájával, tehát annál sem többet, sem kevesebbet nem jelenthet. Továbbá azt is láttuk, hogy az entrópia exisztenciája logikai szempontból teljesen független attól, hogy van-e egyáltalán reverzibilis vagy irreverzibilis folyamat. Eszerint most már könnyen belátható, hogy az adiabatikus elérhetetlenség és az irreverzibilitás teljesen függetlenek egymástól.

T. Ehrenfest-Afanasszjewa azt hitte, hogy az esetleges fordított irányú irreverzibilitás abban áll, hogy sűrűlódáskor nem csökken a kinetikus energia, hanem nő. A fenti vizsgálatokból kiderül, hogy ez a felfogás téves. Ettől függetlenül, természetesen, logikai szempontból a sűrűlódásnak ilyen viselkedése is megengedett. Kérdés tehát: hogyan módosulnának a természeti törvények, ha sikerülne olyan gépet szerkeszteni, amely az eddigiektől eltérően a kinetikus energiát nem veszítené el,¹ hanem fordítva: sűrűlódás által energiát vonna el környezetéből? Vagy általánosabban: mi lenne akkor, ha a munkavégzésnek és a hőhatásnak kinetikus energiává alakult része a mechanikai és hőhatás megszűnte után nem alakulna át belső energiává, hanem a belső energia rovására tovább növekednék? Az I. 4. axióma ezt a lehetőséget mindenesetre nem zárja ki, mert ez csak akkor érvényes, ha az egyensúly a folyamat végére valóban beáll, viszont az egyensúly bekövetkezését nem biztosítja. Ebből az is következik, hogy a sűrűlódásnak ilyen fordított módon való megnyilvánulása nem tárgyalható sem a reverzibilis, sem az irreverzibilis folyamatokra vonatkozó megállapítások alapján. A fenomenológikus hőelmélet csak olyan esetekkel képes foglalkozni, amelyeknél a változás két egyensúlyi állapot közt megy végbe, (akár reverzibilisen, akár irreverzibilisen) ily módon a fordított tulajdonságú sűrűlódás esetlegességével teljesen szemben teljesen tanácstalan. Lehetséges-e valójában ilyen eset és melyek a törvényszerűségei? Jelenlegi ismereteink alapján erre nem tudunk választ adni; csupán annyit kockáztathatunk meg, hogy logikai szempontból nem látszik lehetetlennek.

A II. főtételek érvénye szempontjából igen fontos szerepe van az I. 2. (kapcsolási) és a II. 2. (egyértelműségi) axiómának is. Az I. 2.-t a reverzibilis Carnot-féle folyamat vizsgálatánál használtuk fel, mely ebben a vonatkozásban azt mondja ki, hogy két kapcsolt rendszer közt történő hőátadás akkor és csak akkor nem borítja fel az egyensúlyt, ha a két rendszer hőmérséklete egyenlő. A II. 2. axióma szerint $\oint dS = 0$. Ha ez nem így volna, akkor másodfajú perpetuum-mobile is léteznék. A II.-fajú perpetuum-mobile lehetetlensége ugyanis formailag abban áll, hogy az állandó hőmérsékleten történt körfolyamat hőhatása zérus és így munkavégzés sincs. Mivel állandó T hőmérsékleten

$$\oint DQ = T \oint dS, \quad (T \neq 0)$$

II. 2.-ből $\oint DQ = 0$. Ellenben, ha $\oint dS \neq 0$ volna, akkor $DQ \neq 0$ lenne, ami teljes egészében munkává alakulna.

¹ A klasszikus termodinamika törvényei erre az esetre nem vonatkoztathatók. Ugyanis a klasszikus termodinamika törvényei kifejezetten feltételezik az egyensúly beállítását, ezek tehát csak szükséges feltételek.

V. EGYENSÚLYHOZ VEZETŐ FOLYAMATOK

34. Termodinamikai potenciálok

Többször kiemeltük már, hogy a klasszikus termodinamika csak az egyensúlyi állapot vizsgálatára alkalmas. A „mozgás-egyenletek“ helyett itt az egyensúly beállításának feltételeit kell keresnünk (hallgatólag feltételezve, hogy az egyensúly valamiképpen valóban bekövetkezik). A mechanikában a potenciál viselkedéséből vonhatunk következtetést az egyensúlyra. A termodinamikában ugyancsak értelmezhetünk ilyen függvényeket, amelyeket épp ezért *termodinamikai potenciáloknak* nevezünk.

Az I. 3. axióma szerint adiabatikus folyamatnál a rendszeren végzett munka a belső energia megváltozásával egyenlő:

$$\int_1^2 DA = E_2 - E_1.$$

Így a belső energia változása teljes differenciál és formálisan potenciálnak tekinthető. Ha reverzibilis a folyamat és távolbható erők nem szerepelnek, akkor, amint láttuk

$$DA = -pdV$$

és így

$$dE = -pdV,$$

vagyis

$$-\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_s = p. \quad (1)$$

Ebben egészen szembetűnő a párhuzam, épp ezért *J. W. Gibbs* a belső energiát *adiabatikus potenciálnak* nevezte. Tekintettel arra, hogy a hőelméletben gyakran találkozunk bizonyos megszorítással lefolyó különleges folyamatokkal, célszerű lesz mindegyikhez megkeresni a neki megfelelő potenciálfüggvényt.

Reverzibilis hőhatásnál

$$DQ = dE + pdV,$$

ahonnan az állandó nyomáson történő hőközlés,

$$DQ = d(E + pV), \quad (p = \text{állandó})$$

teljes differenciál. Épp ezért a

$$H = E + pV \quad (2)$$

függvényt *hőtartalomnak* (*entalpia*) nevezzük. A hőtartalom szintén termodinamikai potenciál.

Ha a munkavégzés állandó hőmérsékleten történik, a

$$DA = dE - TdS$$

egyenletben T állandó lévén, a munka teljes differenciál lesz:

$$DA = d(E - TS).$$

A jobboldali teljes differenciált,

$$F = E - TS, \quad (3)$$

szabad energiának nevezzük. Mivel a szabad energia az állandó hőmérsékleten munkává felszabadítható energiát jelenti, *Gibbs izotermikus potenciálnak* nevezte.

Ha az összes energiából levonjuk a szabad energiát, a „kötött“-energia marad vissza:

$$E - F = TS = \Psi. \quad (4)$$

A hőtartalom és a szabad energia fogalmát a következőképp általánosíthatjuk: (3)-ból, E -t H -val helyettesítve; illetve (2)-ből, E -t F -el helyettesítve:

$$G = H - TS = F + pV = E + pV - TS. \quad (5)$$

G -t *szabad hőtartalomnak* vagy *Gibbs-féle termodinamikai potenciálnak* is szokták nevezni. A definícióból nyilvánvaló, hogy a „kötött“ hőtartalom a kötött energiával azonos.

Mielőtt a termodinamikai potenciáloknak az egyensúlyi állapot bekövetkezésében való szerepét vizsgálnánk, néhány egyszerű összefüggést állapítunk meg a termodinamikai potenciálok és a többi állapotváltozó között. Megszabott anyagi minőségű testre nézve a koncentráció adatok nem változhatnak, tehát bármelyik állapotváltozó felírható másik kettő függvényeként. Így

$$\begin{aligned} E &= E(V, S), & S &= S(E, V), \\ F &= F(V, T), & G &= G(p, T), & H &= H(S, p). \end{aligned} \quad (6)$$

Innen rendre

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S dV + \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V dS, \quad (7)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E dV, \quad (8)$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT, \quad (9)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT, \quad (10)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp. \quad (11)$$

Hasonlítsuk össze a (6) és a (7) alatti egyenleteket az ismert

$$dE = TdS - pdV \quad (12)$$

egyenlettel, akkor

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V, \quad (13)$$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V,$$

valamint

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{p}{T}. \quad (14)$$

Alakítsuk át a (12) egyenletet úgy, hogy E -t rendre H -, F -, G -vel fejezzük ki, akkor

$$dH = Vdp + TdS, \quad (15)$$

$$dF = -pdV - SdT, \quad (16)$$

$$dG = Vdp - SdT. \quad (17)$$

Hasonlítsuk össze dH -nak (11) és (15)-beli kifejezését, ahonnan

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \quad (18)$$

és hasonlóképp (9) és (16) alapján

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \quad (19)$$

továbbá (10) és (17) felhasználásával

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T. \quad (20)$$

A fenti összefüggések felhasználásával egyszerűen megállapíthatjuk a hőtartalom, a szabad energia és a szabad hőtartalom differenciálegyenletét. Helyettesítsük be a H -t definiáló (2) egyenletbe V -nek (18)-beli értékét, akkor

$$H = E + p \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S. \quad (21)$$

Hasonló módon az F -et és a G -t definiáló egyenletekbe (19), ill. (20)-ból S -et behelyettesítve, a *Helmholtz-féle*

$$F = E + T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad (22)$$

ill. a *Gibbs-féle* egyenlethez jutunk:

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p. \quad (23)$$

Ezek az egyenletek arról adnak felvilágosítást, hogy az egyensúlyi állapot miként toódik el a nyomás ((21) egyenlet) és a hőmérséklet ((22) és (23) egyenletek) megváltozásakor.

Az (1) és a (13) szerint p és T előállítható ugyanazon $E = E(V, S)$ függvény egyik-egyik parciális differenciálhányadosaként. Így a T -t V szerint és p -t S szerint differenciálva, a következő egyenlőséget kapjuk:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V. \quad (24)$$

Teljesen hasonló módon nyerjük (18), (19) és (20) felhasználásával az alábbi egyenleteket:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p, \quad (25)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \quad (26)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (27)$$

A (24)–(27) egyenleteket *Maxwell-féle relációknak* nevezzük.

35. Az egyensúly feltételei

A II. főtétele tárgyalásakor megállapítottuk, hogyha egy termodinamikai rendszer nincs egyensúlyban: magára hagyva egyensúlyba juthat. (Olyan törvényt, amely az egyensúly bekövetkezését általánosan és feltétlenül biztosítaná, nem ismerünk.) A reverzibilis és irreverzibilis változás esetét egybefoglalva, az egyensúly bekövetkezésének szükséges feltételét a következőképp állapíthatjuk meg:

Bizonyos DW technikai („hasznos“) munka fellépése esetén, a munkavégzés (16,11) szerint

$$DA = DW - pdV. \quad (1)$$

Ezt figyelembe véve az I. főtétele így írható:

$$DW = dE + pdV - DQ. \quad (2)$$

Mivel a reverzibilis, illetve irreverzibilis esetben

$$DQ = TdS, \text{ ill. } DQ < TdS,$$

azért

$$DW \geq dE + pdV - TdS. \quad (3)$$

Az egyensúly bekövetkezésének szükséges feltétele, hogy

$$DW = 0 \quad (4)$$

legyen, ebből a (3) alapján az alábbi speciális egyensúlyi feltételeket kapjuk:

Midőn V és S állandó, (3) és (4) szerint

$$dE \leq 0,$$

azaz a belső energia (adiabatikus potenciál) nem növekedhet, minimális értékét

elérve, az egyensúly beáll. Tehát

$$\delta E = 0, \quad \delta^2 E > 0; \\ V = \text{állandó}, \quad S = \text{állandó}. \quad (5)$$

Vezessük be (3)-ba E helyett rendre a H, F, G függvényeket. Mivel

$$dH = dE + pdV + Vdp,$$

$$dF = dE - TdS - SdT,$$

$$dG = dF + pdV + Vdp,$$

rendre a következő relációkat kapjuk:

$$DW \geq dH - Vdp - TdS, \quad (6)$$

$$DW \geq dF + pdV + SdT, \quad (7)$$

$$DW \geq dG - Vdp + SdT. \quad (8)$$

Ezekből és a (4)-ből, az (5)-höz hasonló egyensúlyi feltételeket nyerünk:

$$\delta H = 0, \quad \delta^2 H > 0; \\ p = \text{állandó}, \quad S = \text{állandó}. \quad (9)$$

$$\delta F = 0, \quad \delta^2 F > 0; \\ V = \text{állandó}, \quad T = \text{állandó}. \quad (10)$$

$$\delta G = 0, \quad \delta^2 G > 0; \\ p = \text{állandó}, \quad T = \text{állandó}. \quad (11)$$

Mivel a (11)-ben szereplő mellékfeltételek a nyomás és a hőmérséklet szerinti homogenitást is jelentik, a fázis- és a kémiai átalakulások vizsgálatánál G -nek van a legfontosabb szerepe.

Végül még egy egyensúlyi feltételt említünk meg. A (3) és a (4) szerint

$$dE + pdV - TdS \leq 0,$$

ahonnan

$$dS \geq \frac{1}{T}(dE + pdV).$$

így

$$\delta S = 0, \quad \delta^2 S < 0; \\ E = \text{állandó}, \quad V = \text{állandó}. \quad (12)$$

Tehát ha az egyensúlyt olyan folyamatokon keresztül éri el a rendszer, amelyek mellett E és V nem változik, az entrópia maximális lesz.

