

Közönséges termodinamika

Matolcsi Tamás

2010

Tartalomjegyzék

Előszó	7
I. EGYSZERŰ ANYAGOK ÉS TESTEK	17
1. Konstitúciós függvények	17
1.1. Az alapvető termodinamikai mennyiségek	17
1.2. Egyéb termodinamikai mennyiségek	18
1.3. Megjegyzések a termodinamikai mennyiségekről	19
1.4. A termodinamikai mennyiségek közti összefüggések szabályai	19
1.5. Egyszerű anyagok	20
1.6. Megjegyzések az egyszerű anyagokról	22
1.7. Entropikuság	22
1.8. Speciális típusú entropikus anyagok	23
1.9. A Nernst-féle tulajdonság	24
1.10. Feladatok	25
2. Néhány speciális egyszerű anyag	26
2.1. Az ideális gázok	27
2.2. A van der Waals-féle anyagok	28
2.3. A Clausius-féle anyagok	30
2.4. A Berthelot-féle anyagok	31
2.5. A Kammerlingh Onnes-féle anyagok	31
2.6. Megjegyzések	32
2.7. Feladatok	33
3. Állapotváltozás-jellemzők	33
3.1. Jelölési megállapodás	33
3.2. Speciális típusú folyamatok	34
3.3. Egyéb kényszerfolyamatok	35
3.4. Hőtágulási együtthatók	35
3.5. Rugalmassági együtthatók, kompresszibilitás	36
3.6. Feszültségi együtthatók	37
3.7. Fajhők	37
3.8. Látens hők	38
3.9. Normális hőtágulás	38
3.10. Az állapotváltozás-jellemzők gyakorlati jelentősége	39
3.11. Az ideális gáz állapotváltozás-jellemzői	39
3.12. Átalakulási hő	40
3.13. Feladatok	41

4.	Állapotgörbék	42
4.1.	Általános tudnivalók	42
4.2.	Adiabaták	42
4.3.	Az ideális gáz állapotgörbéi	43
4.4.	A van der Waals-anyag állapotgörbéi	45
4.5.	Feladatok	48
5.	Kanonikus változók	48
5.1.	Alapvető összefüggések	48
5.2.	Entropikuság a kanonikus változóknban	51
5.3.	Feladatok	51
6.	Fázisok	52
6.1.	Bevezető gondolatok	52
6.2.	A fázis definíciója	53
6.3.	A van der Waals-anyag fázisai	54
6.4.	A fázisok hőmérséklet–nyomás-jellemzése	55
6.5.	A változók cserélgetése	56
6.6.	Egy hasznos formalizmus	56
6.7.	Legendre-transzformáltak	58
6.8.	Feladatok	58
7.	Fáziskapcsolatok	59
7.1.	Bevezető gondolatok	59
7.2.	Nulladrendű fáziskapcsolatok	59
7.3.	Másodrendű fáziskapcsolatok	60
7.4.	λ -átmenetek	60
7.5.	Elsőrendű fáziskapcsolatok	60
7.6.	Kritikus pontok	62
7.7.	A van der Waals-anyag fáziskapcsolatai	63
7.8.	A Clausius–Clapeyron-egyenlet	65
7.9.	Feladat	66
8.	Testek	66
8.1.	A test fogalma	66
8.2.	A teljes mennyiségek	67
8.3.	A teljes kanonikus változók	68
8.4.	Entropikuság a teljes kanonikus változóknban	69
8.5.	Egy hasznos formalizmus	70
8.6.	Feladatok	71
II. EGYSZERŰ TESTEK RENDSZERE		73
9.	Egy test dinamikájának jellemzői	73
9.1.	Folyamatok	73
9.2.	Az első főtétel	74
9.3.	A dinamikai egyenlet	74
9.4.	A munkavégzésről és az energiaszállításról	75
9.5.	Néhány szó az első főtételről	76
10.	Testek rendszere	77
10.1.	Dinamikai mennyiségek, dinamikai egyenlet	77
10.2.	Jelölési megállapodás	78
10.3.	Egyensúly	78
10.4.	A környezet mint hatás	79

10.5.	A dinamikai mennyiségek tulajdonságai	80
10.6.	Néhány szó a második főtételről	87
10.7.	Termodinamikai erők	87
10.8.	Pszudolineáris dinamikai mennyiségek	88
10.9.	Feladatok	91

III. NÉHÁNY EGYSZERŰ RENDSZER

RÉSZECESKECSERE NÉLKÜL

93

11.	Bevezetés	93
12.	Egy test adott környezetben	94
12.1.	Általános formulák	94
12.2.	Entropikus test	95
12.3.	Más változók	96
12.4.	Izochor folyamatok	97
12.5.	Izobár folyamatok	99
12.6.	Izoterm folyamatok	102
12.7.	Adiabatikus folyamatok	103
12.8.	Kényszer nélküli folyamatok	107
12.9.	Rugalmas burok	109
12.10.	Hőforrás	110
12.11.	Két környezet	111
12.12.	Összefoglaló megjegyzések	111
12.13.	Hőerőgépek	115
12.14.	Megjegyzések a második főtételről	117
12.15.	A negatív hőmérsékletről	118
12.16.	Feladatok	121
13.	Két test adott környezetben	122
13.1.	Általános formulák	122
13.2.	Entropikus testek	124
13.3.	Más változók	125
13.4.	A rendszerek sokfélesége	125
13.5.	Rögzített egyedi térfogatok	126
13.6.	Rögzített együttes térfogat	131
13.7.	Rögzített együttes térfogat és együttes hőszigetelés	133
13.8.	Együttes hőszigetelés	134
13.9.	Állandó hőmérséklet	135
13.10.	Kényszer nélküli folyamatok	136
13.11.	Összefoglaló megjegyzések	137
13.12.	Ismét a második főtételről	139
13.13.	Feladatok	142

IV. NÉHÁNY EGYSZERŰ RENDSZER

RÉSZECESKESERÉVEL

143

14.	Diffúziós folyamatok és fázisátalakulások	143
15.	Diffúzió egy test és adott környezet között	144
15.1.	Általános formulák	144
15.2.	Állandó hőmérséklet	144
15.3.	Feladatok	145
16.	Diffúzió két test között adott környezetben	146

16.1.	Általános formulák	146
16.2.	Állandó hőmérséklet és rögzített együttes térfogat	146
16.3.	Rögzített egyedi térfogatok és együttes hőszigetelés	147
16.4.	Feladatok	149
17.	Elsőrendű fázisátalakulások	150
17.1.	Általános formulák	150
17.2.	Izobár fázisátalakulás adott környezetben	150
17.3.	Izoterm fázisátalakulás adott környezetben	151
17.4.	Túlhűtés, túlhevítés	154
Táblázatok		157
Függelék		161

Előszó

1. Tagadhatatlan tény, hogy az elméleti fizikának egy ága annál megbízhatóbb, minél pontosabban tudja matematikai formába önteni mondanivalóját. A matematizálás lényege az, hogy a matematika nyelvén fogalmazzunk, matematikailag szabatos fogalmakat használjunk, küszöböljük ki a *hallgatólagos megállapodásokat*. A hallgatólagos megállapodás természetesnek vett, „magától értetődő”, mindenki számára „nyilvánvaló”, pontosan körül nem határolt fogalmat, tulajdonságot, tényt jelent. Általában ezek az elmélet zavarainak, a félreértéseknek a forrásai. Ugyanis egyrészt különféle vonatkozásokban különféleképpen értelmezik a nyilvánvaló tulajdonságokat, másrészt előfordulhat, hogy a természetesnek vett tulajdonságok ellentmondanak egymásnak¹. Persze nem minden hallgatólagos megállapodás félrevezető, de csak abban az elméletben bízhatunk meg, amelyben nincsenek ilyenek.

A klasszikus mechanika, a kvantummechanika, a klasszikus elektromágnesség matematikailag fejlett ágai a fizikának és többnyire jól működnek, noha ezek az elméletek sem mentesek hallgatólagos megállapodásokról. Mindezekkel éles ellentétben áll a termodinamika, amelyre éppen a hallgatólagos megállapodások kusza és sokszor ellentmondásos rendszere a jellemző, amint azt a következők jól mutatják.

2. A szokásos termodinamikában az egyensúly alapvető fogalom, sokszor hangsúlyozzák is, hogy minden egyéb termodinamikai fogalomnak – például hőmérsékletnek – csak egyensúlyban van értelme. Az egyensúly „magától értetődő” fogalom, „mindenki tudja, mi az”. Ha egy kicsit is odafigyelünk azonban, hamar észrevehetjük, hogy különféle értelemben használják ugyanazt a szót. Szerepel egy test egyensúlya, meg az is, hogy két test egyensúlyban van egymással. Persze ez annyira megszokott, hogy az olvasó talán észre sem veszi, mi itt a baj. Cseréljük ki a test és egyensúly szót másra, és mindjárt kiviláglik, hogy valami nincs rendjén: egy ember betegsége, két ember betegségben van egymással.

Az egyensúly hallgatólagosan elfogadott tulajdonságai közé tartozik, hogy időben állandó, változatlan. Továbbá néhány egyszerű, hétköznapi megfigyelés alapján az egyensúlyok alapvető tulajdonságait a termodinamika nulladik főtételeként fogalmazzák meg: *minden kölcsönhatáshoz tartozik egy intenzív állapotjelző, amelynek számszerű egyenlősége a kölcsönhatásban álló rendszerek egyensúlyának*

¹Hallgatólagos megállapodás volt a régebbi matematikában a halmaz fogalma, ezen belül az „összes halmazok halmaza”, meg az a két természetes tény, hogy 1. két halmazban akkor van ugyanannyi elem, ha az egyik halmaz elemei kölcsönösen egyértelműen megfeleltethetők a másik halmaz elemeinek, 2. egy halmaz valódi részhalmazában kevesebb elem van, mint a halmazban. Ma már halmazelmélet pontos logikai felépítése birtokában jól tudjuk, hogy az összes halmazok halmaza nem létezik, és az említett két tény egyszerre nem állhat fenn: vagy az egyiket fogadjuk el, vagy a másikat (szokásosan az 1. tulajdonságot építjük be a halmazelméletbe).

szükséges és elégséges feltétele. Ebből azt következtetik, hogy – mivel a mondottak igazak a test bármely két részére is – *egy test egyensúlyának szükséges és elégséges feltétele az intenzív mennyiségek homogén eloszlása* (vagyis azonos értéke a test minden pontjában). Ez azonban **nem igaz**, amint azt a következő példák mutatják.