36. A kémiai potenciál abszolút skálája

Az egyensúly bekövetkezésének feltételeit ismerve, a kémiai potenciál abszolút skáláját is meghatározhatjuk. Alkalmazzuk az N számú fázisból és K számú komponensből álló rendszer fázisegyensúlyára az előbbi pontban megismert egyensúlyi feltételeket. Mivel most a tömeg változásának lehető-

ségét is figyelembe kell vennünk:

$$E_j = E_j(V_j, S_j, m_j^1, m_j^2, \dots, m_j^k), \quad (j = 1, 2, \dots, N);$$

$$dE_j = \left(\frac{\partial E_j}{\partial V_j} \right)_{S, m} dV_j + \left(\frac{\partial E_j}{\partial S_j} \right)_{V, m} dS_j + \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial E_j}{\partial m_j^i} \right)_{S, V} dm_j^i,$$

ahonnan a (34,1) és a (34,13) felhasználásával

$$dE_j = -p_j dV_j + T_j dS_j + \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial E_j}{\partial m_j^i} \right)_{S, V} dm_j^i. \quad (1)$$

Teljesen hasonló módon nyerjük a következő összefüggéseket is:

$$dH_j = V_j dp_j + T_j dS_j + \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial H_j}{\partial m_j^i} \right)_{p, S} dm_j^i, \quad (2)$$

$$dF_j = -p_j dV_j - S_j dT_j + \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial F_j}{\partial m_j^i} \right)_{V, T} dm_j^i, \quad (3)$$

$$dG_j = V_j dp_j - S_j dT_j + \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial G_j}{\partial m_j^i} \right)_{p, T} dm_j^i. \quad (4)$$

A fázisegyensúly beállításának feltétele $V = \text{állandó}$, $S = \text{állandó}$ esetén az (1) és a (35,5) alapján

$$\delta E = \sum_j \delta E_j = \sum_j \sum_i \left(\frac{\partial E_j}{\partial m_j^i} \right) dm_j^i = 0. \quad (5)$$

Ehhez mellékfeltételként figyelembe kell venni, hogy a kémiai egyensúly már előzőleg beállt és így a tömeg megmaradásának elve értelmében

$$m^i = \sum_{j=1}^N m_j^i = \text{állandó}, \quad \delta m^i = \sum_{j=1}^N \delta m_j^i = 0 \quad (6)$$

minden egyes komponensre. Fejezzük ki (6)-ból rendre a δm_N^i -ket,

$$\delta m_N^i = - \sum_{j=1}^{N-1} \delta m_j^i, \quad (i = 1, 2, \dots, K) \quad (7)$$

és helyettesítsük az (5)-be, akkor

$$\delta E = \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^{N-1} \left(\frac{\partial E_j}{\partial m_j^i} \right) \delta m_j^i - \sum_{i=1}^K \frac{\partial E_N}{\partial m_N^i} \sum_{j=1}^{N-1} \delta m_j^i = 0,$$

azaz

$$\sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^{N-1} \left(\frac{\partial E_j}{\partial m_j^i} - \frac{\partial E_N}{\partial m_N^i} \right) \delta m_j^i = 0. \quad (8)$$

Mivel az itt szereplő δm_j^i -k már függetlenek egymástól (a δm_N^i -ket elimináltuk), a (8) összefüggés csak akkor teljesülhet, ha az együtthatók külön-külön zérusak. Ennek következtében adott i -nél bármely j -re

$$\frac{\partial E_j}{\partial m_j^i} = \frac{\partial E_N}{\partial m_N^i},$$

vagyis

$$\left(\frac{\partial E_1}{\partial m_1^i} \right)_{V, S} = \left(\frac{\partial E_2}{\partial m_2^i} \right)_{V, S} = \dots = \left(\frac{\partial E_N}{\partial m_N^i} \right)_{V, S}, \quad (i = 1, 2, \dots, N); \quad (9)$$

melyek összesen $K(N-1)$ összefüggést szolgáltatnak. A kémiai potenciál értelmezéséből következik, hogy a (9)-ben szereplő mennyiségek szintén kémiai potenciálok:

$$\varphi_j^i = \left(\frac{\partial E_j}{\partial m_j^i} \right)_{V, S}. \quad (10)$$

Az előbbieken követett eljárással analóg módon H , F , G felhasználásával, a fázisegyensúlyra a következő feltételeket kapjuk:

$$\left(\frac{\partial H_1}{\partial m_1^i} \right)_{p, S} = \left(\frac{\partial H_2}{\partial m_2^i} \right)_{p, S} = \dots = \left(\frac{\partial H_N}{\partial m_N^i} \right)_{p, S}, \quad (i = 1, 2, \dots, K); \quad (11)$$

$$\left(\frac{\partial F_1}{\partial m_1^i} \right)_{V, T} = \left(\frac{\partial F_2}{\partial m_2^i} \right)_{V, T} = \dots = \left(\frac{\partial F_N}{\partial m_N^i} \right)_{V, T}, \quad (i = 1, 2, \dots, K); \quad (12)$$

$$\left(\frac{\partial G_1}{\partial m_1^i} \right)_{p, T} = \left(\frac{\partial G_2}{\partial m_2^i} \right)_{p, T} = \dots = \left(\frac{\partial G_N}{\partial m_N^i} \right)_{p, T}, \quad (i = 1, 2, \dots, K). \quad (13)$$

A kémiai potenciál értelmezéséből következik, hogy a (11)–(13) egyenletekben szereplő mennyiségek ugyanúgy kémiai potenciálok, mint a (9)-beliek. A H , F , G és az E között, valamint az (1)–(4) alatti kapcsolatokról viszont közvetlenül adódik, hogy

$$\varphi_j^i = \left(\frac{\partial E_j}{\partial m_j^i} \right)_{V, S} = \left(\frac{\partial H_j}{\partial m_j^i} \right)_{p, S} = \left(\frac{\partial F_j}{\partial m_j^i} \right)_{V, T} = \left(\frac{\partial G_j}{\partial m_j^i} \right)_{p, T}, \quad (14)$$

tehát adott i és j esetén mindegyik ugyanazt a kémiai potenciál-skálát jelenti. Mivel a kémiai potenciálnak ez a skálája független az empirikus skálák önkényes megválasztásától, a (14)-beli φ_j^i -t joggal nevezhetjük az illető anyagra és fázisra vonatkozó abszolút kémiai potenciálnak.

A mondottakkal kapcsolatban igen figyelemreméltó általános szabályra hívjuk fel a figyelmet. (1) és (10) alapján

$$dE_j = -p_j dV_j + T_j dS_j + \sum_{i=1}^K \varphi_j^i dm_j^i. \quad (15)$$

A jobboldalon szereplő $K+2$ tag mindegyike egy-egy (egymástól különböző) fizikai kölcsönhatással járó energiaátalakulási mennyiséget jelent. A mechanikai hatással járó energiaátalakulás, vagyis a mechanikai munka

$$DA_j = -p_j dV_j, \quad (16)$$

a hő

$$DQ_j = T_j dS_j. \quad (17)$$

Az anyag átalakulásával járó energiaátalakulás

$$DL_j^i = \varphi_j^i dm_j^i. \quad (i = 1, 2, \dots, K; j = 1, 2, \dots, N) \quad (18)$$

Ezek szerint az egyenletes (homogén) nyomású rendszer munkájának, a természetben homogén rendszer hőjének, továbbá a kémiai potenciál szerint homogén rendszer fázis energiája átalakulásának mindig van integráló osztója, amelyik pontosan egyezik a megfelelő abszolút intenzitásparaméterrel.

37. A kémiai egyensúly és a kémiai affinitás

A kémiai egyensúly hőelméleti vizsgálatához a kémiai affinitás hőelméleti értelmezésére van szükségünk. A kémiai affinitás olyan mennyiséget jelent, amely kifejezi, hogy bizonyos anyagok milyen mértékben törekszenek vegyületté alakulni. A bevezetendő affinitásmennyiségnek számszerűen kell ezt a tulajdonságot jellemeznie, azonkívül arról is felvilágosítást kell adnia, hogy a vizsgált reakció milyen irányban folyik le, végül egyensúly esetén zérusnak kell lennie. Mivel a reakciósebesség és a reakcióhő nem elégítik ki az összes fennálló követeléseket, egyik sem tekinthető az affinitás mértékének. Az affinitás mértéke az a maximális technikai munka, amelyet a rendszer a reakciónál végezni tud. Ez a munka azonban, nemcsak a kémiai változást jellemző adatoktól (a komponensek tömegének változása), hanem más állapothatározók változásától is függ, amit a (35, 3), (35, 6), (35, 7) és a (35, 8) egyenletek közvetlenül mutatnak. Így az affinitás mértéke (a maximális technikai munka) lényegesen függ azoktól a különleges megszorításoktól, amelyek esetén a kémiai reakció végbemegy. A rendszer maximális technikai munkája (amelyet a rendszer kifelé végez), állandó térfogaton és hőmérsékleten, (35, 7) szerint

$$\begin{aligned} DA_V &= -DW = -dF, \\ A_V &= -\Delta F = F_1 - F_2; \end{aligned} \quad (1)$$

továbbá az állandó nyomáson és hőmérsékleten végzett maximális technikai munka

$$\begin{aligned} DA_p &= -DW = -dG, \\ A_p &= -\Delta G = G_1 - G_2. \end{aligned} \quad (2)$$

Az 1-es index a kezdeti, a 2-es a végállapotra vonatkozik. A negatív előjel azért szerepel (akárcsak a reakcióhőnél), mivel itt nem a rendszer által kapott, hanem (a reakció folytán) a rendszer által termelt munka számít pozitívznak. A_V az állandó térfogaton és A_p az állandó nyomáson végbemenő reakció affinitása.

Alkalmazzuk a reakció előtti és a reakció utáni szabad energiára, illetve szabad hőtartalomra a Gibbs—Helmholtz egyenletet és a kezdő állapothoz tartozó egyenletet vonjuk ki a végállapothoz tartozó egyenletből, akkor

$$F_1 - F_2 = E_1 - E_2 + T \left(\frac{\partial (F_1 - F_2)}{\partial T} \right)_V,$$

ill.

$$G_1 - G_2 = H_1 - H_2 + T \left(\frac{\partial (G_1 - G_2)}{\partial T} \right)_p.$$

Helyettesítsük be ide (1)-ből az $F_1 - F_2 = -\Delta F = A_V$ és (2)-ből a $G_1 - G_2 = -\Delta G = A_p$ értéket, továbbá vezessük be a $Q_V = E_1 - E_2$ és a $Q_p = H_1 - H_2$ reakcióhőket, akkor

$$\begin{aligned} A_V - Q_V &= T \left(\frac{\partial A_V}{\partial T} \right)_V, \\ A_p - Q_p &= T \left(\frac{\partial A_p}{\partial T} \right)_p. \end{aligned} \quad (3)$$

Ezek az affinitások differenciálegyenletei, amelyeket szintén Gibbs—Helmholtz egyenleteknek nevezünk.

Az affinitás jelentéséből azonnal következik, hogy kémiai egyensúly esetén az affinitás zérus. A (3) egyenletek arra szolgálnak, hogy a hőmérséklet változásával járó egyensúly-eltolódást meghatározhassuk.

A kémiai affinitások és a kémiai potenciálok közt igen egyszerű kapcsolat áll fenn. A továbbiakban ezt a kapcsolatot fogjuk megállapítani.

A reakciót végző keverék kezdeti állapotában az A_1, A_2, \dots, A_r kémiai komponensekből áll, amelyek exoterm reakciója által az $A_{r+1}, A_{r+2}, \dots, A_{r+q}$ komponensek keletkeznek. Így a reakció kémiai egyenlete



Először bebizonyítjuk, hogy kvázisztatikus kémiai reakció esetén a nem-kompenzált hőnek integráló osztója van¹. A tömeg megmaradásának elve szerint a (4) reakció lefolyásakor

$$\sum_{i=1}^r dm^i = \sum_{i=r+1}^{r+q} dm^i; \quad \sum_{i=1}^r \nu_i M^i = \sum_{i=r+1}^{r+q} \nu_i M^i,$$

amikor a 10. pont értelmében

$$d\xi = \frac{dm^i}{\nu_i M^i} = \frac{dn^i}{\nu_i}. \quad (i=1, 2, \dots, K) \quad (5)$$

A belső energia megváltozása (36, 1) és (36, 14) szerint

$$dE = TdS - pdV + \sum_i \varphi^i dm^i, \quad (6)$$

másrészt kvázisztatikus folyamatnál

$$dE = DQ - pdV, \quad (7)$$

ahová DQ értékét a (30, 2)-ből bevezetve:

$$dE = TdS - pdV - Dd'. \quad (8)$$

A (6) és (8) összehasonlításából a nem-kompenzált hő

$$Dd' = - \sum_i \varphi^i dm^i. \quad (9)$$

Az (5)-beli egyenletek felhasználásával innen a dm^i -ket eliminálhatjuk, amikor

$$Dd' = \left(- \sum_i \nu_i M^i \varphi^i \right) d\xi. \quad (10)$$

¹ De Donder a kémiai affinitást közvetlenül úgy vezeti be, mint a nem-kompenzált hő integráló osztóját. Itt a fordított eljárás szerepel.

Ezzel az integráló osztó létezését igazoltuk. A (35, 3) és a (8) egyenletekből viszont rögtön látszik, hogy a vizsgált esetben a nem-kompenzált hő és a negatív technikai munka azonosak, tehát a (10)-beli integráló osztó szintén az affinitás mértékének tekinthető, bár nem azonos az affinitás előbbi definíciójával. Ez a lehetőség azért áll fenn, mert affinitási skála is több lehetséges, miként azt az intenzitásparaméterekkel kapcsolatban láttuk. Mivel egyensúly esetén az affinitás zérus, (10)-ből a (10, 3) egyenlet igazolásához jutunk.

38. A Clausius-Clapeyron-egyenlet

Az egyensúly beállításának feltételeit ismerve, meghatározhatjuk a fázis-átalakulással járó átalakulási hőt is. Vegyünk olyan rendszert, amely két testből áll és a két test nincs egymástól fallal elválasztva. A két test egymással kémiai azonos, de különböző halmazállapotú. (Pl. víz és vízgőz, szilárd jód és jódgőz). Az átalakulás párolgás és szublimáció, ill. lecsapódás, oldódás, kiválás stb. lehet. Tegyük fel, hogy a két fázis egymással egyensúlyban van. Hassunk úgy kívülről a rendszerre, hogy az egyik fázisból a másikba m tömegmennyiség alakuljon át az egyensúly megtartásával (tehát a folyamat kvázisztatikus). Az egyensúly csak akkor nem bomlik meg, ha a p_i -k, T_i -k és G_i -k egyenlő mértékben változnak, azaz

$$dp_1 = dp_2 = dp, dT_1 = dT_2 = dT, dG_1 = dG_2 = dG.$$

Az előző pont szerint (G és a többi helyett most különleges adatokra vonatkoztatva):

$$dG = -SdT + Vdp,$$

tehát

$$dG_1 - dG_2 = 0 = -(S_1 - S_2)dT + (V_1 - V_2)dp. \quad (1)$$

Az átalakult m tömeggel szállított hő

$$\Delta Q = Tm(S_1 - S_2),$$

tehát a tömeg egységére eső átalakulási hő

$$q = \frac{\Delta Q}{m} = T(S_1 - S_2). \quad (2)$$

Ha ezt összekapcsoljuk az (1)-el, a Clausius-Clapeyron egyenletet nyerjük:

$$q = (V_1 - V_2)T \frac{dp}{dT} = \Delta V T \frac{dp}{dT}. \quad (3)$$

V_1 az m tömegű anyag térfogata az 1-es és V_2 ugyanezen anyagmennyiség térfogata a 2-es fázisban.

Abban az esetben, midőn az egyik fázis gáznemű vagy oldat, a (3) egyenlet jó közelítéssel egyszerűbbel helyettesíthető. Mivel az indexelés önkényes, az 1-es fázist tekintjük gáz-, ill. oldatfázisnak; továbbá, mivel a gáz-, ill. oldatfázis térfogata mellett a másik fázis térfogata elhanyagolható, azért

$$V_1 = V, \quad V_2 = 0, \quad \Delta V = V.$$

Így

$$\frac{dq}{dT} = \frac{q}{VT}, \quad (4)$$

ami annál pontosabb közelítést szolgáltat, minél kisebb a p . Ha a (3), ill. a (4) párolgásra, illetve lecsapódásra vonatkozik, p -t a 2-es fázis gőznyomásának, oldódás, illetve kiválás esetén pedig oldási tenzióknak nevezzük. Az előbbi egyszerűsítésen kívül kis tenzió esetén a gáz-, illetve oldatfázis állapotegyenlete is egyszerű formában írható, ugyanis ilyenkor ez a fázis jó közelítéssel ideális gáznak tekinthető (molnyi tömegre vonatkoztatva):

$$V = R \frac{T}{p}. \quad (5)$$

(4)-ből az (5) segítségével V -t eliminálva

$$\frac{d \log p}{dT} = \frac{q}{RT^2}. \quad (6)$$

Az egyenlet integrálásához ismernünk kell az átalakulási hőt, mint az idő függvényét. Kis hőmérsékleti intervallumban q jó közelítéssel állandónak tekinthető és így

$$\log p = \frac{q}{RT} + \text{állandó}, \quad (7)$$

ill.

$$\log \frac{p_1}{p_2} = \frac{q}{R} \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2}. \quad (8)$$

Az átalakulási hőnek a hőmérséklettel való kapcsolata Kirchoff törvénye alapján határozható meg, amely szerint

$$\frac{dq}{dT} = C_{p_1} - C_{p_2} = \Delta C_p. \quad (9)$$

Ennek felhasználásával q -t a (3)-ból eliminálhatjuk. Ugyanis (3)-t T szerint differenciálva és $\frac{dq}{dT}$ helyett (9)-beli értékét írva

$$\Delta C_p = \left[\Delta V + T \frac{d\Delta V}{dT} \right] \frac{dp}{dT} + T \Delta V \frac{d^2 p}{dT^2}. \quad (10)$$

Kis hőmérsékleti intervallumra integrálva, mivel ilyenkor ΔC_p jó közelítéssel állandónak tekinthető, (10)-ből a (7)-nél jobb közelítő formulát vezethetünk le,

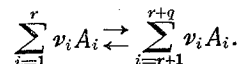
$$\log p = -\frac{q_0}{RT} + \frac{\Delta C_p}{R} \log T + \text{állandó}, \quad (11)$$

amit Dupré—Rankine-féle tenzió formulának neveznek.

Ha az ideális gáz állapotegyenlete helyett a van der Waals egyenletet használjuk, a (11)-beli közelítést tovább javíthatjuk.

39. A tömeghatás törvénye

A tömeghatás törvénye ideális gázok keverékének kémiai egyensúlyára vonatkozik. Mint az előbbiekből, a keverék lehetséges kémiai komponenseit osszuk két csoportra: A_1, A_2, \dots, A_r -rel jelöljük azokat, amelyek exoterm reakciója által a másik csoport $A_{r+1}, A_{r+2}, \dots, A_{r+q}$ komponensei keletkeznek. Így a reakció kémiai egyenlete:



A szóbanforgó rendszer fizikai egyensúlyának szükséges feltétele a nyomás és a hőmérséklet szerinti homogenitás, amelyhez egyéb változások lehetősége esetén a szabad hőtartalomra vonatkozó minimum-feltétel járul:

$$\delta G = 0, \quad T \text{ és } p = \text{állandó.}$$

Ha az egyes komponensek specifikus szabad hőtartalma keveredés előtt $g^i = \frac{G^i}{m^i}$, akkor — mivel keveredés által az entrópia növekszik (l. a 32. pont (6) képletét) — a keverék potenciálja

$$G = \sum_{i=1}^{r+q} n^i g^i + T \Delta S;$$

$$G = \sum_{i=1}^{r+q} n^i g^i + RT \sum_{i=1}^{r+q} n^i \log n^i - RT \sum_{i=1}^{r+q} n^i \log \sum_{i=1}^{r+q} n^i.$$

Innen a minimum-feltétel:

$$\delta G = 0 = \sum_{i=1}^{r+q} g^i \delta n^i + RT \sum_{i=1}^{r+q} \delta n^i \log n^i - RT \sum_{i=1}^{r+q} \delta n^i \log \sum_{i=1}^{r+q} n^i. \quad (1)$$

Mivel a molok megváltozása (δn^i) arányos a reakcióegyenletben szereplő ν_i -vel, azaz

$$\frac{\delta n^i}{\nu_i} = \text{állandó},$$

a δn^i -k eliminálhatók. Így (1)-ből

$$\sum_{i=1}^{r+q} \nu_i g^i + RT \sum_{i=1}^{r+q} \nu_i \log n^i - RT \sum_{i=1}^{r+q} \nu_i \log \sum_{i=1}^{r+q} n^i = 0,$$

ahová a moláris koncentrációt bevezetve

$$\sum_{i=1}^{r+q} \nu_i \log \frac{n^i}{\sum n^i} = \sum_{i=1}^{r+q} \nu_i \log c^i = - \frac{\sum \nu_i g^i}{RT}.$$

Az egyenletet exponenciális alakba írva:

$$\prod_{i=1}^{r+q} (c^i)^{\nu_i} = e^{-\frac{\sum \nu_i g^i}{RT}} = K_c(p, T), \quad (2)$$

ahol a jobboldal a változók közül csak p -t és T -t tartalmazza, a g^i specifikus

potenciálok ugyanis nem függenek az n^i -ktől. A ν_i értelmezése szerint

$$\nu_i = \nu_1, \nu_2, \dots, \nu_r; \quad \nu_i = -\nu_{r+1}, -\nu_{r+2}, \dots, -\nu_{r+q},$$

tehát a (2) így írható

$$\frac{c^{1\nu_1} c^{2\nu_2} \dots c^{r\nu_r}}{c^{r+1\nu_{r+1}} \dots c^{r+q\nu_{r+q}}} = K_c(p, T). \quad (3)$$

Koncentrációk helyett parciális nyomásokat is használhatunk. Ugyanis

$$\frac{p^i}{p} = c^i,$$

amit (3)-ba helyettesítve

$$\frac{p^{1\nu_1} p^{2\nu_2} \dots p^{r\nu_r}}{p^{r+1\nu_{r+1}} p^{r+2\nu_{r+2}} \dots p^{r+q\nu_{r+q}}} = K_c(p, T) p^{\sum \nu_i} = K_p(p, T). \quad (4)$$

Mivel $\sum \nu_i$ a molekulák számának megváltozását jelenti, ha a reakció folytán a molekulák száma nem változik, azaz ha $\sum \nu_i = 0$, akkor

$$K_c = K_p. \quad (5)$$

A (3) és (4) összefüggéseket a *tömeghatás törvényének* nevezzük; K_p és K_c egyensúlyi állandók.

A kémiai termodinamikának egyik alapvető feladata a (3) és (4) egyenletek általánosítása tetszőszerinti (tehát nemcsak ideális) keverékekre. A Lewis-féle iskola formailag az általános esetben is (3)-t, illetve (4)-t tekinti érvényesnek, azzal a különbséggel, hogy (3)-ban a koncentráció helyébe az a^i „aktivitások“ és (4)-ben a nyomások helyébe a P^i „fugacitások“ kerülnek. Persze itt tulajdonképpen nem új törvényszerűségről, hanem csak új fogalmak bevezetéséről van szó. Nyitott kérdés marad azonban, hogy az aktivitások és a fugacitások valóban reális fizikai fogalmak-e?

A tömeghatás törvényének exakt általánosítása csak a keverék állapotegyenletének ismerete alapján lehetséges. A tapasztalat azt mutatja, hogy a *van der Waals* egyenlet felhasználásával már sokkal mélyebbre ható eredményeket nyerhetünk, mint az aktivitások Lewis-féle módszerével.

40. A Le Chatelier—Braun-elv

A 11. pontban már megismerkedtünk az egyensúly stabilitásának feltételével. Láttuk, hogy a stabilitás egyértelmű a (11, 3), ill. a (11, 4) relációk fennállásával:

$$\left| \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1} \right)_{y_2} \right| > \left| \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1} \right)_{x_2} \right|, \quad (1)$$

$$\left| \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1} \right)_{x_2} \right| > \left| \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1} \right)_{y_2} \right|, \quad (2)$$

ahol y_1, y_2, \dots intenzitásparaméterek; x_1, x_2, \dots az illető intenzitásparaméterekhez rendelt állapotváltozók. A hozzárendelés a (11, 1) és a (11, 2) egyenlet szerint történik:

$$dE = \sum_k \left(\frac{\partial E}{\partial x_k} \right) dx_k, \quad (3)$$

$$y_k = \left(\frac{\partial E}{\partial x_k} \right). \quad (4)$$

Az intenzitásparaméterek előjelét az eredeti definíció határozatlanul hagyja (l. a 8. pontot); (4) szerint az előjelnek olyannak kell lennie, hogy y_k és $\frac{\partial E}{\partial x_k}$ előjele megegyezzek. Mivel a (36,15) szerint

$$dE = -pdV + TdS + \sum_{i=1}^K \varphi^i dm^i, \quad (5)$$

egy termodinamikai rendszer intenzitásparaméterei: $-p, T, \varphi^i (i=1, 2, \dots, K)$ és az ezekhez rendelt változók: V, S, m^i .

A *Le Chatelier—Braun-elv* annak érvényesülését kívánja meg, hogy a termodinamikai testek mechanikai, termikus, fázis és kémiai egyensúlya stabilis legyen. Hangsúlyozzuk, hogy itt kimondottan azokról az esetekről van szó, midőn a *valódi* egyensúly fennállásához szükséges feltételek teljesülnek, azaz a megfelelő intenzitásparaméterek egyenlők, illetve az affinitás zérus. („Befagyott” reakcióknál, túltelített oldatoknál, bármilyen elfajulás esetében, stb. ilyen értelemben az egyensúly nem valódi.)

Foglalkozunk először a tisztán energetikai kölcsönhatással (a fázisok közt anyagátadás nem történhet). Ekkor

$$dE = -pdV + TdS, \quad (6)$$

ahol

$$\begin{aligned} y_1 &= -p, & y_2 &= T, \\ x_1 &= V, & x_2 &= S, \end{aligned} \quad (7)$$

azaz

$$\begin{aligned} y_1 &= \left(\frac{\partial E}{\partial x_1} \right)_{x_2} = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S = -p, \\ y_2 &= \left(\frac{\partial E}{\partial x_2} \right)_{x_1} = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V = T. \end{aligned}$$

Azt kell tehát kimutatnunk, hogy (l. az (1), illetve a (2) egyenlőtlenséget):

$$\left| \left(\frac{\partial V}{\partial (-p)} \right)_T \right| > \left| \left(\frac{\partial V}{\partial (-p)} \right)_S \right|, \quad (8)$$

ill.

$$\left| \left(\frac{\partial (-p)}{\partial V} \right)_S \right| > \left| \left(\frac{\partial (-p)}{\partial V} \right)_T \right|. \quad (9)$$

Mivel a változók indexelése teljesen önkényes, (8) és (9) helyett a következő egyenlőtlenségek is felírhatók:

$$\left| \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \right| > \left| \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right|, \quad (10)$$

$$\left| \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \right| > \left| \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p \right|. \quad (11)$$

A (8), ill. a (9) fennállása azt jelenti, hogy a rendszer egyensúlya munkavégzéssel szemben stabilis. A (10), illetve (11) fennállása a hőhatással kapcsolatos stabilitást fejezi ki. A (8)—(11) egyenlőtlenségek érvénye (a 11. pont szerint) a (11,6)-nak megfelelő

$$\left(-\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S > 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V > 0 \quad (12)$$

egyenlőtlenségből következnek, így elegendő csak ezeket bizonyítanunk.

A bizonyítás alapját az I. 1. axióma képezi, amelyik szerint az energia átalakulása mindig az intenzitásparaméterek kiegyenlítődésehez vezet. Ezek szerint, ha két test nyomása különböző p_1 és p_2 ($p_1 > p_2$) értékű, a p_1 nyomású test energiát veszít, a p_2 nyomású test energiát kap, miközben p_1 csökken és p_2 növekszik. Az energia megmaradásának tétele szerint

$$DA_1 + DA_2 = 0, \quad S = \text{állandó},$$

ahol

$$DA_1 = -p_1 dV_1, \quad DA_2 = -p_2 dV_2.$$

Az előbb mondottak szerint viszont

$$DA_1 = -p_1 dV_1 < 0, \quad p_1 > 0$$

és

$$DA_2 = -p_2 dV_2 > 0, \quad p_2 > 0;$$

tehát

$$dV_1 > 0, \quad dV_2 < 0.$$

Ezenkívül

$$dp_1 < 0, \quad dp_2 > 0,$$

így

$$-\left(\frac{\partial p_i}{\partial V_i} \right)_S > 0, \quad (i=1, 2)$$

azaz minden esetben

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S > 0.$$

Ezzel a (12) egyik részét igazoltuk. A másik rész teljesen hasonló módon igazolható, azonban egy kissé eltérő utat választunk, mivel ezzel kapcsolatban más érdekes körülményre is rávilágíthatunk.

A bizonyítás alapját itt is az I. 1. axióma képezi. A hőmérséklet kiegyenlítődésekor

$$C_1 dT_1 + C_2 dT_2 = 0,$$

ahol C_1 és C_2 tetszőleges x állapotváltozóhoz rendelt hőkapacitások. A hőmérséklet kiegyenlítődése miatt

$$\begin{aligned} C_1 dT_1 &< 0, & dT_1 &< 0, \\ C_2 dT_2 &> 0, & dT_2 &> 0, \end{aligned}$$

tehát

$$C_1 > 0, \quad C_2 > 0,$$

azaz a hőkapacitás mindig pozitív. Az energia változása

$$dE_1 = C_1 dT_1 = T_1 dS_1 = T_1 \left(\frac{\partial S_1}{\partial T_1} \right)_x dT_1 + T_1 \left(\frac{\partial S_1}{\partial x_1} \right)_T dx_1,$$

ahonnan

$$dE_1 = C_1 dT_1 = T_1 \left(\frac{\partial S_1}{\partial T_1} \right)_x dT_1,$$

$$C_1 = T_1 \left(\frac{\partial S}{\partial T_1} \right)_x.$$

Hasonlóképp a 2-es indexre is. Tehát

$$C_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x > 0,$$

mivel pedig $T > 0$, azért

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x > 0.$$

Ezzel a (12) második részét is igazoltuk, ugyanis $x = V$ esetén és az inverz függvény differenciálhányadosára téve át,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_v > 0.$$

Fogalmazzuk meg a *Le Chatelier—Braun*-elvet az egyes konkrét esetekre vonatkozóan. Ha a rendszer egyensúlyát munkavégzéssel zavarjuk meg, tehát nyomását változtatjuk (pontosabban $-p$ -t), ezzel együtt változik a térfogata is; ugyanakkor azonban a hőmérsékleti eltolódás olyan irányú, hogy ezáltal a térfogat változását csökkenti. Ha a rendszer egyensúlyát hőhatással befolyásoljuk, azaz hőmérsékletét változtatjuk, entrópiája szintén változik; ugyanakkor azonban olyan irányú nyomás eltolódás is történik, amelyik az entrópia változását csökkenti.

Az (5)-ből látható, hogy az I. 1. axióma felhasználásával, a *Le Chatelier—Braun*-elv minden intenzitásparaméterre igazolható. Így a (12)-höz további egyenlőségek járulnak:

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{m^i} > 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{m^i} > 0, \quad (13)$$

$$\left(\frac{\partial \varphi^i}{\partial m^i} \right)_{m^k} > 0, \quad \left(\frac{\partial \varphi^i}{\partial m^i} \right)_v > 0, \quad \left(\frac{\partial \varphi^i}{\partial m^i} \right)_s > 0. \quad (14)$$

A (12)-beli relációk konkrét jelentésének mintájára a (13) és (14)-beli egyenlőségek fizikai jelentése is leolvasható.