Egyszerű tény, hogy itt a Földön egy edénybe zárt nyugvó gáz (folyadék) nyomása nem homogén: lenn nagyobb, mint fenn (a hidrosztatikus nyomás miatt). Az egyensúlyi homogén eloszlás tehát kívülről eredő térfogati (azaz sűrűséggel arányos) erőhatás jelenlétében általában nem igaz.

Egy elektromosan azonosan töltött részecskékből álló, gömb alakú nyugvó edénybe zárt gáz egyensúlyában a nyomás nem homogén eloszlású: a középponttól kifelé haladva növekszik, amint azt egyszerű elektrosztatikai és mechanikai számításokkal ellenőrizni lehet. Az egyensúlyi homogén eloszlás tehát belső térfogati erőhatás jelenlétében sem feltétlenül igaz.

Vegyünk egy felfújott gumilabdát, amely nyugszik a levegőben, és tekintsünk el a gravitációs hatástól. Itt három test van egyensúlyban: a labdában levő levegő, a gumiburok és a kinti levegő, ezek nyomása azonban mind más. A benti levegő nyomása nagyobb, mint a kintié. Ez azért lehetséges, mert a gumi nyomása nem homogén eloszlású: a benti felületén nagyobb, mint a kinti felületén. A gumiburokra sem külső sem belső térfogati erő nem hat. Az egyensúlyi homogén eloszlás tehát külső és belső térfogati erőhatás híján sem szükségképpen igaz. Ez egyébként a szilárd (rugalmas) testek esetén mindennapos: bennük a nyomás (feszültség) egyensúly esetén sem homogén.

Az előbbi példákban mindig kimondtuk, hogy a szóban forgó test nyugszik (értelemszerűen a Földhöz képest, amelyet tehetetlenségi rendszernek tekintettünk). Nem nehéz látni, hogy az egyensúly relatív, azaz vonatkoztatási rendszertől függő fogalom: nem mindegy, hogy a test mihez képest van nyugalomban. Nyugodjék egy semleges gázt tartalmazó edény egy forgó lemezjátékos korongján vagy körhintán, és tekintsünk el a gravitációs hatástól. A nyomás ismét nem lesz homogén eloszlású egyensúlyban: a forgás tengelyétől távolabbi részen nagyobb, mint a közelebbi részen. A homogén eloszlás tehát nem-tehetetlenségi rendszerhez viszonyított egyensúlyban sem mindenképpen igaz.

Végül jegyezzük meg, hogy az egyensúly szükséges és elégséges feltételül kimondott homogenitási tétel szerint egy test, amelynek a hőmérséklete és a nyomása minden pillanatban homogén eloszlású (vagy két kölcsönható test, amelyek hőmérséklete és nyomása minden pillanatban megegyezik), de változik az időben, egyensúlyban volna, amit viszont kizár az egyensúlyról alkotott másik hallgatolagos megállapodás: az egyensúlyban semmiféle változás nincs.

3. Egyszerű példák mutatják tehát, hogy a termodinamika nulladik főtétele általában nem teljesül. Ennek alapján megrendülhet a bizalmunk: vajon mennyire igaz az első és a második főtétel? Tovább növekszik a bizalmatlanságunk, amikor észrevesszük, hogy ezek megfogalmazásához szükség van állapotváltozásokra azaz nem-egyensúlyokra, noha a szokásos termodinamika csak az egyensúlyokat ismeri el értelmesnek. E nehézség áthidalására bevezetik a *kvázisztatikus folyamat* fogalmát; ez olyan folyamat, amelyben a test (rendszer) mindig egyensúlyban van: a kvázisztatikus folyamat egyensúlyok egymásutánja. Hiába említik meg, hogy természetesen a valóságban ilyen folyamat nincs, ez csak ideális határeset, amelyet azonban annál jobban megközelítünk, minél lassúbb a változás, kételyeink támadnak, vajon helyes-e ez az idealizáció. Tekintsünk ugyanis ennek a mechanikai

megfelelőjét: egy test egyensúlyban van, ha a helyzete nem változik, a sebessége nulla (például áll egy vízszintes síkon). Vigyük el a testet egy egyensúlyából egy másikba úgy, hogy menet közben mindig közelítőleg egyensúlyban legyen, azaz nagyon lassan. Ezt megtehetjük bármilyen lassan, de a kvázisztatikus határesetben – amikor mindig nulla a sebessége – nincs valóságos változás. Vajon nem fából vaskarika-e a kvázisztatikus folyamat?

Az első főtétel, majd látjuk, lényegében – megfelelő ”retusálással” – a szokásos formában helytálló. Azonban a második főtétel sokféle és nehezen megfogható alakja, a vele kapcsolatos félreértések megerősítik a gyanúinkat, hogy az elmélet itt is a hallgatolagos megállapodásoknak az áldozata. Érdemes idézni a második főtétel néhány formáját.

Az eredeti, régebbi megfogalmazások:

Kelvin–Planck-féle:

*Nem lehet olyan periodikusan működő gépet alkotni, amelynek egyetlen hatása az, hogy felemel egy terhet, miközben lehűt egy hőtartályt.*²

*Nincs olyan periodikusan működő gép (nem létezik olyan körfolyamat), amely pusztán hőfelvétellel, a felvett hővel egyenértékű munkát végezne.*³

Nincs olyan folyamat, amelynek egyetlen eredménye az, hogy hő teljes egészében munkává alakult.^{4 5}

Clausius-féle:

A hő önként sohasem áramlik a hidegebb helyről a melegebb felé.

Nincs olyan folyamat, amelynek egyetlen eredménye az, hogy hő jutott át egy hidegebb testről egy melegebbre.

Olykor „bebizonyítják”, hogy a fenti állítások egyenértékűek egymással; a 13.12. pontban rávilágítunk az ilyen „bizonyítás” hibájára, és a 12.14. pontban megmutatjuk, egyáltalán nem egyenértékű az a két kijelentés, hogy a hő sohasem alakítható tökéletesen munkává, és hogy a hő a melegebb hely felől áramlik a hidegebb felé.

Egyes újabb megfogalmazások a nulladik főtételen alapszanak, amely, láttuk, nem feltétlenül igaz:

*Szigetelt rendszerben az inhomogenitások által létrehozott makroszkopikus folyamatok (spontán folyamatok) mindig csökkentik a rendszerben levő inhomogenitásokat. Hatásukra a rendszer egyensúlyi állapothoz közeledik. Ez a kiegyenlítődésre való törekvés a termodinamika második főtétele.*⁶

*A termodinamikai folyamatok irányát megszabó törvény: a jellemző intenzív mennyiségekben fennálló inhomogenitások kiegyenlítődésre törekednek, aminek kapcsán az extenzív mennyiségek olyan irányba áramlanak, amerre a homogenizálódást elősegítik.*⁷

Carnot megfogalmazására alapozva, amely szerint

²D.Haar–H.Wergeland: *Elements of Thermodynamics*, Addison–Wesley,1960

³A.B.Pillard:*Elements of Classical Thermodynamics*, Cambridge Univ. 1966

⁴C.J.Adkins: *Equilibrium Thermodynamics*, Cambridge University Press, 1983, 3rd edition

⁵A.B.Pillard:*Elements of Classical Thermodynamics*, Cambridge Univ. 1966

⁶A. Harmatha: *Termodinamika műszakiaknak*, Műszaki Kiadó, Budapest, 1982, 61. old.

⁷I.Fényes: *Termostatika és termodinamika*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1968, 203. old.

1. Minden termodinamikai rendszernek van egy (entrópiának nevezett) S állapotfüggvénye, és ezzel infinitezimális kvázisztatikus állapotváltozás esetén a rendszer által felvett hőre $\delta Q \leq TdS$ teljesül, ahol egyenlőség csak reverzibilis folyamatokra áll fenn.

2. Zárt rendszerek entrópiája sohasem csökkenhet,⁸:

a második főtételt mostanában leggyakrabban az entrópia segítségével mondják ki:

Szigetelt rendszerben a stabil egyensúly elérésével az entrópiának maximuma van.

*Szigetelt rendszerben lejátszódó spontán folyamatok mindig csak olyan irányúak lehetnek, amelyek hatására a rendszer entrópiája nő.*⁹

*Zárt rendszer entrópiája egyensúlyi állapotban maximális.*¹⁰

Többnyire egyenértékűnek tekintik az egyensúlyi állapotra vonatkozó entrópia-maximumot és az entrópia növekedését nem-egyensúlyi folyamatokban. Érdemes megemlíteni, hogy Fényes Imre¹¹ mutatta ki igen világosan, hogy ez nem igaz, ami nagyon jól látszik majd a mi tárgyalásunkból is (lásd 12.12.1. és 13.11.1.).