Az elv megvalósulásának mechanizmusába való mélyebb betekintés végett, vizsgáljuk meg az ideális gáz esetét. Változtassuk meg az ideális gáz térfogatát a külső nyomás változtatásával, akkor a hőmérséklet úgy változik, hogy a térfogatváltozást csökkentsé. Vagyis az elv szerint: ha a hőmérséklet változását az entrópia kellő változtatá-

sával megakadályozzuk, a térfogat változása kisebb lesz, mint az entrópia változatlansága esetén. Az ideális gáz térfogatának megváltozása állandó hőmérsékleten

$$dV_T = \left(\frac{\partial V}{\partial (-p)} \right)_T d(-p) = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp = -R \frac{m}{M} \frac{T}{p^2} dp.$$

Ha az entrópia állandó, mivel

$$V = \left(\frac{1}{p} \exp [C(x-1)(S - S_0)] \right)^{\frac{1}{\kappa}},$$

ezért

$$dV_S = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S dp = -\frac{V}{\kappa p} dp = -\frac{1}{\kappa} R \frac{m}{M} \frac{T}{p^2} dp.$$

Látjuk tehát, hogy

$$|dV_S| = \frac{1}{\kappa} |dV_T| = \frac{c_v}{c_p} |dV_T|.$$

Figyelembe véve, hogy ideális gáz esetében

$$0 < c_v < c_p, \quad 0 < \frac{c_v}{c_p} < 1,$$

végeredményben

$$|dV_T| > |dV_S|,$$

ami éppen a *Le Chatelier—Braun*-elv érvényesülését mutatja.

Befejezésül még egyszer megemlítjük, hogy a *Le Chatelier—Braun*-elv nem egyéb, mint annak a megállapítása, hogy az intenzitásparaméterrel jellemezhető termodinamikai egyensúly stabilis.

VI. A HARMADIK FŐTÉTEL

41. Az integrációs állandók közti kapcsolatok

Az egyensúllyal kapcsolatos tételeket, amelyeket az I. fejezetben tárgyaltunk, *O.* főtételeknek is szokták nevezni. A *O.* főtétel az intenzitásparaméterek egzisztenciáját állapítja meg anélkül, hogy a skálabeosztást és a nullapontot rögzítené. Az első főtétel energetikai jellegű megállapításokat tartalmaz, de az energiaátalakulások *Pfaff*-féle kifejezésének integrálhatóságáról semmit nem mond. A II. főtétel az integrálhatóság kérdését rendezi és lehetőséget nyújt az intenzitásparaméterek abszolút skáláinak meghatározására, de a skálák nullapontjára vonatkozólag szintén nem jut határozott megállapításra. Kivételt képez a hőmérséklet additív állandója, amelyik — mint láttuk — a II. főtétel ismerete alapján empirikusan meghatározható.

A fizika többi ágában az integrációs állandók és ezzel kapcsolatban a skálák nullapontjának kérdése nem okoz különös gondot, mert az állapotterben nincsenek kivételes helyek. A termodinamikai törvényeknek azonban csak $T \neq 0$ esetén van értelmük, így a különböző termodinamikai függvények kapcsolata $T=0$ esetén határozatlan. A III. főtétele azért van szükségünk, hogy ezt a határozatlanságot megszüntessük.

A mondottakat jobban megvilágítják az alábbiak: pl. az olyan rendszerre vonatkozólag, amelynek állapotát $T \neq 0$ esetén két adat jellemzi, $T=0$ esetén még egy adat megadásával nem határozhatjuk meg a többi állapot-határozók értékét. Az

$$F = E - TS$$

és az

$$S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

összefüggések ilyenkor nem használhatók minden további megszorítás nélkül és abban sem lehetünk biztosak, hogy $T=0$ esetén $E=F$, mert nem tudjuk, hogy

$$\lim_{T \rightarrow 0} T \cdot S$$

valóban zéró-e?

Ezeket és a hasonló természetű nehézségeket segít a III. főtétel azáltal, hogy bizonyos integrációs állandók értékét rögzíti. A főtétel megfogalmazása a klasszikus tárgyalásmódban is világos, ellenben axiómatikus megalapozása jelenleg még nem teljes. A fő nehézség abban áll, hogy az abszolút

nullapont elérhetetlenségének axiómáját (amit a későbbiekben ismerünk meg) nem sikerül olyan formában megfogalmazni, hogy az integrációs állandók értékére vonatkozólag következtetést vonhassunk belőle. Azok a közhasználatban lévő „következtetések”, amelyekkel a termodinamika hagyományos tárgyalásában az abszolút nullapont elérhetetlenségéből bizonyos integrációs állandókat határoznak meg, kivétel nélkül durva matematikai hibákat tartalmaznak és így nem fogadhatók el.

A továbbiakban látni fogjuk, hogy a (34, 21–23) és a (37, 3) egyenletek integrációjával kapcsolatos problémák megoldása egyúttal megoldást ad az összes hasonló problémára, így először ezzel a kérdéssel foglalkozunk.

42. A Gibbs—Helmholtz egyenletek integrációja

Mivel a (34, 21–23) és a (37, 3) egyenletek mindegyike azonos szerkezetű, a számítások menetét elegendő csak az egyiknél követnünk. Vizsgáljuk tehát az affinitásra vonatkozó

$$A = Q + T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right) \quad (1)$$

egyenletet, ahol az A , ill. Q átmenetileg vagy az A_v -t, vagy A_p -t, ill. vagy a Q_v -t, vagy Q_p -t jelenti. Az (1) integrálásához a következő identitásokból indulunk ki:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T} \right) = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right) - \frac{A}{T^2},$$

$$Q = Q_0 + (Q - Q_0),$$

ahol a 0 index a $T=0$ hőmérsékleten fennálló értéket jelenti. Osszuk (1)-et T^2 -el, akkor a fenti identitások felhasználásával

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T} \right) = -\frac{Q_0}{T^2} - \frac{Q - Q_0}{T^2}.$$

Integráljunk T szerint 0-tól T -ig

$$\frac{A}{T} \Big|_0^T = -Q_0 \int_0^T \frac{dT}{T^2} - \int_0^T \frac{Q - Q_0}{T^2} dT,$$

$$\frac{A}{T} - \left(\frac{A}{T} \right)_0 = \frac{Q_0}{T} - \left(\frac{Q}{T} \right)_0 - \int_0^T \frac{Q - Q_0}{T^2} dT,$$

$$A = Q_0 - T \int_0^T \frac{Q - Q_0}{T^2} dT + T \left(\frac{A - Q}{T} \right)_0.$$

Az utolsó tagban T együttíthatója integrációs állandóként szerepel, mely az (1) szerint

$$I_v = \left(\frac{A_v - Q_v}{T} \right)_0 = \left(\frac{\partial A_v}{\partial T} \right)_{v, (T=0)},$$

$$I_p = \left(\frac{A_p - Q_p}{T} \right)_0 = \left(\frac{\partial A_p}{\partial T} \right)_{p, (T=0)}. \quad (2)$$

Így

$$A_v = \overline{Q_v} - T \int_0^T \frac{Q_v - Q_{v0}}{T^2} dT + I_v T,$$

$$A_p = Q_{p0} - T \int_0^T \frac{Q_p - Q_{p0}}{T^2} dT + I_p T. \quad (3)$$

Ezáltal az affinitásokat olyan integrálra vezettük vissza, amelyben az integrációs állandó, I_v és I_p , határozatlan; meghatározásuk az első két főtétele alapján nem is lehetséges. A $T=0$ érték a T integráló osztó voltából kifolyólag ugyanis értelmetlen. Emiatt a $T=0$ állapotra sem elméleti, sem tapasztalati következtetést nem vonhatunk le, így az integrációs állandók és velük együtt az affinitások sem határozhatók meg. Minthogy ily módon olyan problémához jutottunk, amelyre az eddig bevezetett axiómák alapján nem adhatunk választ, újabb — az előző axiómákból nem származtatható — tények megállapítására van szükségünk. A III. főtétele éppen ezek az újabb tények alkotják.

43. A harmadik főtétele megfogalmazása

Mielőtt a III. főtétele axiómatikus felépítésére rátérnénk, a szükséges axiómák reduktív kinyomozásának lehetőségeiről kell tájékozódni. Vonatkoztassuk először egyenleteinket ideális gázra. A *Joule-Thomson* kísérlet alapján

$$Q_v = 0. \quad (1)$$

Így az (42, 1)-ből

$$\frac{A_v}{T} = \frac{\partial A_v}{\partial T}.$$

Mivel a tapasztalati adatokból extrapolált határérték

$$\lim_{T \rightarrow 0} A_v = \text{véges} \neq 0,$$

$$\left(\frac{A_v}{T} \right)_0 = \left(\frac{\partial A_v}{\partial T} \right)_0 = \infty, \quad (2)$$

tehát az integrációs állandó végtelen, vagyis a (42, 1) egyenletek ideális gáz esetében nem integrálhatók. Ugyanez áll híg oldatokra is.

A továbbiakban az integrálhatóság lehetőségét kondenzált (szilárd és cseppfolyós) rendszerekre kell korlátoznunk. Tisztos cseppfolyós, vagy szilárd testekből álló rendszerre vonatkoztatva a tapasztalás szerint

$$A \approx Q,$$

annál inkább, minél jobban megközelítjük az abszolút nullapontot. Így feltehető

hogy

$$A_0 = Q_0, \quad (3)$$

amikor

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_0 = \left(\frac{A-Q}{T}\right)_0$$

határozatlan lévén, a *L'Hospital* szabály alkalmazásával

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{A-Q}{T}\right) = \left(\frac{\frac{\partial A}{\partial T} - \frac{\partial Q}{\partial T}}{\frac{\partial T}{\partial T}}\right)_0 = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_0 - \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_0,$$

tehát

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_0 = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_0 - \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_0. \quad (4)$$

Nernst a (3) fennállása mellett még azt is feltételezte, hogy

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_0 = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_0, \quad (5)$$

amit (4)-el egybevetve

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_0 = 0. \quad (6)$$

Ez viszont (1) szerint éppen a keresett integrációs állandó, azaz

$$I_V = I_P = 0 \quad (7)$$

és így az affinitások tiszta kondenzált (vagy csak cseppfolyós, vagy csak szilárd) rendszer esetén

$$A_V = Q_{V_0} - T \int \frac{Q_V - Q_{V_0}}{T^2} dT,$$

$$A_P = Q_{P_0} - T \int \frac{Q_P - Q_{P_0}}{T^2} dT.$$

Innen parciális integrálással kapjuk:

$$A_V = Q_V - T \int \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial Q_V}{\partial T} dT, \quad (8)$$

$$A_P = Q_P - T \int \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial Q_P}{\partial T} dT.$$

Figyelembe véve *Kirchhoff* tételét, amely szerint

$$\frac{\partial Q_V}{\partial T} = \Delta C_V, \text{ ill. } \frac{\partial Q_P}{\partial T} = \Delta C_P,$$

ahol ΔC_V , ill. ΔC_P a kezdő- és végrendszer hőkapacitásának különbsége, (8)

a következő alakba írható:

$$A_V = Q_V - T \int_0^T \frac{\Delta C_V}{T} dT, \quad (9)$$

$$A_P = Q_P - T \int_0^T \frac{\Delta C_P}{T} dT.$$

Tehát, ha a Q_V és Q_P reakcióhők, valamint a hőkapacitások ismeretesek, az affinitások meghatározhatók.

A kondenzált rendszerek affinitásának meghatározásához, illetve a *Gibbs—Helmholtz* egyenlet integrálásához a (3) és az (5) feltevések alapján jutottunk. Ezek szerint

$$A_0 = Q_0,$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_0 = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_0,$$

melyek *Nernst* tételét alkotják, amit III. főtételnek is szoktak nevezni. Láttuk, hogy (3)-ból és (5)-ből a (6) következik. Könnyen belátható, hogy (6)-ból viszont mind a (3), mind az (5) levezethető. Ugyanis (42, 1)-t $T=0$ -ra alkalmazva, a (6) figyelembevételével közvetlenül a (3) összefüggést kapjuk. (3)- és (6)-ból viszont rögtön következik az (5). Így a (6)-beli

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_0 = 0$$

megállapítás szintén a III. főtétel teljesjogú formájának tekinthető.

Még egyszer felhívjuk a figyelmet arra a körülményre, hogy a III. főtétel csak tiszta (kémiaailag egynemű) szilárd, vagy tiszta folyékony fázisokból álló rendszerekre érvényes. A gázok eltérő viselkedésének oka abban rejlik, hogy az abszolút nullapont közelében a gáztörvények vagy nem érvényesek (gázok elfajulása), vagy a gáz szilárd, illetve cseppfolyós fázisba megy át. A gázok affinitása úgy határozható meg, hogy reverzibilis úton folyékony, vagy szilárd fázisba alakítjuk a kérdéses gáznemű testet.

44. A harmadik főtétel axiómái. Az abszolút zéruspont

Az I. és a II. főtétel megállapításait olyan axiómákra vezettük vissza, amelyek közvetlenül szemlélhető fizikai tartalommal rendelkeznek; eljárásunk ezúttal is hasonló lesz.

A II. főtétellel kapcsolatban eldöntetlen maradt az abszolút nullapont fizikai létezésének és értelmezésének kérdése, továbbá nem tudtuk megállapítani az entrópia additív állandójának (S_0 -nak) értékét sem. Az alábbiakban látni fogjuk, hogy ezek a problémák szoros kapcsolatban vannak a III. főtétellel és azzal együtt oldódnak meg.

A III. főtétel axiómái közül az első az abszolút hőmérséklet zérus fokára vonatkozik:

III. 1. Axióma. Nincs olyan termodinamikai állapot, amelyben az abszolút hőmérséklet zérus lenne. Ezen kívül viszont bármely más állapot létezhet.

Eszerint mivel $T=0$ hőmérséklet nem lehetséges, az abszolút nullapont semilyen fizikai folyamattal nem érhető el. A III. 1. axióma ezenfelül azt is kimondja, hogy a többi állapotok valamilyen folyamattal mindig elérhetők. Ha visszaemlékezünk azokra a megállapításokra, amelyeket a 33. pontban a II. 3. axiómával kapcsolatban tettünk, rögtön megértjük, hogy III. 1.-ből a II. 3. levezethető. Ha feltételezzük ugyanis, hogy a Carnot-gép két különböző előjelű hőmérséklettel rendelkező tartállyal kapcsolatos, akkor III. 1. szerint a körfolyamat II. lépése nem mehet végbe, minthogy itt a Carnot-gép hőmérsékletének előjelet kell váltania, ami lehetetlen. A továbbiakban ez azt jelenti, hogy pozitív hőmérsékletű állapotból a negatív hőmérsékletű állapotok (és viszont) nem érhetőek el, ami ugyancsak ellentmond III. 1.-nek, hiszen eszerint csak a zérus hőmérsékletű állapotok nem érhetőek el. Az ellentmondás csak akkor szűnik meg, ha megköveteljük, hogy valamennyi test hőmérséklete azonos előjelű legyen. Tehát a III. 1. érvényéből a II. 3. érvénye is következik.

Ha a matematikai exaktsághoz is ragaszkodunk és nem elégszünk meg albizonyításokkal, akkor a III. 1. axiómát egyáltalán nem tudjuk felhasználni konkrét eredmények megállapítására. Ezzel szemben számtalan hamis tárgyalásmód ismeretes, amelyek közül az egyiket¹ tanulságul bemutatjuk.

Többek között a III. 1. axiómának a következő „meggondolások” alapján adnak „analitikus kifejezésformát”.

Tudjuk, hogy

$$TdS = dE + pdV, \quad (1)$$

továbbá a $H = E + pV$ bevezetésével

$$TdS = dH - Vdp. \quad (2)$$

Így mivel

$$E = E(V, T),$$

$$H = H(p, T),$$

(1)-ből

(2)-ből

$$dS = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] dV + \frac{C_V}{T} dT. \quad (3')$$

$$dS = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] dp + \frac{C_p}{T} dT. \quad (3'')$$

A Helmholtz egyenlet

$$F = E + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (4')$$

Gibbs egyenlet

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (4'')$$

felhasználásával a dV együtthatója egyszerűbb alakra hozható. Ugyanis (4')-t V szerint differenciálva és felhasználva a

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

felhasználásával a dp együtthatója egyszerűbb alakra hozható. Ugyanis (4'')-t p szerint differenciálva és felhasználva a

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$$

összefüggést:

$$\frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

$$\frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Ezt a (3')-be helyettesítve

Ezt a (3'')-be helyettesítve

$$dS = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV + \frac{C_V}{T} dT,$$

$$dS = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp + \frac{C_p}{T} dT,$$

¹ Pl. *Handb. d. Phys.* IX. 172–174. old.

ahonnan adiabatikus folyamat esetén

$$dT = - \frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV. \quad (5')$$

$$dT = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp. \quad (5'')$$

Az abszolút nullapont elérhetetlensége azt jelenti, hogy $T=0$ közelében, azaz $T \rightarrow 0$ esetén, $dT=0$; vagyis $T=0$ -hoz közel T már nem csökkenhet. Eszerint

mivel dV tetszőleges (pozitív, vagy negatív), az (5') felhasználásával

$$\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \rightarrow 0, \text{ ha } T \rightarrow 0. \quad (6')$$

mivel dp tetszőleges (pozitív, vagy negatív), az (5'') felhasználásával

$$\frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \rightarrow 0, \text{ ha } T \rightarrow 0. \quad (6'')$$

A (6') és a (6'') relációk állítólag az abszolút nullapont elérhetetlenségének matematikai formában való kifejezései. Vizsgáljuk meg őket közelebbről. A feltevés szerint a (6) alatti egyenletek csak adiabatikus folyamat esetén érvényesek, így csak azt állítják, hogy az abszolút nullapont adiabatikus folyamattal nem érhető el! Azonban, ha csak adiabatikus folyamatokra szorítkozunk, egyáltalán nem használjuk ki teljes egészében az abszolút nullapont elérhetetlenségét, másrészt így is csak hamis következtetéssel lehet a III. főtéthez jutni.

Különbönből a tényből, hogy $S = \text{állandó}$, minden külön axióma nélkül következik a III. főtétel egyik része. Mivel

$$F = E - TS, \quad S = \text{állandó},$$

$T \rightarrow 0$ esetén

$$E_0 = F_0,$$

sőt

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \text{állandó}.$$

Azonban

$$A_0 = F_{10} - F_{20}, \quad Q_0 = E_{10} - E_{20},$$

tehát

$$A_0 = Q_0.$$

Nézzük meg, hogyan szoktak (6)-ból további következtetéseket levonni. Mivel

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \text{ és } V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T,$$

(6)-ból következik, hogy

$$\frac{T}{C_V} \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \rightarrow 0, \text{ ill. } \frac{T}{C_p} \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \rightarrow 0. \quad (7)$$

Fejtsük sorba ezeket a kifejezéseket $T=0$ környezetében. A kifejezések formailag azonosak, a továbbiakban tehát csak az F -re vonatkozó számításokat közöljük. Mivel

$$E = E_0 + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_0 T + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial T^2} \right)_0 T^2 + \dots, \quad (8)$$

a

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) = \frac{1}{T} \frac{\partial F}{\partial T} - \frac{F}{T^2}$$

és az

$$E = (E - E_0) + E_0$$

identitások felhasználásával az

$$F = E + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

Helmholtz egyenlet integrálja (a 42. pontbeli integrációhoz hasonló módon) a következő:

$$F = E_0 - T \int_0^T \frac{E - E_0}{T^2} dT + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_0.$$

E -nek (8)-beli alakját ide behelyettesítve és az

$$\frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right) = a$$

rövidítő jelölést használva:

$$F = E_0 - T \int_0^T \left\{ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_0 + a + \dots \right\} dT + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_0,$$

$$F = E_0 - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_0 \left[\log T \right]_0^T + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_0 - a T^2 + o(T^3). \quad (9)$$

Továbbá a (9) ismételt felhasználásával

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_0 + 2aT + o(T^2). \quad (10)$$

A szokásos következtetési mód szerint, (4)-ből és (10)-ből, feltéve még, hogy

$$C_{V_0} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_0 = 0, \quad (11)$$

$$\frac{T}{C_V} \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{-[\log T]_0^T \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_0 - \frac{\partial}{\partial V} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_0 - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_0 \right] - 2T \frac{\partial a}{\partial V} + \dots}{2a + \dots}. \quad (12)$$

Egy ilyen kifejezéshez¹ nem kell sok kommentár. Persze a bajokon még az sem segít, ha figyelembe vesszük, hogy $T \rightarrow 0$, mert a

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left\{ [\log T]_0^T \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_0 \right\}$$

határérték úgy sem határozható meg.

A szokásos eljárás szerint (6)-ból, (11)-ből és (12)-ből azt következtetik, hogy

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_0 - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_0 \right] = 0,$$

ahonnan viszont „szükségszerűen“

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_0 = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_0.$$

Innen már valóban következik a III. főtétel.

Végül az abszolút nullapont elérhetetlenségével kapcsolatban hadd tegyünk még egy megjegyzést. Egyes szerzők az abszolút nullapont elérhetetlenségét a II. fajú perpetuum-mobile lehetőségének elvére igyekeznek visszavezetni. „Bizonyítás“-uk alapjául a Carnot-féle körfolyamatra vonatkozó hatásfok-törvény szolgál, amely szerint

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (13)$$

Ha itt $T_2 = 0$, akkor

$$\eta = \frac{T_1}{T_1} = 1,$$

¹ „Exaktság“ szempontjából ehhez hasonló formulákat szoktak a III. főtétel igazolásához felhasználni kivétel nélkül.

tehát a hatás 100%-os, vagyis a II. fajú perpetuum-mobile valósult meg. Mivel pedig II. fajú perpetuum-mobile nem lehetséges, T_2 sem lehet zérus. A gondolatmenet nyilván hibás, ugyanis a (13) relációt egyenesen arra az esetre vezettük le, midőn $T \neq 0$, így (13)-nak $T_2 = 0$ esetén nincs értelme.

Mivel a III. 1. axiómát nem tudjuk értékesíteni, kénytelenek vagyunk még a következő axiómákat is felhasználni.

III. 2. Axióma: Tiszta kondenzált rendszerek (állandó térfogathoz és állandó nyomáshoz tartozó) hőkapacitása az abszolút nullaponton zérus:

$$C_{V_0} = C_{p_0} = 0. \quad (14)$$

Ezt a megállapítást gyakran nem szokták axiómaként kezelni, abban a hiedelemben, hogy ez a III. 1.-ből levezethető. Valójában azonban III. 2. független III. 1.-től.

III. 3. Axióma: Tiszta kondenzált rendszerek entrópiája az abszolút nullaponton zérus.

Mivel

$$\begin{aligned} A_V &= F_1 - F_2, & A_p &= G_1 - G_2, \\ \frac{\partial A_V}{\partial T} &= S_1 - S_2, & \frac{\partial A_p}{\partial T} &= S_1 - S_2, \\ Q_V &= E_1 - E_2, & Q_p &= H_1 - H_2, \\ \frac{\partial Q_V}{\partial T} &= C_{V_1} - C_{V_2}, & \frac{\partial Q_p}{\partial T} &= C_{p_1} - C_{p_2}. \end{aligned}$$

Ezekből III. 2. és III. 3. alapján

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_0 = 0, \quad \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_0 = 0.$$

Így a III. főtételt be is bizonyítottuk, mert ezekből már

$$A_0 = Q_0$$

is következik.

Végül kimutatjuk, hogy III. 2.-ből és III. 3.-ból az abszolút nullapont elérhetetlensége, vagyis a (6) reláció következik. Ugyanis (az előbbi jelölések és számítások felhasználásával):

$$\begin{aligned} E &= E_0 + aT^2 + \dots, \\ F &= E_0 - aT^2 + \dots, \\ C_V &= 2aT + \dots, \\ \frac{\partial F}{\partial T} &= -2aT, \\ \frac{T}{C_V} \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} &= -\frac{2T \frac{\partial a}{\partial V} + \dots}{2a + \dots}, \end{aligned}$$

tehát $T \rightarrow 0$ esetén

$$\frac{T}{C_V} \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \rightarrow 0.$$

Hasonlóképp kimutatható az is, hogy ilyenkor

$$\frac{T}{C_V} \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \rightarrow 0.$$

Ami az abszolút nullapont elérhetetlenségének általános igazolását illeti, azt kellene kimutatni, hogy

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV \rightarrow 0,$$

ha $T \rightarrow 0$, azaz minden külön megszorítás nélkül

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \rightarrow 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \rightarrow 0.$$

Ilyen bizonyítás ezideig nem ismeretes.

VII. A TERMODINAMIKA FORMARENDSZERE

45. A termodinamikai egyenletek rendezése

A termodinamikai állapotváltozók: p, V, T, S, E, F, H, G , stb. sokfélesége és egymástól való többirányú függése következtében a lehetséges hőelméleti összefüggések száma oly nagy, hogy a rendszerben való eligazodás még az igen gyakorolt szakember számára sem oly könnyű, mint más fizikai diszciplínák területén. Ez a körülmény teszi indokolttá, sőt szükségessé a termodinamikai relációk formális szempontok szerint való rendezését¹. A kérdésnek elég nagy irodalma van; részletes ismertetésére nem térhetünk ki, csak a főbb szempontokat és jellegzetesebb eseteket említjük meg.

Ha az N számú adat közül k számú független egymástól, az adatok bármelyike $\binom{N-1}{k}$ -féleképpen állítható elő a többi függvényeként. Így összesen $N \binom{N-1}{k}$ számú előállításunk van. Ezek mindegyikének k darab elsőrendű differenciálhányadosa van, tehát az összes elsőrendű differenciálhányadosok száma

$$Nk \binom{N-1}{k},$$

a másodrendűeké

$$Nk^2 \binom{N-1}{k},$$

Pl. ha $N=8$ és $k=2$, akkor a 8-féle állapotváltozó összesen 448-féleképp állítható elő, az összes elsőrendű differenciálhányadosok száma 992, a másodrendűeké 1992, az említett differenciálhányadosok közti kapcsolatok száma még nagyobb. A kapcsolatoknak különböző típusai vannak. Ilyenek pl. a

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)_x,$$

vagy a

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_v + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_x \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_y$$

kapcsolatok. Ez utóbbiak száma $\binom{720}{4} \approx 10^{10}$.

¹ H. Margenau—G. M. Murphy: *The Mathematics of Physics and Chemistry*, (1943). I. Fejezet. Itt további irodalmi utalások találhatóak.

A hőelméletben az elsőrendű differenciálhányadosok igen jól áttekinthető rendszerezését A. N. Shaw¹ végezte; eljárását az alábbiakban ismertetjük:

Legyen λ, μ, ν három tetszőszerinti állapotváltozó, amelyek közül bármelyik kifejezhető a másik kettővel:

$$\lambda = \lambda(\mu, \nu), \quad \mu = \mu(\nu, \lambda), \quad \nu = \nu(\lambda, \mu) \quad (1)$$

és bármelyik felírható az α, β változók függvényeként is:

$$\lambda = \lambda(\alpha, \beta), \quad \mu = \mu(\alpha, \beta), \quad \nu = \nu(\alpha, \beta). \quad (2)$$

Differenciáljuk a (2) függvényeket α és β szerint az (1) kapcsolatok figyelembe vételével, ekkor

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial \alpha}\right)_\beta &= \left(\frac{\partial \lambda}{\partial \mu}\right)_\nu \left(\frac{\partial \mu}{\partial \alpha}\right)_\beta + \left(\frac{\partial \lambda}{\partial \nu}\right)_\mu \left(\frac{\partial \nu}{\partial \alpha}\right)_\beta, \\ \left(\frac{\partial \lambda}{\partial \beta}\right)_\alpha &= \left(\frac{\partial \lambda}{\partial \mu}\right)_\nu \left(\frac{\partial \mu}{\partial \beta}\right)_\alpha + \left(\frac{\partial \lambda}{\partial \nu}\right)_\mu \left(\frac{\partial \nu}{\partial \beta}\right)_\alpha. \end{aligned} \quad (3)$$

Hasonló relációkat kapunk μ és ν -re is, amelyek (3)-ból a λ, μ, ν változók ciklikus felcserélésével adódnak. Az adódó három egyenletpárt közös alakra hozhatjuk. Jelöljük az α szerinti differenciálás operációját A -val, a β szerintiét B -vel, amelyhez indexként írjuk a differenciált λ, μ, ν függvényt. Ekkor a (3) így alakul

$$\begin{aligned} A_\mu \left(\frac{\partial \lambda}{\partial \mu}\right)_\nu + A_\nu \left(\frac{\partial \lambda}{\partial \nu}\right)_\mu &= A_\lambda, \\ B_\mu \left(\frac{\partial \lambda}{\partial \mu}\right)_\nu + B_\nu \left(\frac{\partial \lambda}{\partial \nu}\right)_\mu &= B_\lambda. \end{aligned} \quad (4)$$

Tekintve, hogy itt λ, μ, ν ciklikusan felcserélhetők, ez a többi relációpárt is tartalmazza formailag; ezekben a

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial \lambda}\right)_\nu; \left(\frac{\partial \mu}{\partial \nu}\right)_\lambda; \left(\frac{\partial \nu}{\partial \lambda}\right)_\mu; \left(\frac{\partial \nu}{\partial \mu}\right)_\lambda$$

differenciálhányadosok szerepelnek. Oldjuk meg a (4)-ből adódó egyenletpárokat, akkor

$$\left(\frac{\partial \lambda}{\partial \mu}\right)_\nu = \frac{\begin{vmatrix} A_\lambda & A_\nu \\ B_\lambda & B_\nu \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} A_\mu & A_\nu \\ B_\mu & B_\nu \end{vmatrix}} = \frac{A_\lambda B_\nu - A_\nu B_\lambda}{A_\mu B_\nu - A_\nu B_\mu}, \quad (5)$$

amennyiben

$$A_\mu B_\nu \neq A_\nu B_\mu. \quad (6)$$

Az (5) egyenletről λ, μ, ν ciklikus felcserélésével a többi öt differenciálhányados is kiszámíthatjuk. Megjegyezzük, hogy a $\lambda, \mu, \nu, \alpha, \beta$ változók közt egyenlőek is lehetnek, ha ez a (6) érvényét nem befolyásolja. A bemutatott alakú összefüggések különösen jó szolgálatot tesznek akkor, ha adott termodinamikai relációk helyességét akarjuk ellenőrizni.