Az idézett megfogalmazások hiányosságait is azonnal látjuk. A *szigetelt* vagy *zárt rendszer*, a *spontán folyamat*, a *folyamat iránya*: ez mind **hallgatólagos megállapodás**, a második főtételnek ezekre hivatkozó formái teljesen **megfoghatatlanok**. Továbbá az egyensúlyi entrópia maximumának csak úgy van értelme, hogy nem-egyensúlyok entrópiájával hasonlítjuk össze, amik viszont az adott tárgyalásban értelmetlenek. Még inkább az elméleten kívüli objektumokra utal az entrópiánövekedés törvénye. Itt érdemes megemlíteni egy könyvet¹², amely az entrópiamaximum említett hiányosságát formailag kiküszöböli azáltal, hogy bevezeti a „belső kényszerekkel” megvalósult egyensúlyokat, és az entrópiamaximumot a kényszermentes állapotra követeli meg. Ugyanakkor viszont magától értetődőnek veszi, hogy a belső kényszerek feloldása olyan folyamatot indít el, amelyben az entrópia nő.

Végül – de nem utolsósorban – megjegyezzük, a második főtétel ilyen megfogalmazásai természetellenesen féloldalasak: csak zárt (szigetelt) rendszerre vonatkoznak; elvárnánk például – tapasztalataink is erre utalnak –, hogy nem zárt rendszerekre is tudjunk mondani valamit a folyamatok irányáról.

4. A második főtételt – mindegy miként fogalmazzák meg – az irreverzibilitás törvényének tekintik. Érdemes erről is idéznünk szokásos fizikakönyvekből.

Reverzibilis folyamatoknál az állapotváltozók változásának az iránya nincsen meghatározva, tehát a folyamat megfordítható, minden irányban egyformán végbemehet.

Az irreverzibilis vagy meg nem fordítható folyamatok esetében az állapotváltozók változása korlátozott, a folyamat spontán csak az egyik irányban mehet végbe.

Ha egy termodinamikai rendszer állapota oly módon változik meg, hogy található egy olyan folyamat, amely a közbülső állapotoknak ugyanazon a sorozatán fut

⁸K. Denbigh: *The Principles of Chemical Equilibrium*, Cambridge Univ. Press, 1966, 36-38. old.

⁹A. Harmatha: *Termodinamika műszakiaknak*, Műszaki Kiadó, Budapest, 1982, 69-72. old.

¹⁰I.Fényes: *Termodinamika és termodinamika*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1968, 122. old.

¹¹Fényes Imre: *Termodinamika és termodinamika*, Tankönyvkiadó, 1968

¹²H.B.Callen: *Thermodynamics*, Wiley and Sons, NY. 1985, 39. old.

le, de időben ellentétes irányban, akkor a folyamat reverzibilis, egyébként irreverzibilis.

Ezek a kijelentések (állítások vagy meghatározások?) is **megfoghatatlanok**, semmitmondók: nincs körülhatárolva a lehetséges folyamatok, ezen belül a spontán folyamatok összessége, a folyamatok időbeli lefutása, mit jelent az, hogy egy folyamat valamely irányban végbemehet, stb.

A reverzibilitást gyakran az időtükrözésre való invarianciával azonosítják, és megállapítják, hogy „egy tisztán mechanikai folyamat mindig reverzibilis”, minthogy a Newton-egyenlet invariáns az időtükrözésre. Ezzel kapcsolatban két megjegyzést kell tennünk.

Az első az időtükrözés és a fenti „reverzibilitás-definíció” kapcsolatára vonatkozik. Az időtükrözött mechanikai folyamatban „mindenki látja, hogy a folyamat ugyanazon az állapotokon fut végig ellentétes irányban”. Nézzük például a Föld keringését a Nap körül. Látjuk (lelki szemünkkel) az ellipszispályát, amint halad rajta a Föld. Tükrözzük ezt a mozgást az időben: a Föld ellentétes irányban megy ugyanazon az ellipszispályán. Csakhogy egy mechanikai állapot nem egyszerűen a helyzet, hanem a helyzet és az impulzus együttese: a folyamat a fázistérben halad. Ha a tükrözött folyamat helyzete egy pillanatban megegyezik valamely eredeti helyzettel, akkor a tükrözött folyamat impulzusa nem egyezik meg a megfelelő eredeti impulzussal, hanem azzal ellentétes. A tükrözött folyamat nem ugyanazon az állapotokon fut végig ellentétes irányban. Az időtükrözésre való invariancia nem fejezi ki az elképzelt reverzibilitás-fogalmat.

A második arra vonatkozik, hogy kétséges, van-e egymáshoz köze egyáltalán az időtükrözésnek és a reverzibilitásnak. A reverzibilitásról még csak elképzeléseink vannak, még nem tudjuk, pontosan mi az, de úgy érezzük, nem lehet megfigyelőtől függő fogalom. Az időtükrözésre pontos definíciónk van, és azt is tudjuk, hogy megfigyelőtől függő fogalom. Anélkül, hogy ezt pontosan kifejténénk, az előző példával szemléltetjük. Ha *A* nyugszik a Naphoz képest, azt látja, hogy a Föld ellipszispályán halad; tükrözve ezt a mozgást azt látja, hogy a Föld ugyanazon a pályán halad ellentétes irányban. Ha *B* a Naphoz képest állandó sebességgel mozog, azt látja, hogy a Föld egy – mondjuk „jobbmenetes” – spirális pályán halad előre; tükrözve ezt a mozgást azt látja, hogy a Föld egy „balmenetes” spirálison halad előre.

5. Vannak pontosan megfogalmazott második főtételek is különféle axiomatikus kereteken belül. Ahány különböző axiomatikus megfogalmazás, annyi különféle második főtételek¹³.

A fő baj valójában nem a sokféleséggel van, hanem azzal, hogy bár igen absztrakt formában vannak megfogalmazva, az ilyen második főtételek csak meglehetősen szűk körű folyamatokra érvényesek; például többnyire csak körfolyamatokra, és nem vonatkoznak diffúzióra, fázisátalakulásokra, kémiai reakciókra, elektromágneses jelenségekre stb.

Ezek az axiomatikus megfogalmazások – noha jelentősen hozzájárultak a termodinamika fejlődéséhez – nem adnak jól működő elméletet a természet jelenségeinek leírására.

6. A fizika jól működő ágaiban – klasszikus mechanikában, elektromágnességben, kvantummechanikában – az alapvető fogalom a **folyamat**, amely differenciálegyenletek – a Newton-egyenlet, a Maxwell-egyenletek, a Schrödinger-egyenlet – megoldásaként

¹³*New Perspectives in Thermodynamics*, ed. J. Serrin, Springer, 1986

van értelmezve. Az egyensúlyok speciális, „időben változatlan” folyamatok. A folyamatok, speciálisan az egyensúlyok, jól meghatározott matematikai objektumok.

A termodinamikában is felbukkannak valóságos, időben változó folyamatok az „egyensúly közelében”; ezeket az úgynevezett klasszikus nem-egyensúlyi termodinamika tárgyalja. Minthogy a nem-egyensúlyok nem értelmesek a termodinamikában a szokásos felfogás szerint, jól mutatja ennek az elméletnek a hiányosságait a következő kérdés: mik azok a nem értelmes objektumok, amelyek közel vannak az értelmeshez és milyen értelemben vannak közel?

A termodinamika akkor nő fel a fizika többi ágához, ha úgy fogalmazzuk meg, hogy alapvető fogalma a folyamat, amelyet valamely differenciálegyenlet határoz meg. Ehhez először is túl kell lépnünk azon a beidegződésen, hogy a mennyiségeknek – például a hőmérsékletnek – csak egyensúlyban van értelme. A fizika majd minden mennyiségének mérési utasítása lassú változásra azaz „közel egyensúlyra” vonatkozik. Gondoljunk például az elektromos mező mérésére: meg kell határoznunk egy próbatöltésre ható erőt. Ilyen módon bizony ki nem mérjük az elektromos mezőt egy fénysugárban, de ez nem tart vissza minket attól, hogy a fénysugárban az elektromos mezőt értelmes létező mennyiségnek tartsuk. Hasonlóképpen elfogadhatjuk, hogy a hőmérséklet létező mennyiség nem-egyensúlyi folyamatokban is.

7. Világosan kell látnunk, hogy bizonyos jelenségek leírására szolgáló elmélet matematikai modellek megalkotását jelenti. A modellekhez tapasztalati tények és absztrakciók útján juthatunk el. Először is kiragadjuk a világ jelenségeinek egy bizonyos körét, megpróbáljuk megérteni a történéseket, mi jellemzi őket, hogyan jönnek létre. A modellalkotásnak ebben a szakaszában körüljárjuk tapasztalatainkat, igyekezünk szavakba önteni őket, egyelőre nem törődve azaz, adható-e majd pontos értelme annak, amit mondunk. Amikor már elég sok mindent megfogalmaztunk és tudni vélünk ezen a szinten, nekiállunk a matematikai modell megalkotásának. Ennek kapcsán derül ki, hogy mely képzetek formalizálhatók pontosan, és melyek nem. A termodinamika idézett főtételei ilyen „körülbeszélős” szövegeknek tekinthetők.

Igen fontos jól az eszünkbe vésni a következőket.

1. Egy elmélet modelljeinek matematikai szempontból kifogástalannak kell lennie.
2. A modell nem a valóság, hanem annak ”égi mása”: valamit valahogy tükröz a valóságból.
3. A modell nem ad választ arra, mit és hogyan tükröz; ez kívül esik a modell keretein.
4. A modellben következtetéseket vonhatunk le; ezekhez csak a modell fogalmait és a matematika szigorú szabályait alkalmazhatjuk. Nem szabad a modellen kívül eső semmiféle még matematikai objektumot sem felhasználni.
5. A modellbeli következtetéseket összevethetjük a tapasztalattal; hogy ez miként történik, szintén kívül esik a modell keretein.
6. Ha a modell következtetései és a tapasztalat lényegesen eltér, vagy olyan jelenségeket találunk, amelyekről a modell nem is tud számot adni, akkor ezen tapasztalatok birtokában új modellt alkotunk.