¹ *The Rapid Derivation of Thermodynamical Relations*. Trans. Roy. Soc. Canada (3) 26 Sect. III, 187–204, (1932); *The derivation of thermodynamical relations for a symple system*. Philos. Trans. Roy. Soc. London A, 234, 299, (1935).

Az eligazodás megkönnyítésére F. O. Koenig¹ karakterisztikus csoportokat állapított meg, amelyekben az egyes csoportokon belüli relációk azonos alkatúak. Az egyik ilyen csoportot pl. az

$$F = E - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)$$

Gibbs-Helmholtz egyenlettel azonos szerkezetű relációk szolgáltatják. Az egyes csoportok felsorolásánál nagyobb jelentőségű azoknak a felcserélési transzformációknak a megállapítása, amelyeket bizonyos típusra alkalmazva, ismét érvényes összefüggésekre jutunk. A lehetséges felcseréléseket a következőképp állapíthatjuk meg. Mivel

$$\begin{aligned} dE &= TdS - pdV, \\ dH &= TdS + Vdp, \\ dF &= -SdT - pdV, \\ dG &= -SdT + Vdp, \end{aligned} \quad (7)$$

az E, H, F, G egymásközi, továbbá a V, p, T, S egymásközi felcserélhetőségét az alábbi táblázat mutatja:

p	V	T	S	E	G	H	F
$-V$	p	T	S	H	F	E	G
p	V	$-S$	T	F	H	G	E
$-V$	p	$-S$	T	G	E	F	H
S	T	V	V	G	E	H	F
S	T	p	p	F	H	E	G
T	$-S$	V	V	H	F	G	E
T	$-S$	p	p	E	G	F	H

Ezen az alapon pl. a

$$p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$$

összefüggésből a következő újabb összefüggéseket kapjuk:

$$\begin{aligned} V &= \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S, & p &= \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \\ V &= \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T, & S &= -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \\ S &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, & T &= \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p, \\ T &= \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V, \end{aligned}$$

amik valóban fennálló és az előzőekből már ismert összefüggések.

Az előbbi táblázat még nem tartalmazza az összes lehetséges felcseréléseket. A (7)-beli kapcsolatok átrendezésével újabb táblázatok alapjául szolgálhatnak.

¹ *Families of Thermodynamic Equations I*. Journ. Chem. Phys. 3, 29–35, (1935).

gáló kifejezéseket kaphatunk. Ugyanis

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV, \quad dV = -\frac{1}{p} dE + \frac{T}{p} dS,$$

$$dS = \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dp, \quad dp = \frac{1}{V} dH - \frac{T}{V} dS,$$

$$dT = -\frac{1}{S} dF - \frac{p}{S} dV, \quad dV = -\frac{1}{p} dF - \frac{S}{p} dT,$$

$$dT = -\frac{1}{S} dG + \frac{V}{S} dp, \quad dp = \frac{1}{V} dG + \frac{S}{V} dT,$$

ami az előbbieket analógiájára újabb felcserélések megállapításainak alapjául szolgál. A kérdés kimerítő tárgyalásával nem foglalkozunk.

Az itt tárgyalt szempontok felhívják a figyelmet a termodinamika konstruktív axiomatizálására. Axiómaként választható pl. a következő két összefüggés

$$p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S, \quad T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V.$$

Ezeket elfogadva, H , F , G -t, továbbá DA -t és DQ -t definiálhatjuk. A definíciók felhasználásával viszont már az összes termodinamikai összefüggések előállíthatók. Persze ez a rendszer csak a reverzibilis változások termodinamikáját foglalja magába. Ha az irreverzibilis folyamatokat is figyelembe akarjuk venni, újabb axiómák szükségesek. A termodinamikának az ilyen megalapozása megfelel annak az esetnek, midőn pl. az elektrodinamika *Maxwell*-féle egyenleteit tekintjük axiómáknak.

46. A hőelméleti és a mechanikai relációk formális kapcsolata

Általánosan elterjedt az a felfogás, hogy a mechanika és a termodinamika törvényei különböző alkatúak és nem is vezethetők vissza közös alapra. A következőkben látni fogjuk, hogy ez a felfogás helytelen. Nem a termodinamikai jelenségek statisztikus értelmezése dönti meg ezt a nézetet, mert a statisztika valóban olyan tárgyalásmódot jelent, amelynek formája nem azonosítható a mechanika determinisztikus formarendszerével. Az alábbiakban kimutatjuk,¹ hogy a fenomenológikus szemlélet is lehetővé teszi a két diszciplína egymásra való leképezését.

Mielőtt a hőelmélet és a mechanika formális analógiáját kimutatjuk, foglaljuk össze a szükséges mechanikai ismereteket². Az f szabadsági fokú mecha-

¹ I. Fényes, M. T. A. III. Oszt. Közl. 1, 94—100, (1951); Zschr. f. Phys. 132, 140, (1952). Továbbá H. Helmholtz: *Über die physikalische Bedeutung des Princips der kleinsten Wirkung*. Crelle's Journ. 100, 137—166, (1886). Különösképpen 155—157 old.; Y. Mimura: *On the Equations of Motion in Thermodynamics*. Journ. Science Hiroshima Univ. (A) 1, 117—123, (1931). Mimura a termodinamikai *Lagrange* függvényre vonatkozó következő feltevéssel él:

$$L = S(x_1, x_2, \dots, x_n, t) + \sum A_i b_i x_i,$$

ahol S az entrópia, az x_i -k állapothatározók, a b_i -k állandók, az A_i -k az x_i állapothatározók

nikai rendszer konfigurációját f számú általános koordináta, q_i ($i = 1, 2, \dots, f$), mozgási állapotát pedig f számú általános impulzus, p_i ($i = 1, 2, \dots, f$), határozza meg. Ha a rendszer potenciális energiája (U) csak az általános koordináktól függ:

$$U = U(q_1, q_2, \dots, q_f), \quad (1)$$

a kinetikus energia (K) pedig a q_i -k és az általános sebességek $\left(\frac{dq_i}{dt} = \dot{q}_i\right)$, ill. a q_i -k és a p_i -k függvénye:

$$K = K(q_1, q_2, \dots, q_f; \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_f), \quad (2)$$

ill.

$$K = K(q_1, q_2, \dots, q_f; p_1, p_2, \dots, p_f). \quad (3)$$

Ha K a q_i -k és \dot{q}_i -ok függvényeként ismeretes, akkor a q_i -hez kanonikusan konjugált p_i impulzus:

$$p_i = \frac{\partial K}{\partial \dot{q}_i}. \quad (4)$$

A kinetikus és a potenciális energián kívül fontos szerepet játszik a *Lagrange*-függvény (L), amely az általános sebességekkel kifejezett kinetikus energia és a potenciális energia különbsége:

$$L(q, \dot{q}) = K(q, \dot{q}) - U(q), \quad (5)$$

ahol a q és \dot{q} az összes q_i - és \dot{q}_i -től való függést jelenti. Ezt az egyszerűsítő jelölést a következőkben is használjuk. A rendszer összes energiája (E) a kinetikus és potenciális energia összege:

$$E(q, \dot{q}) = K(q, \dot{q}) + U(q). \quad (6)$$

Ha a \dot{q}_i -k helyett a p_i -ket vezetjük be, akkor az energiát *Hamilton*-féle függvénynek nevezzük:

$$H = E(q, p) = K(q, p) + U(q). \quad (7)$$

Ha a kinetikus energia az általános sebességeknek homogén kvadratikus függvénye, *Euler*-tétele szerint

$$2K = \sum_{i=1}^f \frac{\partial K}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i, \quad (8)$$

ahova (2)-et behelyettesítve

$$2K = \sum_{i=1}^f p_i \dot{q}_i. \quad (9)$$

függvényei. Ebből kiadódik, hogy

$$\frac{dS}{dt} = 0,$$

továbbá az ideális gáz adiabatáinak egyenletét is megkapja, más esetben azonban ellentmondásra jut. Feltevése ellenkezik a *Carathéodory*-féle „adiabatikus elérhetetlenség” axiómával is.

² 1. Pl. *Handb. d. Phys. V. L. Nordheim: Die Prinzipie der Dynamik*. (H, Geiger, K. Scheel. Handb. d. Phys. V. Berlin, Springer)

Figyelembevétel, hogy U csak a q -któl függ, azonnal belátjuk, hogy¹

$$p_i = \frac{\partial K}{\partial \dot{q}_i} = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}. \quad (10)$$

Az (5) és a (6) egyenletekből

$$-L = E - 2K,$$

ahonnan (8) és (10) behelyettesítésével a Lagrange-függvény differenciálegyenletét kapjuk

$$-L = E - \sum_{i=1}^f \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i, \quad (11)$$

amit Helmholtz-egyenletnek is szokás nevezni.

A mozgásegyenletek egyik formája: a Lagrange-féle II. fajú mozgásegyenletek

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0, \quad (i = 1, 2, \dots, f); \quad (12)$$

a másik formája a Hamilton-féle kanonikus mozgásegyenletek

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad (i = 1, 2, \dots, f). \quad (13)$$

Mind a (12), mind a (13) egyenletek a Hamilton-féle variációs elv Euler—Lagrange-féle differenciálegyenletei. A Hamilton elv szerint a Lagrange-függvény két állapot közti integrálja a valóságos mozgás esetében stacionárius, azaz

$$\delta \int L dt = 0. \quad (14)$$

Ha olyan erő is hat, amelynek nincs potenciálja, akkor

$$\int (\delta L + \delta A) dt = 0. \quad (15)$$

Az ismertett fogalmak értelmezése és a tételek érvénye olyan általánosabb esetre is vonatkoztatható, amelyik az előbbi speciális esetként tartalmazza. A kinetikus energia csak akkor lehet az általános sebességeknek homogén kvadrátikus függvénye, ha a közönséges koordináták explicite nem függenek az időtől, hanem csak az általános koordinátáktól. Másrészt a potenciál is lehet az általános sebességeknek függvénye. Ilyenkor szintén a Lagrange-függvény értelmezéséből indulunk ki, ami közvetlenül a kinetikus és potenciális energia felhasználása nélkül is történhetik. Az általános impulzus definíciója a (10) második része szerint

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i},$$

¹ Abban az esetben, ha a Lagrange-függvény nem bontható fel bizonyos kinetikus és potenciális energia különbségére, a (10) közvetlenül az L segítségével definiálja az általános impulzust. Nem mechanikai problémánál nyilvánvalóan mindig ez a helyzet.

a Hamilton-függvény pedig per definícióm

$$H = \sum_{i=1}^f p_i \dot{q}_i - L. \quad (16)$$

Ily módon teljesen függetlenítettük a mechanika egyenleteit azoktól a speciális megszorításoktól, melyeket eredetileg még felhasználtunk.

A Hamilton-függvénynek (16) szerinti bevezetését az a körülmény teszi indokolttá, hogy stacionárius Lagrange-függvény esetén H a (12)-nek integrálja. Ugyanis

$$\frac{dL}{dt} = \sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \ddot{q}_i + \sum_i \frac{\partial L}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial L}{\partial t}.$$

Mivel itt

$$\frac{\partial L}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial L}{\partial q_i} = \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i},$$

azért

$$\frac{dL}{dt} = \sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \ddot{q}_i + \sum_i \dot{q}_i \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \frac{d}{dt} \left(\sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i \right) = 0.$$

Innen

$$\frac{d}{dt} \left(\sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i - L \right) = 0,$$

tehát

$$\sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i - L = \text{állandó},$$

függetlenül az L speciális megválasztásától és így attól is, hogy a kinetikus energia az általános sebességeknek milyen függvénye.

Ezzel a mechanikai fogalmak és tételek ismertetését befejeztük. Most áttérünk az analógia ismertetésére.

A felsorolt mechanikai összefüggések a reverzibilis folyamatok termodinamikájában is érvényesülnek, ha feltételezzük, hogy a termodinamikai változóknak szintén van mechanikai jelentésük. Célszerű a változókat két csoportra osztani: mechanikai jelentésű (V és p) és jellegzetes termodinamikai jelentésű (T és S) változók csoportjára. Az első csoport mechanikai tárgyalása természetes, a második csoport makroszkópiusan mechanikailag nem ellenőrizhető rejtett mechanikai tulajdonságot jellemez. Állapodjunk meg abban, hogy a termodinamikai testet két szabadsági fokú rendszernek tekintjük, amelyet a

q_1, q_2 általános helykoordináták

és a

p_1, p_2 általános impulzuskoordináták

jellemeznek. Ezek két csoportra oszlanak. Az egyik csoport

q_1, p_1 tiszta mechanikai,

a másik csoport

q_2, p_2 rejtett mechanikai

jelentésű változókból áll. Szabjuk meg az egyes változók termodinamikai jelentését az alábbi táblázat szerint:

mechanikailag kontrollálható változók				mechanikailag nem kontrollálható változók			
q_1	\dot{q}_1	p_1	\dot{p}_1	q_2	\dot{q}_2	p_2	\dot{p}_2
V	$\frac{dV}{dt}$	—	p	—	T	S	$\frac{dS}{dt}$

Vagyis: a térfogat általános hely —, a nyomás általános erő —, a hőmérséklet általános sebesség —, az entrópia általános impulzuskoordináta. A p_1 és q_2 a klasszikus termodinamikában explicite nem szerepel. Azonosítsuk továbbá a belső energiát a *Hamilton*-függvénnyel:

$$H = E(q_1, q_2, p_1, p_2) = E(V, S).$$

Innen a *Hamilton*-féle kanonikus mozgásegyenletek:

$$\dot{q}_1 = \frac{\partial H}{\partial p_1} \rightarrow \frac{dV}{dt} = \frac{\partial E}{\partial p_1} = 0, \quad (a)$$

$$\dot{q}_2 = \frac{\partial H}{\partial p_2} \rightarrow T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V, \quad (b)$$

$$\dot{p}_1 = -\frac{\partial H}{\partial q_1} \rightarrow p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S, \quad (c)$$

$$p_2 = -\frac{\partial H}{\partial q_2} \rightarrow \frac{dS}{dt} = \frac{\partial E}{\partial q_2} = 0. \quad (d)$$