Legjobban ezt a legegyszerűbb esettel, a mechanikával szemléltethetjük, amelyben már megfelelően kialakultak a matematikai modellek, de bizony hosszú út vezetett el idáig Arisztotelésztől Galilein, Descartes-on és többeken át New-

tonig, Eulerig és tovább.

Így foglalhatjuk össze: tapasztaljuk a minket körülvevő tárgyak, "testek" tömegét, mozgását, érzetünk van az erőhatásról (mennyire kell erőlködünk, hogy egy súlyzót felemeljünk). Észrevesszük, hogy egy eldobott kavics pályája nem lényegesen függ attól, milyen alakú a kavics. Ezért megalkotjuk a pontszerű test, másképpen szólva az anyagi pont absztrakcióját. Megalkotjuk a sebesség, a gyorsulás fogalmát, és ezeket már megfelelő matematikai formában fogalmazzuk meg. Ezután szintén szabatos matematikai kifejezést adunk az erőnek, és végül az anyagi pont folyamatait (mozgásait) a Newton-egyenlettel, mint pontosan meghatározott közönséges differenciálegyenlettel írjuk le.

Tapasztalunk olyan jelenségeket, amelyekről a pontmodell nem tud mondani semmit, mert azok éppen a testek kiterjedésével kapcsolatosak. A diszkosz pörög a levegőben, és ez lényegesen befolyásolja a röppályáját. Évezredek tapasztalat a pörgettyű is, amelynek forgásáról a pontmodell nem tud számot adni. Lényeges lehet tehát egy test alakja, viszont az említett esetekben úgy találjuk, hogy a test a mozgása során ez nem változik. Nosza, megalkotjuk a merev test modelljét, szabatos matematikai kifejezést adunk a forgatónyomatéknak, és a a merev test folyamatait a Newton-egyenlettel és az Euler-egyenlettel, mint pontosan meghatározott közönséges differenciálegyenletekkel írjuk le.

Tapasztalunk olyan jelenségeket, amelyekről a merevtest-modell nem tud mondani semmit, mert azok éppen a testek alakváltozásával kapcsolatosak. Ezért jutunk el aztán a deformálható testek, kontinuumok különféle modelljeihez, amelyek a testek folyamatait pontosan meghatározott parciális differenciálegyenletekkel írjuk le.

A most áttekintett három modell-típus az adott sorrendben matematikailag egyre bonyolultabb. Nem érdemes a bonyolultabb modellt használni, ha az egyszerűbb is célravezető. A kontinuum-modell "magaslatáról" visszatekintve láthatjuk milyen jól is tesszük, amikor bizonyos esetekben az egyszerűbb modellhez folyamadunk, mert az is célravezető.

Újból hangsúlyozzuk: mindezek modellek, hiszen egyetlen test sem pontszerű, nem is merev (a pörgő diszkosz épp a pörgése folytán egy kicsit meglapul, és persze, ha elég erősen a falhoz vágjuk, akkor nem lesz sportszer többé), de nem is kontinuum (azaz nem folytonos anyageloszlású, mert tudvalevően különálló molekulákból tevődik össze).

Ha egy testet anyagi pontként, merev testként vagy kontinuumként modellezünk, azzal nem állítjuk, hogy az a test pontszerű, merev vagy folytonos anyageloszlású: a modell és a valóság különbözik. Az is egyszerű tény, hogy a modell maga nem ad számot arról, milyen körülmények között alkalmazható a valóság egy részének jó tükröképeként.

8. A fent vázolt mechanikai modellek kapcsán mutathatunk rá arra – legalább is az egyszerű esetekben –, mely alapokon nyugszik egy elmélet modelljeinek a felépítése.

Első: megadni a test önnön tulajdonságait és folyamatait jellemző mennyiségeket.

- Anyagi pontnál ez a tömeg, a helyzet és sebesség;
- merev testnél a tömegeloszlás¹⁴, amely állandó (hogy jól értsük: a merev testnek nincs „belső élete”; tömegeloszlása, egyszerű szóval élve a pontjainak egymáshoz viszonyított helyzete, nem változik), a tömegközéppont helyzete és

¹⁴A tömegeloszlás azt mondja meg, a test mely részében mekkora tömeg van; folytonos eloszlás esetén ezt a sűrűséggel adjuk meg

sebessége, valamint a szögsebesség (amelyekből származtatható a merev test bármely pontjának a sebessége is);

- a meglehetősen bonyolult kontinuumokról csak annyit, hogy ennek is egyik jellemzője a tömegeloszlás, amely viszont már nem állandó; megjelenik a test „belső élete”: pontjainak egymáshoz való elmozdulása; általában itt a jellemző mennyiségek pontról pontra változnak.

Második: megadni a testet érő hatásokat, testek közötti és a testen belüli kölcsönhatásokat jellemző mennyiségeket.

- Anyagi pontnál ez az erő mint a helyzet és a sebesség függvénye;
- merev testnél ez az erőeloszlás mint a test pontjainak és sebességeinek a függvénye.
- kontinuumoknál többek között a belső életével kapcsolatos ilyen mennyiség a nyomás, általánosabban a feszültség.

Harmadik: az előbb megadott mennyiségek segítségével felírni azokat az egyenleteket, amelyek meghatározzák a folyamatokat.

9. A fentiek fényében állunk hozzá a hőjelenségekkel kapcsolatos modellek készítéshez.

A mechanikában eljutottunk a kontinuumokhoz, és aztán onnan néztünk vissza az előző lépésekre, azok miatt, mikor jók. Most eleve ”magasról” nézünk le, hogy megértsük, mit csinálunk. Egyszerű tapasztalatunk, hogy a forró leves a tányér szélén hamarabb hűl le, mint a közepén, vagyis a hőmérséklet a test különböző pontjaiban más és más; a testeknek a hőjelenségekkel kapcsolatban is van belső élete. Ha tehát nagyon pontosak akarunk lenni, akkor valamiféle kontinuum-modellt kellene felállítanunk. Ez azonban nyilvánvalóan igen bonyolult lenne.

Úgy járunk el, mint a mechanikában: amikor a test alakváltozása lényegtelen, merevtest-modellt alkalmazunk. Olyan folyamatokat akarunk csak leírni egyelőre, amelyekben lényegtelen, hogy a hőmérséklet – és egyéb mennyiségek – értéke különböző a test különböző pontjaiban, más szóval a testeket **homogénnek tekintjük**: testet jellemző bármely mennyiség ugyanazt az értéket mutatja a test minden pontjában. Az ilyen modellek elméletét **közönséges termodinamikának** hívjuk, mert a folyamatokat közönséges differenciálegyenletek fogják leírni.

Láttuk, az egyensúlyt a szokásos termodinamikában a mennyiségek homogén eloszlásával azonosítják (helytelenül), és az ottani kvázisztatikus folyamat olyan, hogy a test minden pillanatban egyensúlyban van. Mondjunk most egyensúly helyett homogén eloszlást, és máris értelmet nyer a kvázisztatikus folyamat: olyan nemegyensúlyi folyamat, amelyben minden mennyiség minden pillanatban homogén eloszlású. A kvázisztatikus jelző „kompromittálódása” miatt használjuk inkább a homogén folyamat elnevezést. Homogén folyamatokban a test tulajdonságai csak az időben változnak, a térben nem.

A közönséges termodinamika tehát arra a feltételezésre épül, hogy a mennyiségek homogén eloszlásúak a folyamatok során. Láttuk, hogy ez még egyensúly esetén sem feltétlenül teljesül, ami azonban nem jelenti azt, hogy az elmélet értéktelen vagy hiábavaló. Mindössze azt kell jól látnunk, hogy csak bizonyos esetekben alkalmazható, mint minden elmélet.

Természetesen itt sem tartozik az elmélet modelljeihez annak a kérdésnek a megválaszolása, hogy mikor ad jó leírást, azaz milyen körülmények között kapunk jó eredményeket azzal a feltevéssel, hogy a testek homogének; ugyanúgy,

mint ahogy a merevtest-modell vagy a tömegpont-modell keretein is kívül esik az, hogy mikor tekinthető egy test merevnek, illetve pontszerűnek.

Az előzőekben ismertetett utat követjük: az egyes témákat először körüljárjuk, megbeszéljük a fizikai tartalmukat, s azután térünk rá a pontos matematikai definíciókra és állításokra.

A közönséges termodinamikában is hasonló alapokon nyugszik a modellalkotás, mint a mechanikában.

Első: megadni a test önnön tulajdonságait és folyamatait jellemző mennyiségeket.

Második: megadni a testet érő hatásokat, testek közötti kölcsönhatásokat jellemző mennyiségeket.

Harmadik: az előbb megadott mennyiségek segítségével felírni azokat az egyenleteket, amelyek meghatározzák a folyamatokat.

10. Minthogy célunk a hőjelenségek leírására szolgáló matematikai modellek alkotása, bizonyos matematikai eszközök ismerete és a pontos matematikai fogalmazás elengedhetetlen. A Függelékben foglaljuk össze az ilyen irányú tudnivalókat.

I. EGYSZERŰ ANYAGOK ÉS TESTEK

A közönséges termodinamika felépítésében, az Előszóban mondottak alapján, az első lépésünk a **testek önnön tulajdonságait és folyamatait jellemző mennyiségek megadása** kell legyen. A pontmechanikában és a merevtest-mechanikában lényegtelen a testek anyagi minősége: mindegy, alumíniumból vagy vasból van-e az a test, amelyet merevnek modellezünk. Természetesen épp az ellenkezője igaz a kontinuum-mechanikában: ugyanolyan külső behatásra lényegesen más alakváltozást szenved egy alumínium golyó, mint egy vas golyó, nem is beszélve egy vízgömbről.

A közönséges termodinamikában lényeges szerepet kap a testeknek ha nem is az alak-, de a térfogatváltozása, ami nyilvánvalóan anyagfüggő. Ugyancsak anyagfüggő a testek hőmérsékletváltozása: egy forró alumínium golyó a levegőben hamarabb hűl le, mint egy ugyanakkora és ugyanolyan hőmérsékletű vas golyó.

Válasszuk szét pontosan az **anyag** és a **test** fogalmát. Anyag az alumínium, a vas, a víz; test egy alumínium golyó, egy vas golyó, egy vízgömb. Egy test mérete lehet kicsi vagy nagy, egy anyagnak nincs mérete.

A testeknek a termodinamika szempontjából az önnön tulajdonságait az anyagi tulajdonságok leírásával kell kezdenünk.

1. Konstitúciós függvények

1.1. Az alapvető termodinamikai mennyiségek

Vizsgáljuk a testeket csak termomechanikai kölcsönhatások szempontjából, azaz zárjuk ki az elektromágneses jelenségeket, a radioaktivitást stb!

Megismételjük, hogy **homogén testeket** tekintünk. Alapvető tapasztalatunk, hogy egy testnek van

- térfogata,
- hőmérséklete,
- nyomása.

Ezen túl, nem szembeötlő tapasztalatunk, de az energiamegmaradásról szóló megfigyeléseink szerint azt is állíthatjuk, hogy a testeknek van

- belső energiája,

sőt szemléletes képet is alkothatunk róla: tudjuk, hogy a test részecskékből (atomokból, molekulákból) áll, amelyek egymással kölcsönhatnak és „izegnek-mozognak”; a belső energia a kölcsönhatási energiából és a mozgási energiából tevődik össze.

Ha egy – ne feledjük: homogén – testet megfeleztünk (részecskéinek a egy-egy fele egy-egy új testet alkot), akkor a keletkező két új testnek a térfogata az eredetinek a fele lesz, és „nagyjából” ez igaz az energiára is. Az idézőjel arra utal, hogy a részecskék kölcsönhatási energiája nem felezhető meg; ezt figyelmen kívül hagyva mégis úgy tekintjük, hogy a belső energia is megfeleződik a test megfelelésekor. Ugyanakkor a két fél test hőmérséklete és nyomása marad az eredeti. A megfelelés helyett bizonyos arányban való szétosztása esetén értelemszerűen a térfogat és a belső energia az adott arányban oszlik el az új testek között, a hőmérséklet és a nyomás változatlan marad.

A test szétosztása azt jelenti, hogy bizonyos számú részecskéjét elkülönítjük a többitől. Azt látjuk tehát, hogy a test

- térfogata és belső energiája arányos a részecskeszámával; az ilyen mennyiségeket **extenzíveknek** hívjuk,
- hőmérséklete és nyomása független a részecskeszámától; az ilyen mennyiségeket **intenzíveknek** hívjuk.

A szétosztással keletkezett új testek anyaga ugyanaz, mint az eredetié. A mondottak alapján egyszerű tény, hogy az **anyagot** térfogat és belső energia szempontjából az egy részecskére jutó, úgynevezett **fajlagos** értékekkel tudjuk jellemezni.

Tapasztalataink szerint egy testet darabokra osztani csak bizonyos energia befektetésével tudunk, amely a test részecskéi között működő kohéziós (összetartozási) erő legyőzéséhez kell. Nyilvánvaló ez, ha egy vasdarab szétvágására gondolunk, de még akkor is, ha egy vízcseppet akarunk kiszakítani egy pohár vízből. Egy vasdarab különválasztásához több energia kell, mint egy ugyanakkora (ugyanannyi részecskeszámú) vízcseppéhez. Egy részecske különválasztásához szükséges energia, szaknyelven

- a kémiai potenciál

szintén fontos anyagi jellemző¹. A kémiai potenciál lényegében korrigálja azt a „hibát”, hogy a belső energiát extenzívnek tekintjük.

Ezzel a tapasztalatok szerint meg is találtuk egy azonos, elektromosan semleges, nem radioaktív stb. részecskékből álló homogén anyag alapvető termodinamikai jellemzőit, amelyek tehát

- a v **fajlagos térfogat** [m^3],
- a T **hőmérséklet** [K],
- a p **nyomás** [Pa],
- az e **fajlagos belső energia** [J],
- a μ **kémiai potenciál** [J].

A fajlagos belső energia, a fajlagos térfogat és a hőmérséklet mindig pozitív értékűek.

1.2. Egyéb termodinamikai mennyiségek

A felsorolt termodinamikai mennyiségekkel bevezethetünk egyéb mennyiségeket, amelyek bizonyos alkalmazásokban jutnak szerephez. A legfontosabbak az

- $s := \frac{e + pv - \mu}{T}$ az anyag **fajlagos entrópiája**,
- $f := e - Ts = \mu - pv$ az anyag **fajlagos szabad energiája**,

¹A neve arra utal, hogy alapvető szerepet kémiai reakciókban játszik, amelyekben különböző anyagú testekből válnak le darabok és egyesülnek egy új anyagú testté; ugyancsak szerepet kap diffúziós folyamatokban és fázisátalakulásokban is.

- $h := e + pv = \mu + Ts$ az anyag **fajlagos entalpiája**, továbbá találkozhatunk termodinamika-könyvekben
- a $Ts = e - f$ fajlagos kötött energiával,
- a $-pv = e - h$ fajlagos térfogati energiával,

de valójában nincs ezekre szükségünk; megjegyezzük, a kémiai potenciált a $\mu = h - Ts$ egyenlőség miatt szabad entalpiának is nevezik.

1.3. Megjegyzések a termodinamikai mennyiségekről

Emlékeztetünk, hogy könyvünkben a fajlagos jelző jelentése: **egy részecskére eső**.

Szokás a tömegegységre eső mennyiségeket is használni. A tömegegységre és az egy részecskére eső mennyiségek között egyszerű összefüggés van. Ha \hat{v} jelöli most a tömegegységre eső térfogatot és m egy részecske tömege, akkor $v = m\hat{v}$. Ennél bonyolultabb v és \hat{v} kapcsolata, ha az anyag különféle tömegű részecskék keveréke. Egészen addig, amíg azonos részecskékből álló anyagról beszélünk, lényegében mindegy, hogy v -t vagy \hat{v} -t használjuk-e. Az egy részecskére eső mennyiségeket a keverékanyagok elmélete részesíti előnyben. Megemlítjük még, olykor a moláris mennyiségeket használják, amelyek az anyag egy moljára vonatkoznak. Ha \hat{V} jelöli a moláris térfogatot, akkor $\hat{V} = Lv$, ahol L az Avogadro-féle (Loschmidt-féle) szám, amely kb. $6 \cdot 10^{23}$.

Egy másik lehetséges jellemzésben a térfogategységre jutó extenzív mennyiségeket használják, amelyeket *sűrűségeknek* hívunk. Ekkor

- a v fajlagos térfogat helyett a $\rho := \frac{1}{v}$ részecskesűrűség,
- az e fajlagos belső energia helyett a ρe belső energia sűrűség

stb. szerepel.

Végül megemlítjük, hogy termodinamika-könyvekben sokszor tekintélyes helyet foglal el az abszolút hőmérsékleti skála értelmezése. Ez valóban fontos ismeretelméleti kérdés, csakúgy, mint például a tömeg mérésének a kérdése a mechanikában. Ahogy azonban az elméleti mechanika tárgyalását már a tömeg ismeretében szokás indítani, mi is ismertnek vesszük az abszolút hőmérséklet fogalmát.

Érdekes azt is szóba hozni, hogy a hőmérséklet mérésére vonatkozóan sokszor hoznak fel elvi aggályokat, többek között azt állítva, hogy a hőmérséklet csak egyensúlyban értelmes, és kérdéses, hogyan mérünk nagyon alacsony és nagyon magas hőmérsékletet, ahol a szokásos eszközeink nem alkalmazhatók. Mint már az Előszóban említettük, jóformán minden fizikai mennyiség mérési utasítása lényegében „egyensúlyban” működik csak, azaz akkor, ha a mérendő mennyiség változása nem túl gyors. És bármely más fizikai mennyiségre felmerül a nagyon kicsi és a nagyon nagy értékek mérésének a problémája; hogyan mérünk például akkora nyomást, amely minden valamire való készüléket összeroppant? hogyan mérjük meg egy ház tömegét?

1.4. A termodinamikai mennyiségek közti összefüggések szabályai

Az alapvető öt termodinamikai mennyiség, v , T , p , e és μ az anyagot jellemző módon összefügg egymással: például ugyanazon a hőmérsékleten és nyomáson (mondjuk szobahőmérsékleten és légköri nyomáson) az oxigén fajlagos térfogata nagyobb, mint a vízé.

Más szóval, egy azonos és elektromágnesesen semleges molekulákból álló homogén anyagot termodinamikai szempontból éppen az jellemez, miként függnek össze egymással a felsorolt mennyiségei, vagyis egy anyagot a fajlagos belső energia, a fajlagos térfogat, a hőmérséklet, a nyomás és kémiai potenciál együtt lehetséges értékeinek összességével (halmazával) jellemezünk.

Legközvetlenebb tapasztalataink szerint az anyagok termodinamikai tulajdonságainak vannak általános, azaz minden anyagra érvényes szabályai, mint például „ha zsugorítjuk az anyagot (kisebb lesz a térfogata), akkor növekszik a nyomása”, és „ha hőt közlünk az anyaggal (nagyobb lesz a belső energiája), akkor megnő a hőmérséklete”, pontosabban megfogalmazva:

- adott hőmérsékleten kisebb térfogathoz nagyobb nyomás tartozik,
- adott térfogaton magasabb hőmérséklethez több belső energia tartozik.