Az egyenletek mindegyike ismert termodinamikai összefüggést fejez ki. Az (a) és (d) a kvazisztatikusság tényét tartalmazza és egyúttal azt is, hogy reverzibilis folyamat csak kvazisztatikusság lehet. A V és S sebessége azért adódik zérusnak, mert H -ban a p_1 és q_2 nem lépnek fel explicite. A (b) a (34, 13) első egyenletével, a (c) pedig a (34, 1) egyenlettel azonos. A belső energia, mint a rendszer összenergiája, az általános hely és általános sebességkoordináták függvénye is lehet, minthogy azonban $\dot{q}_1 = 0$, q_2 pedig nem szerepel,

$$E = E(q_1, \dot{q}_2) = E(V, T).$$

A (9)-nek megfelelő összefüggés szerint a „kinetikus energia“ kétszerese

$$2K = p_1 \dot{q}_1 + p_2 \dot{q}_2 \rightarrow 2K = TS = G,$$

vagyis a kinetikus energia a kötött energia felével azonos. Így azonnal megkapjuk a termodinamikai *Lagrange*-függvényt,

$$-L = E - 2K \rightarrow -L = E - TS = F(V, T),$$

tehát a *Lagrange*-függvény negatívja a szabad energiának felel meg. A *Lagrange*-

függvény megismerésével újabb relációkat állapíthatunk meg. A (10)-nek megfelelő relációk

$$p_1 = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_1} \rightarrow p_1 = -\frac{\partial F}{\partial \frac{dV}{dt}},$$

$$p_2 = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_2} \rightarrow S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V.$$

Az első egyenlet szerint az ismeretlen p_1 -et F -ből sem lehet meghatározni, mert $\frac{dV}{dt} = 0$, a második (34, 19)-el azonos. A (11) analógja:

$$-L = E - \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_1} \dot{q}_1 - \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_2} \dot{q}_2 \rightarrow F = E + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V,$$

ami a (34, 22) *Helmholtz* egyenlettel azonos. A *Lagrange*-egyenletek

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_1} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_1} = 0, \left(\dot{p}_1 - \frac{\partial L}{\partial q_1} = 0 \right) \rightarrow p + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (a)$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_2} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_2} = 0, \left(\dot{p}_2 - \frac{\partial L}{\partial q_2} = 0 \right) \rightarrow \left(\frac{dS}{dt} + \frac{\partial F}{\partial q_2} = 0 \right), \frac{\partial F}{\partial q_2} = 0. \quad (b)$$

Az (a) egyenlet a (34, 19)-el azonos, (b) azt fejezi ki, hogy F nem függ a határozatlan q_2 -től.

A *Hamilton*-elv

$$\delta \int L dt = 0 \rightarrow \delta \int (-F) dt = 0,$$

ill.

$$\int (\delta L + \delta A) dt = 0 \rightarrow \int (-\delta F + \delta A) dt = 0,$$

ahol δA nem térfogati, hanem valamilyen „hasznos“ munkát jelent.

Fentebbi fejtegetésünkéből kiderül, hogy a reverzibilis-kvazisztatikusság folyamatok hőelméletének formarendszere egyértelműen leképezhető a mechanika formarendszerére. Könnyen belátható, hogy tisztán formai szempontok szerint a leképezés nem egyértelmű. Ha a *Hamilton*-féle függvényt ugyanis a hőtartalommal azonosítjuk, akkor másik leképezést nyerünk, amelyekben a *Lagrange*-függvény negatívjának a *Gibbs*-féle szabad hőtartalom, G , felel meg és egyúttal a nyomás is szerepet cserél a negatív térfogattal. Habár az ekképp adódó hozzárendelés formailag szintén kifogástalan, tartalmi szempontból mégsem egyenlő az előzőleg részletezett megfeleltetési móddal. T. i. a nyomás és a negatív térfogat szerepcseréje azt jelenti, hogy $q_1 = p$ és $\dot{p}_1 = -\dot{V}$, vagyis a nyomás általános hely-, a térfogat általános erőkomponensként szerepel, ami ellentmondásban áll p és V jól ismert mechanikai jellegével.

A szabadenergia és a *Lagrange*-függvény formai megfelelését már *Helmholtz* észrevette. Érdekes, hogy mégis éppen ez: a leképezés egyetlenségét kifogásolható pontja. Ugyanis az első *Lagrange*-egyenlet konzekvens formában írva, ha $L = -F$,

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial F}{\partial \frac{dV}{dt}} - \frac{\partial F}{\partial V} = 0,$$

de az F nem függ $\frac{dV}{dt}$ -től, így

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = 0,$$

ami ellentmondás. Az ellentmondás csak úgy küszöbölhető ki, ha

$$L = -F - f,$$

vagyis, ha F -hez még egy korrekciós tag járul. Ez a kérdés már a klasszikus termodinamika általánosításához vezet, azonban ezzel itt nem foglalkozhatunk.

Ha a kinetikus energia az általános sebességeknek homogén kvadratikus függvénye, akkor (9) szerint

$$2K = \sum_{i=1}^f \dot{q}_i p_i,$$

ahol még

$$p_i = \frac{\partial K}{\partial \dot{q}_i}$$

áll. Az olyan problémáknál, amelyeknél először a *Lagrange*- és a *Hamilton*-függvény ismeretes, az eredeti mechanikai definíció megfordításaként definiálhatunk „kinetikus energiát”-t:

$$2K = \sum_{i=1}^f q_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \sum_{i=1}^f p_i \dot{q}_i,$$

továbbá „potenciális energiát” is az

$$E = K + U, \quad L = K - U$$

relációk felhasználásával. Így a termodinamikai „kinetikus” és „potenciális” energia

$$K = \frac{1}{2} (E - F) = \frac{1}{2} TS,$$

$$U = \frac{1}{2} (E + F).$$

Ezek szerint a termodinamikai kinetikus energia nem lehet az általános sebességnek homogén kvadratikus függvénye, mivel S általában nem lineáris függvénye a T -nek. A potenciális energia sem függhet kizárólag az általános koordinátáktól, mert ekkor $E + F$ csak a V függvénye lehetne. Persze ez már ideális gáz esetében sem teljesül. Ahhoz pl., hogy $E + F$ csakis a V -től függjön, az szükséges, hogy

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V,$$

azaz

$$C_V = S$$

legyen, ami nyilvánvaló ellentmondás.

Mi az oka annak, hogy a termodinamikai kinetikus energia az általános sebességeknek nem homogén kvadratikus függvénye? Az ok a kényszerfeltételek formájában keresendő. A termodinamikai kényszerfeltételek a termodinamikai állapotegyenletekkel azonosak:

$$\begin{aligned} T &= f(V, p), & \dot{q}_2 &= f(q_1, \dot{p}_1), \\ S &= g(V, p), & p_2 &= g(q_1, \dot{p}_1). \end{aligned}$$

Ezek a kényszerfeltételek nem integrálhatók. Az első egyenlet szerint viszont a \dot{q}_2 általános sebesség kifejezhető q_1 -el és \dot{p}_1 -el, ilyen formán a kinetikus energia kifejezése is módosul a szokásos mechanikai kifejezéshez viszonyítva, ugyanis a mechanikában az itteniekhez hasonló kényszerek nem szoktak előfordulni. Megjegyzendő, hogy hasonló látszólagos nehézségek lépnek fel az elektrodinamikában is, ha az elektrodinamikai Lagrange- és Hamilton-függvényből „kinetikus” és „potenciális” energiát vezetünk le.

A rejtett potenciális és kinetikus energia különös viselkedésének oka másrészt a mechanikai és a nem mechanikai (hő-) hatás különbözősége. A

$$DA = -pdV = -\dot{p}_1 dq_1$$

és a

$$DQ = TdS = \dot{q}_2 dp_2$$

energiaváltozások közül $\dot{q}_2 dp_2$ nyilvánvalóan nem a mechanikai munka, hanem inkább az ütközéssel történő energiacsere megtehetője.

A két diszciplína egymásra való leképezhetősége mindenestre azt mutatja, hogy a mechanika és a hőelmélet közötti eltérések nem jelentenek áthidalhatatlan ellentétet.

A termodinamikai kinetikus és potenciális energia bevezetése lehetőséget nyújt az általános erők értelmezésére is. Mivel

$$Q_i = \frac{d}{dt} \frac{\partial K}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial K}{\partial q_i},$$

a „mechanikai általános erő”:

$$Q_1 = \frac{1}{2} \left[p - T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right],$$

$$Q_2 = 0.$$

A második egyenlet mélyebb értelmét adja annak a körülménynek, hogy a hőhatás nem azonosítható semilyen erő munkájával.

A reverzibilis folyamatok termodinamikájának a mechanikára való leképezhetőségéből következik, hogy amennyiben a mechanika ellentmondásmentes, a termodinamika is az. Mivel az effektív mennyiségek bevezetésével az irreverzibilis folyamatok is reverzibilisként tárgyalhatók, az egyensúlyi állapot egész termodinamikájára ugyanez áll.

47. A „termodinamikai szimbolizmus“

Ismeretes, hogy a különböző fizikai diszciplinák törvényszerűségei formálisan mindig visszavezethetők a mechanikai elvekre. Az előbbi pontban ezt a tényt a termodinamikával kapcsolatosan konkrétan láttuk. A nem mechanikai törvények mechanikai formára való hozása két szempontból hasznos. Egyfelől az egész fizika formális egybefoglalását teszi lehetővé, másfelől kutatási módszerül is használható. Ez a tény hatott ösztönzőleg a termodinamikai szimbolizmus alkalmazásánál, amely a termodinamikai formarendszernek más fizikai diszciplinákra való leképezése. Első pillanatra indokoltnak látszik ez a törekvés is, különösen ha arra gondolunk, hogy a mechanika közvetítésével szükségszerűen fennáll bármely két fizikai diszciplína egymásra való leképezhetősége. Viszont éppen ezért fölösleges ugyanezt a megfeleltetést más fizikai diszciplinából megcsinálni, mert a mechanikai szimbolizmus már kimeríti a lehetőségeket. Másrészt a termodinamikai szimbolizmus a leképezés hiányossága miatt ellentmondásra vezethet, alkalmazása tehát káros. A termodinamikai szimbolizmus nem tekinthető tudományos módszernek.

48. A hőelmélet relativisztikus és kvantumos általánosítása

A klasszikus hőelmélet egyenletei a Galilei-transzformációval szemben invariánsak, így a relativitás elméletének követelményeit nem elégítik ki. Kérdés: miképpen transzformálандók a hőelméleti állapotváltozók, hogy a hőelmélet egyenletei a Lorentz-transzformációval¹ szemben invariánsak legyenek?

Jelöljük az állapotváltozók nyugalmi értékét zérus index-el és index nélkül azokat az adatokat, amelyek arra az esetre vonatkoznak, midőn a rendszer v sebességgel mozog. A deformálható testek relativisztikus mechanikájából ismeretes, hogy

$$\begin{aligned} p &= p_0, \\ V &= V_0 \sqrt{1-\beta^2}, \quad \left(\beta = \frac{|v|}{c} \right), \\ E &= \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} (E_0 + \beta^2 p_0 V_0), \\ \mathcal{G} &= \frac{v}{c^2} \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} (E_0 + p_0 V_0), \end{aligned} \quad (1)$$

ahol \mathcal{G} a rendszer mechanikai impulzusa. Ezek alapján az egyes hőelméleti mennyiségek relativisztikus transzformációját is megállapíthatjuk. Ugyanis

$$\begin{aligned} DQ_0 &= dE_0 + p_0 dV_0, \\ DQ &= dE + p dV - (v, d\mathcal{G}), \end{aligned} \quad (2)$$

ahonnan az (1) figyelembevételével

$$DQ = DQ_0 \sqrt{1-\beta^2}. \quad (3)$$

Továbbá

$$DQ_0 = T_0 dS_0, \quad DQ = T dS$$

¹ W. Pauli: Relativitätstheorie, (1921).

lévén, (3) szerint

$$T_0 dS_0 \sqrt{1-\beta^2} = T dS. \quad (4)$$

Ha meggondoljuk, hogy a nyugalmi állapotból a v sebességű állapotba való átmenet adiabatikus folyamat, amikor az entrópia nem változik, megállapíthatjuk, hogy

$$S = S_0. \quad (5)$$

(4) és (5) alapján pedig

$$T = T_0 \sqrt{1-\beta^2}. \quad (6)$$

Lássuk végül a szabad energia, ill. a Lagrange-függvény transzformációját. Nyugalmi állapotban

$$L_0 = -F_0 = -E_0 + T_0 S_0, \quad (7)$$

míg v sebességgel való mozgás esetén

$$L = -E + TS + (v, \mathcal{G}). \quad (8)$$

Ide behelyettesítve E, T, S, \mathcal{G} értékét és a számításokat elvégezve,

$$L = -\sqrt{1-\beta^2} F_0. \quad (9)$$

Ha az állapotváltozók most megismert transzformálódását alkalmazzuk: a hőelmélet egyenletei invariánsak a Lorentz transzformációval szemben.

Az általános relativitás elméletének a termodinamikára való kiterjesztésével Tolman¹ foglalkozott.

Másik problémánk: a Heisenberg-féle bizonytalansági reláció milyen hőelméleti változóparokra alkalmazandó s belőle következően miként építendő fel egy esetleges „kvantumtermodinamika“? A „kvantumtermodinamika“ itt nem a klasszikus hőelmélet kvantumstatisztikai megalapozását jelenti, hanem a fenomenológikus tárgyalásmódnak a kvantumelmélet követelményeit² is kielégítő általánosítását.

A mechanika és a hőelmélet alaki megfelelése alapján a hőelméleti Heisenberg-relációkat rögtön megállapíthatjuk. Mivel a kvantummechanikában

$$\Delta E \cdot \Delta t \cong \frac{h}{4\pi}; \quad \Delta q_i \cdot \Delta p_i \cong \frac{h}{4\pi},$$

a kvantumtermodinamikában nyilván

$$\Delta E \cdot \Delta t \cong \frac{h}{4\pi},$$

$$\Delta V \Delta p_1 \cong \frac{h}{4\pi}, \quad \Delta q_2 \Delta S \cong \frac{h}{4\pi}.$$

Mivel a fenomenológikus hőelméletben az E, V, S -hez kánonikusan konjugált t, p_1, q_2 változópar expliciten nem szerepel, az állapotváltozók mindegyike egyidejűleg tetszésszerű pontossággal meghatározható. Így a hőelmélet kvantum általánosítására nincsen szükség.

¹ R. Tolman: Relativity, Thermodynamics and Cosmology, Oxford Univ. Press, (1949).

² L. de Broglie: Sur la variance relativiste de la temperature, Cahiers de Physique. N° 31-32, 1-11, (1948); Fényes: Zschr. f. Phys. 131, 400, (1952).