Azonban ha egy kicsit jobban belegondolunk, rájövünk, hogy az első szabály nem feltétlenül igaz: adott forrponton levő folyadékvíz kisebb fajlagos térfogatához ugyanaz a nyomás (és hőmérséklet) tartozik, mint a vízgőz nagyobb fajlagos térfogatához.

Viszont úgy tűnik, ha ezt a szabályt úgy módosítjuk, hogy lokálisan, azaz egymáshoz közel levő értékekre áll fenn, akkor összhangban maradunk a tapasztalatokkal.

Megemlítjük, hogy elég általános tapasztalatunk az is, hogy „ha állandó térfogaton megnöveljük egy anyag hőmérsékletét, akkor növekszik a nyomása is”. Tudjuk azonban, hogy a vízre ez nem igaz a 0°C és 4°C tartományban.

Mindez arra int minket, hogy vigyázzunk, ne hamarkodjunk el, ne általánosítsuk könnyelműen a tapasztalatainkat. Továbbá tartsuk észben: **ha el is fogadunk valamit általános szabálynak, akkor sem azt állítjuk, hogy az minden esetben teljesül a természetben, hanem azzal körülírjuk (és esetleg korlátozzuk) az elmélet érvényességi körét.**

1.5. Egyszerű anyagok

Az előbb felsorolt tulajdonságok könnyen és jól formalizálhatók, ha az anyagot jellemző mennyiségek halmaza egy függvény grafikonja; közelebbről, ha bármely mennyiség kifejezhető a fajlagos térfogat és a hőmérséklet függvényében.

Tegyük fel tehát, hogy a nyomás, a fajlagos belső energia és a kémiai potenciál megadható a fajlagos térfogat és a hőmérséklet függvényében

$$(v, T) \mapsto \mathbf{p}(v, T), \quad (v, T) \mapsto \mathbf{e}(v, T) \quad \text{és} \quad (v, T) \mapsto \mathbf{\mu}(v, T)$$

alakban. Ekkor azt mondhatjuk, hogy

- bármely rögzített T esetén a $v \mapsto \mathbf{p}(v, T)$ hozzárendelés lokálisan szigorúan monoton csökkenő.
- bármely rögzített v esetén a $T \mapsto \mathbf{e}(v, T)$ hozzárendelés szigorúan monoton növekvő,

Hogy félreértés ne essék, leírjuk, mit is jelent az előbbi pontosan: ha (v_0, T) benne van \mathbf{p} értelmezési tartományában, akkor létezik a v_0 -nak olyan környezete, hogy abban levő minden olyan v_1 -re és v_2 -re, amelyre (v_1, T) és (v_2, T) szintén benne van \mathbf{p} értelmezési tartományában, $v_1 < v_2$ pontosan akkor áll fenn, ha $\mathbf{p}(v_1, T) > \mathbf{p}(v_2, T)$.

Ha \mathbf{p} folytonos, a lokális monotonitás azzal egyenértékű, hogy a $\mathbf{p}(\cdot, T)$ függvény szigorúan monoton csökken az értelmezési tartományának minden intervallumán.

Emlékeztetünk, hogy differenciálható függvényekre az intervallumon való monotonitást a deriválttal tudjuk jól jellemezni. Ahol a szóban forgó függvények folytonosan differenciálhatók és

$$\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial v} < 0, \quad \frac{\partial \epsilon}{\partial T} > 0, \quad (1.1)$$

ott a szigorú monotonitási tulajdonságok lokálisan teljesülnek.

Ezek az egyenlőtlenségek fontos szerepet játszanak a későbbiekben, és az az „igazán jó anyag”, amelyekre „elég bő” halmazon állnak fenn.

Pontosítsuk még jobban a mondottakat!

1. Tegyük fel, hogy egy anyagra vonatkozóan

(i) létezik a fajlagos térfogat és hőmérséklet értékeinek egy D részhalmaza, amelyet az anyag **konstitúciós tartományának** hívunk², elemeit az anyag **állapotainak** nevezzük,

(ii) megadható ezen a D halmazon értelmezve

- a \mathbf{p} nyomásfüggvény,
- az ϵ fajlagos belsőenergia-függvény,
- μ kémiai potenciál-függvény,

az úgynevezett **konstitúciós függvények**, amelyek folytonosak.

2. Továbbá tegyük fel, hogy

– a $v \mapsto \mathbf{p}(v, T)$ függvény lokálisan szigorúan monoton csökken minden lehetséges T esetén,

– a $T \mapsto \epsilon(v, T)$ függvény szigorúan monoton nő minden lehetséges v esetén.

3. Végül tegyük fel, hogy

(i) a konstitúciós függvények folytonosan differenciálhatók és eleget tesznek a (1.1) **belső stabilitási feltételeknek** egy R nyílt halmazon, amelyet **reguláris tartománynak** hívunk,

(ii) R sűrű D -ben (azaz R lezárta tartalmazza D -t, más szóval D minden eleme az R torlódási pontja).

Ez utóbbi feltétel szemléletesen azt jelenti, hogy a D konstitúciós tartománynak „lényeges része” azoknak az állapotoknak az R összessége, ahol a konstitúciós függvények „megfelelően jól viselkednek”.

Definíció Egyszerű anyagnak nevezzük az előbbiek szerint megadott objektumot és a

$$(D, \mathbf{p}, \epsilon, \mu, R)$$

szimbólummal jelöljük.

Az egyszerű jelző arra utal, hogy azonos, semleges részecskékből álló homogén anyagról van szó. Fontos észben tartani: az anyag (alumínium, vas, víz stb.) fizikai valóság, a fenti definíció viszont matematikai objektumot határoz meg. Talán, helyesebb lenne ezt *egyszerű anyagmodellnek* nevezni, azonban célszerű kerülni a túlzott körülményességet; a következőkben bármikor felbukkan az anyag szó, anyagmodellt kell rajta érteni³.

²A konstitúciós jelző azt kívánja kifejezni, hogy ezek határozzák meg az anyag milyenségét („alkotmányát”) termodinamikai szempontból.

³Ez általános a fizikában: a valóságban létező dolgok neveit használjuk a modellekre is. Például a mechanikában, amikor egy tömegpont vonzásában történő elliptikus mozgást tárgyalunk, akkor bolygókról beszélünk, nem bolygómodellekről.

Természetesen a 1.2. pontban bevezetett mennyiségek szintén megadhatók a fajlagos térfogat és a hőmérséklet folytonos függvényeként:

$$\begin{aligned} - \mathfrak{s}(v, T) &:= \frac{\mathfrak{e}(v, T) + \mathfrak{p}(v, T)v - \mathfrak{\mu}(v, T)}{T}, \\ - \mathfrak{f}(v, T) &:= \mathfrak{e}(v, T) - T\mathfrak{s}(v, T), \\ - \mathfrak{h}(v, T) &:= \mathfrak{e}(v, T) + \mathfrak{p}(v, T)v, \end{aligned}$$

ahol (v, T) a D halmazt futhatja végig.

1.6. Megjegyzések az egyszerű anyagokról

Az előző pontban az egyszerű anyag definíciója előtt a tulajdonságok felsorolásában három helyen is így fogalmaztunk: „... tegyük fel, hogy...”.

Ez mutatja, hogy a fenti csak egy jól megfogalmazható, de nem az egyetlen lehetőség anyagmodell felállítására. A termodinamika szokásos tárgyalásaiban – pontos meghatározás nélkül – valójában mindig ilyen modelleket használnak.

Ugyancsak a szokásos tárgyalásokban az öt mennyiség közül szinte akármelyik kettőt is tekintik független változónak, a többit ezek függvényének véve. Ez azonban általában lehetetlen⁴. Majd később látjuk, hogy bármikor választható e és v is független változónak (lásd az 5. fejezetet), és egy fázisra leszűkítve a vizsgálatainkat, de csak akkor, választható T és p független változónak (lásd a 6.5. alfejezetet). Más kombináció is bizonyos, általában korlátozott feltételek mellett esetleg lehetséges.

1.7. Entropikuság

Az entrópia különleges helyet foglal el a termodinamika szokásos tárgyalásaiban, a tulajdonságainak és szerepének meghatározása azonban korántsem problémamentes. Később rávilágítunk, mi a gond a szokásos gondolatokkal; most más megközelítésben láttatjuk az entrópia szerepét.

Vegyünk hasonlatot a mechanikából! Ismerjük az erő fogalmát és a potenciálét is. Bizonyos erők potenciálból származtathatók, mások nem; az előbbieket egyszerűbbek, több jó tulajdonsággal rendelkeznek, például az általuk végzett munka csak az út kezdő és végpontjától függ.

Nos, azok az anyagok egyszerűbbek, rendelkeznek több jó tulajdonsággal, amelyek konstitúciós függvényei nem függetlenek egymástól, mintegy „potenciálból” származtathatók; ezen „potenciál” szerepét a fajlagos entrópia játssza. Ezt foglaljuk az alábbi meghatározásba.

Definíció Egy $(D, \mathfrak{p}, \mathfrak{e}, \mathfrak{\mu}, R)$ egyszerű anyagot **entropikusnak** nevezünk, ha

$$T \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial v} = \frac{\partial \mathfrak{e}}{\partial v} + \mathfrak{p}, \quad T \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial T} = \frac{\partial \mathfrak{e}}{\partial T}$$

teljesül a reguláris tartományon.

Ha a fajlagos entrópia kétszer differenciálható, akkor

$$\frac{\partial \mathfrak{e}}{\partial v} = T \frac{\partial \mathfrak{p}}{\partial T} - \mathfrak{p}, \quad (1.2)$$

⁴Egyszerű matematikai példa: ha az összes valós számot végigfutó x és y változóval $z = \sin(x + y)$, akkor például x nem fejezhető ki az y és z függvényében, hiszen sok különböző x -hez és y -hoz tartozik ugyanaz a z érték.

amit a vegyes másodrendű deriváltak egyenlőségéből könnyen levezethetünk.

Az entrópia definíciója alapján egyszerűen igazolhatjuk, hogy egy egyszerű anyag akkor és csak akkor entropikus, ha

$$\frac{\partial \mu}{\partial v} = v \frac{\partial p}{\partial v}, \quad \frac{\partial \mu}{\partial T} = -s + v \frac{\partial p}{\partial T}$$

teljesül a reguláris tartományon. Ezeket az összefüggéseket **Gibbs–Duhem-relációknak** hívjuk (amelyek szokásosabb formáját később a 6.4., illetve 6.5. pontokban adjuk meg).

1.8. Speciális típusú entropikus anyagok

A termodinamika szokásos tárgyalásaiban hallgatólagosan – azaz pontos meghatározás nélkül, kimondatlanul – csak egyszerű anyaggal foglalkoznak, és általában csak a nyomásra vonatkozó konstitúciós függvényt tekintik, noha az nem elég az anyag termodinamikai jellemzéséhez. Megfelelő differenciálhatóságot és entropikuságot feltételezve mégis „majdnem” elég.

1.8.1. Nyomásból származtatott konstitúciós függvények, 1. módszer

Tegyük fel, hogy adott valamely R_0 nem üres nyílt halmazon folytonosan differenciálható $(v, T) \mapsto \mathbf{p}(v, T)$ függvény, amelyre $\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial v} < 0$ teljesül mindenütt. Ekkor entropikuság esetén az (1.2) egyenlőség alapján az ϵ függvényre az R_0 halmazon

$$\epsilon(v, T) = \epsilon(T) + \mathbf{a}(v, T)$$

teljesül, ahol \mathbf{a} az idézett egyenlőség jobb oldalán álló függvénynek v szerinti primitív függvénye, és ϵ valamely függvény, amelyről feltesszük, hogy folytonosan differenciálható.

Minden rögzített T esetén $v \mapsto \mathbf{a}(v, T)$ folytonosan differenciálható, de ez nem jelenti azt, hogy maga \mathbf{a} is (mindkét változójában) folytonosan differenciálható. Tegyük fel, hogy nem üres és nyílt az a halmaz, amelyen \mathbf{a} folytonosan differenciálható, és $\epsilon'(T) + \frac{\partial \mathbf{a}(v, T)}{\partial T} > 0$; legyen ez a halmaz R .

Jelentse a továbbiakban \mathbf{p} és ϵ az eddig szerepelt függvényeknek az R -re való leszűkítését. Ezután a fajlagos entrópiát a (v, T) függvényében (az R halmazon) az 1.7. pont képleteiből származó

$$\frac{\partial s}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial \epsilon}{\partial T}, \quad \frac{\partial s}{\partial v} = \frac{1}{T} \frac{\partial \epsilon}{\partial T} + \frac{\mathbf{p}}{T}$$

összefüggésekből meghatározhatjuk.

Végül a fajlagos entrópia definíciója alapján a kémiai potenciált is megkapjuk a (v, T) függvényében (az R halmazon).

R az anyag reguláris tartománya lesz, és a D konstitúciós tartomány az R -et tartalmazó bármely olyan részhalmaz R lezártjában, amelyre a konstitúciós függvények folytonosan kiterjeszthetők (például $D = R$).

Vegyük észre, hogy ezzel az eljárással a fajlagos belső energia és vele együtt a fajlagos entrópia csak egy – a megfelelő feltételeknek eleget tevő – de egyébként tetszőleges, a hőmérséklettől függő függvény erejéig van meghatározva.

1.8.2. Nyomásból származtatott konstitúciós függvények, 2. módszer

Az anyag konstitúciós függvényeit az entropikuság feltételezésével más úton is megkaphatjuk, amely bizonyos esetekben könnyebben járható. Az entropikuságot a fajlagos szabad energiával a 1.10. 2. feladat alapján is kifejezhetjük. Ennek alapján, ismét feltéve az R_0 halmazon folytonosan differenciálható \mathbf{p} nyomást, a fajlagos szabad energia az R_0 halmazon

$$f(v, T) = \varphi(T) - \mathbf{b}(v, T)$$

alakú, ahol \mathbf{b} a \mathbf{p} függvénynek a v szerinti primitív függvénye, φ pedig egy tetszőlegesen folytonosan differenciálható függvény.

Ugyancsak a 1.10. 2. feladat alapján, kétszer differenciálhatóság esetén, $\frac{\partial^2 f}{\partial T^2} = -\frac{1}{T} \frac{\partial \epsilon}{\partial T}$, tehát tegyük fel, hogy nem üres annak a halmaznak a belseje, ahol φ és \mathbf{b} kétszer folytonosan differenciálható, és

$$\varphi''(T) - \frac{\partial^2 \mathbf{b}(v, T)}{\partial T^2} < 0,$$

teljesül; legyen ez a nyílt halmaz R .

Ezen az R halmazon a fajlagos entrópiát

$$\mathbf{s}(v, T) = -\varphi'(T) + \frac{\partial \mathbf{b}(v, T)}{\partial T}$$

a fajlagos energiát pedig

$$\epsilon(v, T) = \varphi(T) - \mathbf{b}(v, T) - T \left(\varphi'(T) - \frac{\partial \mathbf{b}(v, T)}{\partial T} \right)$$

adja meg.

1.9. A Nernst-féle tulajdonság

A termodinamikában szokás tárgyalni a Nernst által megfogalmazott harmadik főtételt is. Többféle formában mondják ki, legtöbbször azt követelik meg, hogy az entrópia nullához tartson, miközben a hőmérséklet a nullához tart. Ez azonban nem elég ahhoz, hogy megkapjuk azokat a fontos egyéb tulajdonságokat, amelyeket le szoktak „vezetni”. Az Előszóban emlegetett első és második főtétel folyamatokra vonatkozik, a harmadik főtétel viszont a konstitúciós függvényeknek a nulla hőmérséklethez közeli viselkedésére. Logikailag tehát a harmadik megelőzi első és a másodikat.

A harmadik főtétel helyett mi egy pontosan meghatározott tulajdonságot rögzítünk, amelyet nem követelünk meg általános érvényű igazságnak, hanem (mint eddig és ezután is sok mindent a matematikai modellezés szellemében korlátozó tulajdonságként értelmezünk.

A Nernst-féle tulajdonság semmiféle szerepet nem játszik a továbbiakban, és a pontos megértése matematikailag kissé körülményes, ezért az ilyen matematikai finomságok iránt nem érdeklődő olvasónak azt ajánljuk, hagyja ki ezt a pontot.

Definíció Egy $(D, \mathbf{p}, \epsilon, \mu, R)$ egyszerű anyagot **Nernst-félének** nevezünk, ha
– entropikus,

– létezik olyan v_0 fajlagos térfogatérték, hogy $(v_0, 0)$ a D torlódási pontja,
 – létezik az \mathfrak{s} fajlagos entrópiának, $\frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial v}$ -nek és $\frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial T}$ -nek a határértéke minden olyan $(v_0, 0)$ pontban, amely torlódási pontja D -nek, és a határértékek függetlenül v_0 -tól nullák.

Nernst-féle anyagra tehát a D minden $(v_0, 0)$ torlódási pontjában létezik

$$\lim_{(v,T) \rightarrow (v_0,0)} \mathfrak{s}(v, T) = 0$$

$$\lim_{(v,T) \rightarrow (v_0,0)} \frac{\partial \mathfrak{s}(v, T)}{\partial v} = 0$$

$$\lim_{(v,T) \rightarrow (v_0,0)} \frac{\partial \mathfrak{s}(v, T)}{\partial T} = 0.$$

Az entropikuságának a 1.7. pontbeli formulái alapján

$$\lim_{(v,T) \rightarrow (v_0,0)} \frac{\partial \epsilon(v, T)}{\partial T} = 0,$$

$$\lim_{(v,T) \rightarrow (v_0,0)} \left(\frac{\partial \epsilon(v, T)}{\partial v} + \mathfrak{p}(v, T) \right) = 0.$$

Felhívjuk a figyelmet arra, hogy a függvényeknek, például az entrópiának, a $(v_0, 0)$ -beli limesze – ellentétben a szokásos megfogalmazásokkal – általában nem állítható elő $\lim_{T \rightarrow 0} \mathfrak{s}(v_0, T)$ alakban, mert lehet $(v_0, 0)$ úgy torlódási pontja D -nek, hogy (v_0, T) nincs benne D -ben a nulla környezetében levő semmilyen T -re (jó példa erre a 2.2. pontban ismertetett van der Waals-anyag esetén a $(b, 0)$ pont).