49. Intenzitás és extenzitásparaméterek

A termodinamikai és általában a fizikai állapothatározóknak intenzitás és extenzitásparaméterkénti megkülönböztetése kezdetben a *Le Chatelier—Braun*-elvtől függetlenül történt. *Vannak olyan állapothatározók, amelyek mindig egy-egy test, ill. rendszer egészének bizonyos tulajdonságát fejezik ki, ezeket nevezték extenzitásparamétereknek („külső állapothatározó”).* Ilyen pl. a térfogat, tömeg, entrópia, belső energia stb. Minden extenzitásparaméter additive tevődik össze a rendszert alkotó testek megfelelő paraméter-értékeiből, ha a részek függetlenek egymástól. *Az állapothatározóknak másik csoportját képezik azok, amelyek értéke a test minden egyes pontjában értelmezhető és függetlenek a test kiterjedésétől. Ezek az intenzitás („belső”) paraméterek.* Ilyen — mint láttuk — a nyomás, hőmérséklet, kémiai potenciál stb. A megkülönböztetésnek a gyakorlati alkalmazás szempontjából (pl. *Le Chatelier—Braun*-elv) fontos jelentősége van, ezért nem elégedhetünk meg a fenti kvantitatív értelmezéssel, hanem a 8. pontbeli meghatározást fogadjuk el. Exakt alapokon állva, sok szándékos vagy szándéktalan félreértésnek¹ elejét vehetjük.

Az előbbiekben nyert ismeretek összefoglalása és kiegészítéseként a következőket állapíthatjuk meg:

A fizikai kölcsönhatások mindegyikéhez tartozik egy és csakis egy fajta intenzitásparaméter. Két test akkor van egymással egyensúlyban, ha a megfelelő paraméterek egyenlő értékűek. Az állapotváltozás mindig az intenzitásparaméterek kiegyenlítődési törekvésnek következménye. Innen viszont rögtön következik, hogy az intenzitásparaméterek által jellemezhető egyensúlyok mindig stabilisak és így rájuk a *Le Chatelier—Braun*-féle elv érvényes. Az energia megváltozása mindig előállítható a következőkép (l. a (36, 15) képletet):

$$dE = \sum_{i=1}^n y_i dx_i,$$

ahol

$$y_i = \frac{\partial E}{\partial x_i}$$

intenzitásparaméter. Így pl. pontosan nem p , hanem $-p$ az intenzitásparaméter, mert

$$-p = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{x_i}$$

Mivel az energia extenzív mennyiség az y_i -khez tartozó x_i -knek szintén extenzív mennyiségeknek kell lenniök. Másképpen ez azt jelenti, hogy minden intenzitásparaméterhez tartozik egy-egy konjugált extenzitásparaméter.

Nyilvánvaló, hogy az itt szereplő értelmezés alapján nem sorolható be minden termodinamikai változó az extenzitás és az intenzitásparaméterek közé. Pl. a koncentráció egyik csoportba sem tartozik, holott a régebbi értelmezés szerint ennek is intenzív mennyiségnek kellene lennie. A félreértést az okozta, hogy bizonyos esetekben a kémiai potenciál egyértelműen meg van határozva a koncentráció által és egyik a másik segítségével kifejezhető.

¹ Az intenzitásparaméter fogalmának és az egyensúly stabilitásának kapcsolata a termodinamikai irodalomban még ma sincs tisztázva, amiből sok félreértés és zavar származik. L. pl. *Klemensiewicz: On the unorthodox versions of the Le Chatelier—Braun principle.* Physica 16, 795(1950). Jelen könyv ezt a kérdést teljesen tisztázza.

A mechanika formális elveinek és a termodinamikának egymásra való leképezhetőségét figyelembe véve: az extenzitásparaméter mindig konfigurációs, ill. impulzus-koordináta, míg az intenzitásparaméterek ezek időszerinti differenciálhányadosai. Ugyanis egyfelől

$$y_i = \frac{\partial E}{\partial x_i},$$

másfelől

$$\dot{q}_i = \frac{\partial E}{\partial p_i}, \quad -\dot{p}_i = \frac{\partial E}{\partial q_i};$$

tehát

$$y_i = \dot{q}_i, \quad \text{ill.} \quad y_i = -\dot{p}_i.$$

Az itt szereplő összefüggések érvénye szempontjából nem szabad elfelejtenünk, hogy az intenzitásparaméternek csak közelhatásokkal kapcsolatban van értelme és energiát mindig az extenzitásparaméterek, ill. a konfigurációs és az impulzus-koordináták függvényeként kell előállítani.

FÜGGELÉK

A II. főtétel axiómatikus megalapozásának irodalma

1. Farkas Gyula: A Carnot—Clausius-féle tétel egyszerűsített levezetése. (Math. Fiz. Lapok 4, 7—11, (1895), u. az németül: (Math. u. Naturw. Ber. aus Ungarn 12, 282—286, (1895).)
2. C. Carathéodory: Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik. (Math. Ann. 67, 355—386, (1909).)
3. M. Born: Kritische Betrachtungen zur traditionellen Darstellung der Thermodynamik. (Phys. Zschr. 22, 218—224, 249—254, 282—286, (1921).)
4. C. Carathéodory: Über die Bestimmung der Energie und der absoluten Temperatur mit Hilfe von reversiblen Processen. (Berl. Ber. (1925), 39—47).
5. A. C. Ruark: The proof of the corollary of Carnots theorem. (Phil. Mag. 49, 584—585, (1925).)
6. T. Ehrenfest—Afanassjewa: Zur Axiomatisierung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. (Zschr. f. Phys. 33, 933—945, (1925); 34, 638, (1925).)
7. A. Landé: Axiomatische Begründung der Thermodynamik durch Carathéodory. (Handb. d. Phys. IX. 281—300, (1926).)
8. M. Planck: Über die Begründung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. (Berl. Ber. (1926), 453—463.)
9. T. Ehrenfest—Afanassjewa: Irreversibilität, Einseitigkeit und der zweite Hauptsatz der Thermodynamik. (Journ. Applied Phys. Moskau 5, 3—30, (1928).)
10. Yositaka Mimura: On the Foundation of the Second Law of the Thermodynamics. (Journ. Science Hiroshima Univ. (A) 1, 43—53, (1930).)
11. T. Iwatsuki—Y. Mimura: On the Adiabatic Process of the thermodynamical System in which the Entropy cannot be defined. (Journ. Science Hiroshima Univ. (A) 2, 127—138, (1932).)
12. H. Hausen: Zur Problemstellung und Formulierung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. (Forschung a. d. Geb. d. Ingenieur 3, 203, (1932).)
13. M. Sugita: Bemerkung über den Planckschen Beweiss des zweiten Wärmesatzes. (Proc. Phys. Math. Soc. Japan (3) 15, 102—113, (1933).)
14. H. Hausen: Über die Begründung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik durch Kreisprozesse. (Phys. Zschr. 35, 517—524, (1934).)
15. F. Kröck: Anfangsgründe der Thermodynamik. (Zschr. f. Phys. 94, 204—210, (1935).)
16. T. Ehrenfest—Afanassjewa: Over quasistatische en niet-statische toestandsveranderingen (Wis-en Natuurk. Tijdschr. 8, 29—34, (1936).)
17. J. E. Verschaffelt: Over omkeerbare processen onomkeerbare processen. (Wis-en-Natuurk. Tijdschr. 8, 35—38, (1936).)
18. T. Ehrenfest—Afanassjewa: Over omkeerbare en onomkeerbare processen. (Wis-en-Natuurk. Tijdschr. 8, 38—40, (1936).)
19. Tamotu Yamaoka: Zur Deduktion des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. (Proc. Phys. Math. Soc. Japan (3) 19, 246, (1937).)
20. A. Putilow: Präzisierung einiger Grundbegriffe der Thermodynamik I. (Bull. Acad. Sci. URSS. chim. (1937). 701.)
21. A. Putilow: Eine neue Methode der logischen Entwicklung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik II. (Bull. Acad. Sci. URSS. chim. (1937)., 715.)
22. W. Jardežky: Zur Frage der Axiomatik des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. (Bull. Acad. (A) (1939). 33.)
23. K. Popov: Alcune osservazioni di natura matematica sui due principii della termodinamica. (Bol. Un. Mat. Ital. (2) 5, 141—144, (1943).)
24. E. Sabato: El Concepto de Temperatura en la Termodinamica fenomenologica. (Revista de la Union Matematica Argentina. 10, 109—127, (1945).)
25. K. Popov: Observations sur la Notion de l'entropie... (Annales de Physique 2, 195—208, (1947).)
26. J. R. Partington: The Foundations of Thermodynamics. (Phil. Mag. 38, 672—677, (1947).)
27. H. A. Buchdahl: On the Theorem of Carathéodory. (Amer. J. Phys. 17, 44—46, (1949).)
28. H. A. Buchdahl: On the unrestricted theorem of Carathéodory and its application in treatment of the second law of thermodynamics. (Amer. J. Phys. 17, 212—218, (1949).)
29. Fényes I.: Az irreverzibilis termodinamikai folyamatok kvantitatív leírása. M. T. A. III. Oszt. Közl. 1, 94—100, (1951).
30. Fényes I.: Die Anwendung der mathematischen Prinzipien der Mechanik in der Thermodynamik. Zschr. f. Phys. 132, 140, (1952).

TÁRGYMUTATÓ

- abszolút fekete test 91
abszolút skálák
— entrópia 80, 82
— hőmérséklet 80, 82
— kémiai potenciál 139
— nyomás 32
- adiabata 79
adiabatikus folyamat 57
adiabatikus potenciál l. belső energia
affinitás l. kémiai affinitás
aktivitás 37, 145
állapotegyenlet 31
állapothatározók 22
— egyensúlyi — 22
— elsőfajú — 22
— másodfajú — 22
állapothatározók teljes rendszere 25
átlagos erő 171
— impulzus 165
— koordináta 165
anyagi állandók 64
átalakulási hő 69
átalakulások 71
axióma 8
— 0.1. (hőhatás egzisztenciája) 21
— 0.2. (állapothatározási —) 25
— 0.3. (egyensúlyi —) 26
— 0.4. (intenzitásparaméter egzisztenciája) 27
— 0.5. (egyensúly tranzitivitása) 23
— I.1. (kiegyenlítődésre való törekvés) 48
— I.2. (kapcsolási —) 48
— I.3. (belső energia egzisztenciája) 49
— I.4. (irreverzibilitási —) 55
— II.1. (entrópia egzisztenciája) 78
— II.1' (u. a. Carathéodory szerint) 103
— II.1" (u. a. T. Ehrenfest—Afanassjewa szerint) 103
— II.1"' (u. a. Farkas Gyula szerint) 104
— II.2. (entrópia egyértelműsége) 94
— II.3. (hőmérsékleti előjel —) 95
— III.1. (abszolút nullapont elérhetetlensége) 156
— III.2. (hőkapacitás a zérusponton) 159
— III.3. (entrópia a zérusponton) 159
- „befagyott“ reakció 146
belső energia 49, 133
Boyle-Mariotte törvénye 43
Braun Le Chatelier-elv l. Le Chatelier-Braun-elv.
Carnot féle körfolyamat 96
— ideális gázon 101
Clausius—Afanassjewa tételek 97, 113, 124
Clausius—Clapeyron egyenlet 142
- Dalton törvénye 45
deformáció 55
diffúzió l. keverés
dilatációs hő 65
Dupré—Rankin-féle tenzió formula 143
- effektív állapot 54
— hőhatás 52
— munkavégzés 52
— térfogat 58
- egyenértékűség
— kémiai — 23
— termodinamikai — 31, 34
egyensúly 26
— fázis — 33
— feltétele 28
— fizikai — 26
— kémiai — 26, 35, 140
— mechanikai — 31
— stabilis — 38
— termikus — 32
- egyensúlyi állandó 37
elfajulás 35, 44
elválasztás 21
endoterm folyamat 69
entalpia l. hőtaralom
entrópia
— abszolút — 80, 82
— empirikus — 79
Euler tétele 165
exoterm folyamat 69
extenzív mennyiségek 23, 174
- fajhő 65
fajlagos adatok 23
fal 21
— adiabatikus — 22
— diatermikus — 22
— félig átteresztő — 22
— szilárd diatermikus — 22

- fázis 34
 feszültségi együttható 68
 — tenzor 56
 folyamat 47
 főtétel
 első — 49
 második — 122
 harmadik — 155
 fugacitás 145
 független komponensek 34
 gázállandó 88
 Gibbs-féle fázis szabály 34
 — paradoxon 89
 — termodinamikai potenciál 134
 Gibbs-Helmholtz-egyenlet 135, 141
 Hamilton elv 166
 — féle kánonikus mozgásegyenletek 166
 — függvény 165
 hasznos munka 58
 hatások (vagy hasznossági tényező) 61,
 99, 114
 Helmholtz-egyenlet (mechanikai) 166
 Helmholtz-féle egyenlet l. Gibbs-Helm-
 holtz-egyenlet
 hő 21
 — hatás 21, 49
 — kapacitás 64
 — közlés 21
 „hőhalál” 122
 hőmérséklet 32
 abszolút — 80
 empirikus — 32
 hőtartalom 67, 133
 hőtágulási együttható 68
 impulzus (mechanikai, relativisztikus) 172
 integráló osztó 75
 — tényező 75
 intenzitásparaméter 27, 174
 empirikus — 27, 30
 — skála 30
 irreverzibilis folyamat 51, 53, 55
 izobár felület 32
 izobár folyamat 64
 izochor folyamat 64
 izoterma 32
 izoterm folyamat 64
 izotermikus potenciál l. szabad energia
 Joule kísérlet 49
 Joule-Thomson kísérlet 116
 keverés 118
 kémiai affinitás 37, 140
 — potenciál 33, 45, 137
 kényszerített folyamat 47
 Kirchhoff törvénye 70
 komponens 22
 kompressziós hő 66
 komprimálási együttható 68
 koncentráció 23
 kötött energia 134
 közelhatás 22
 kritikus állapot 45
 külső mennyiségek 23
 kvázisztatikus folyamat 51
 Lagrange féle másodfajú mozgás-
 egyenletek 166
 Lagrange-függvény 165
 látens hő 65
 Le Chatelier-Braun-elv 37, 145
 Maxwell-féle relációk 136
 moláris adatok 23
 molhő 65
 nem-kompenzált hő 55
 nem-mechanikai hatás l. hőhatás
 nem-sztatikus folyamat 51
 Nernst-tétele 155
 parciális adatok 23
 — belső energia 89
 — entrópia 89
 — nyomás 88
 perpetuum mobile
 elsőfajú — 50
 másodfajú munka — 59, 63
 másodfajú hő — 97, 113
 Pfaff-féle kifejezés 50, 73
 politróp 67
 politrópikus folyamat 67
 reakció haladásának foka 37
 reakció-hő 69
 relatív térfogatváltozás 56
 reverzibilis folyamat 51
 spontán folyamat 47
 Stefan-Boltzmann törvény 92
 stöchiometriai arányszám 36
 sűrűség 23
 szabadenergia 134
 szabad hőtartalom 134
 szabadsági fok
 mechanikai — 164
 termodinamikai — 34
 távolhatás 22
 technikai munka l. hasznos munka
 termodinamikai potenciál 133
 termodinamikai szimbolizmus 172
 térfogat munka 56
 Thomson-tétel 97
 tömeghatás törvénye 144
 van der Waals-egyenlet 44