Mínt hogy rögzített v esetén $T \mapsto \epsilon(v, T)$ szigorúan monoton nő és alulról korlátos, ha $(v_0, 0)$ a D olyan torlódási pontja, amelyre (v_0, T) a D -ben van a nullának egy környezetében levő (pozitív) T -kre, létezik (nemcsak Nernst-féle anyagra) $\lim_{T \rightarrow 0} \epsilon(v_0, T)$, ez az érték azonban függhet v_0 -tól. Ekkor Nernst-féle anyagra az f fajlagos szabadenergiának, definíciójából adódóan, szintén van határértéke $(v_0, 0)$ -ban, és

$$\lim_{T \rightarrow 0} f(v_0, T) = \lim_{T \rightarrow 0} \epsilon(v_0, T).$$

1.10. Feladatok

1. Vezessük le az entropikuság 1.7. pontban ismertetett (1.2) szükséges feltételét!
2. Bizonyítsuk be: az entropikuság feltétele egyenértékű azzal, hogy

$$\frac{\partial f}{\partial v} = -\mathfrak{p}, \quad \frac{\partial f}{\partial T} = -\mathfrak{s}.$$

3. Származtassunk konstitúciós relációkat az 1.8. pontban leírt módszerrel az alábbi nyomásfüggvényekből kiindulva!

- a) Adott az alkalmas fizikai dimenziójú a és b pozitív állandó valamint a T_0 hőmérséklet,

$$R_0 := \{(v, T) \mid a(T - T_0 \log(T/T_0)) - bv > 0\},$$

$$\mathfrak{p}(v, T) := a(T - T_0 \log(T/T_0)) - bv.$$

- b) Adott az alkalmas fizikai dimenziójú a , b és c pozitív állandó,

$$R_0 := \left\{ (v, T) \mid 2a(v - bT) - \frac{c}{v^2} < 0 \right\},$$

$$p(v, T) := a(v - bT)^2 + \frac{c}{v}.$$

c) Adott az alkalmas fizikai dimenziójú a , b és c pozitív állandó,

$$R_0 := \{(v, T) \mid aT(b - v) + \frac{c}{v^2} > 0\},$$

$$p(v, T) := aT(b - v) + \frac{c}{v}.$$

4. Adjuk meg az előző feladat példáiban R -et és a lehető legbővebb D -t!

5. Szokásosan csak azt követelik meg a Nernst-féle „posztulátumban”, hogy létezzen az entrópia határértéke a „nulla hőmérsékleten”, és ebbe hallgatólagosan beleértik azt is, hogy a határérték legyen független a fajlagos térfogatértékektől, és aztán ezt a konstans nullának veszik.

Ezután az $s = \frac{e-f}{T}$ összefüggés alapján megállapítják, hogy e -nek és f -nek a határértéke egyenlő a nulla hőmérsékleten. Ez azonban csak akkor igaz, ha legalább az egyiknek létezik a határértéke, ami nem feltétlenül teljesül (kivétel, mint láttuk, ha a határértéket $\lim_{T \rightarrow 0}$ formában lehet megkapni).

Majd a L'Hospital-szabályra hivatkozva azt állítják, hogy $\frac{\partial e}{\partial T} - \frac{\partial f}{\partial T}$ határértéke a nulla hőmérsékleten szintén egyenlő az s határértékével, azaz nullával. A 2. feladat összefüggései alapján ebből arra következtetnek, hogy $\frac{\partial e}{\partial T}$ határértéke a nulla hőmérsékleten nulla. A L'Hospital-szabály azonban így szól: ha létezik

$$\frac{\frac{\partial e}{\partial T} - \frac{\partial f}{\partial T}}{1} \quad (*)$$

határértéke $T \rightarrow 0$ esetén, akkor létezik

$$\frac{e - f}{T} = s \quad (**)$$

határértéke is, és a határértékek egyenlők, és nem úgy – egyszerű ellenpélda adható –, hogy ha létezik a $(**)$ határértéke, akkor a $(*)$ határértéke is.

Ha tehát csak az s nulla hőmérsékletű határértékét tesszük fel, nem tudjuk következtetni a $\frac{\partial e}{\partial T}$ határértékének létezését (még akkor sem, ha s határértékét $\lim_{T \rightarrow 0}$ formában lehet megkapni).

Továbbá másképp megfogalmazva, de lényegében abból, hogy az entrópia határértéke a nulla hőmérsékleten független a térfogattól, azt következtetik, hogy $\frac{\partial s}{\partial v}$ határértéke is nulla, ami a

$$0 = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial s(v, T)}{\partial v} = \lim_{T \rightarrow 0} \lim_{v' \rightarrow v} \frac{s(v', T) - s(v, T)}{v' - v}$$

egyenlőségéből „nyilvánvaló”, ha a szóban forgó határértéket $T \rightarrow 0$ formában lehet számítani, és a két limesz sorrendje felcserélhető; csakhogy ezek egyáltalán nem teljesülnek szükségszerűen.

Az olvasónak most azt a feladatot tűzzük ki, hogy vizsgálja meg, mennyire (milyen feltételek mellett) igaz a szokásos termodinamika-könyvekben található

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial p(v, T)}{\partial T} = 0$$

kijelentés.

2. Néhány speciális egyszerű anyag

Az előző feladatokban szerepeltek konstitúciós függvények; azok nem valóságos anyag modellezését hanem pusztán gyakorlás célját szolgálták, egyszerűségükönél fogva könnyen végre lehetett hajtani rajtuk a szükséges eljárást.

Most olyan konstitúciós függvényeket tárgyalunk, amelyeket valóságos anyagok (főképpen gázok) modellezésére állítottak fel egyrészt kísérleti tapasztalatok, másrészt molekuláris megfontolások alapján.

Itt és a továbbiakban k a Boltzmann-állandót jelöli:

$$k = 1,38 \dots \cdot 10^{-23} \text{ J/K.}$$

A tárgyalt anyagok mindegyikéről feltesszük, hogy entropikus, konstitúciós függvényei folytonosan differenciálhatók, és az 1.8. pontban mondottak szerint

származtatjuk a konstitúciós függvényeket abból, hogyan függ a nyomás a fajlagos térfogattól és a hőmérséklettől. Csak az eredményeket közöljük, a számítások részleteit az olvasóra bízunk.

Itt és a továbbiakban k a Boltzmann-állandót jelöli:

$$k = 1,38 \dots \cdot 10^{-23} \text{ J/K.}$$

2.1. Az ideális gázok

Ez a típusú anyagmodell az ismert gázok (oxigén, nitrogén) stb. vizsgálatának eredményeként született.

$$D = R = \{(v, T) \mid v > 0, T > 0\}, \quad p(v, T) := \frac{kT}{v}, \quad c(v, T) = \varepsilon(T),$$

ahol ε bármely hőmérsékletre értelmezett folytonosan differenciálható függvény, amelynek a deriváltja mindenütt pozitív.

A nyomásra vonatkozó belső stabilitási feltétel mindenütt teljesül.

Legyen $c := \varepsilon'$!

Rögzítve egy T_0 hőmérsékletet és bevezetve az

$$\eta(T, T_0) := \exp \left(\int_{T_0}^T \frac{c(\tau)}{c(T_0)\tau} d\tau \right)$$

függvényt azt kapjuk, hogy

$$s(v, T) = c(T_0) \log \eta(T, T_0) + k \log \frac{v}{v_0},$$

ahol v_0 rögzített fajlagos térfogat.

A logaritmus azonosságai kínálják, hogy a jobb oldali kifejezést összevonjuk. Vigyáznunk kell azonban, nehogy a formális átalakítással hibát kövessünk el: például $c(T_0)$ nem vihető be a logaritmus alá hatványkitevőnek, mert nem valós szám (mértékegysége [J/K]). Viszont azt írhatjuk, hogy

$$s(v, T) = k \log \left(\eta(T, T_0)^{\frac{c(T_0)}{k}} \frac{v}{v_0} \right).$$

Végül a kémiai potenciálra

$$\mu(v, T) = \varepsilon(T) + kT - T s(v, T)$$

adódik.

Érdekes külön megvizsgálni azt az egyszerű esetet, amikor $\varepsilon(T) = \lambda kT + e_0$, ahol λ és e_0 pedig pozitív állandók (az előbbi szokásosan $\frac{3}{2}$ vagy $\frac{5}{2}$). Ekkor $\eta(T, T_0) = \frac{T}{T_0}$, tehát

$$s(v, T) = k \log \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^\lambda \frac{v}{v_0} \right),$$

és

$$\mu(v, T) = kT \left(\lambda + 1 - \log \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^\lambda \frac{v}{v_0} \right) \right) + e_0.$$

Egyéb speciális ε fajlagos belső energia függvényekre vonatkozóan a 2.7. 5. feladatára utalunk.

Ha a v fajlagos térfogat helyett a $\hat{V} = Lv$ moltérfogatot használjuk, akkor az $R := kL = 8,317 \dots \frac{1}{\text{mol K}}$ úgynevezett általános gázállandóval (figyelem: ez az R egészen más, mint az eddig szereplő R reguláris tartomány) az ideális gázok nyomására vonatkozó konstitúciós függvény

$$p(\hat{V}, T) = \frac{RT}{\hat{V}}.$$

Meg kell még említenünk, hogy sokszor az e_0 állandót nullának veszik. Ez azt jelentené, hogy abszolút nulla fokon a belső energia nulla. Ha a belső energiába csak a molekulák kölcsönhatását és mozgási energiáját értenénk bele, akkor ez rendben is volna. Azonban, mint már említettük, a kémiai reakciók termodinamikai tárgyalása megköveteli, hogy a belső energiába a kémiai (kötési) energiát is beleértsük, és éppen erről adhat számot e_0 .

Az ideálisgáz-függvények jól alkalmazhatók valós gázok leírására magas hőmérsékletek és nagy fajlagos térfogatok esetén. A valós gázok leírására a mikroszkopikus szerkezetről alkotott elképzelések és mérések alapján többféle konstitúciós függvény született, ezekből ismertetünk néhányat a következő példákban.

2.2. A van der Waals-féle anyagok

A kísérletek azt mutatták, hogy alacsonyabb hőmérsékleten a gázok viselkedése jelentősen eltér attól, amit az ideális gáz modell ad. Többek között azért – de nem csak azért –, mert a gázokat cseppfolyósítani lehet, de erről az ideális gáz modell nem ad számot.

A hiányosságok kiküszöbölésére született meg az alábbi modell; látni fogjuk, hogy ebben már megjelenik légnemű és folyékony halmazállapot is, ezért mi a szokásos van der Waals-gáz helyett inkább a van der Waals-anyag elnevezést használjuk.

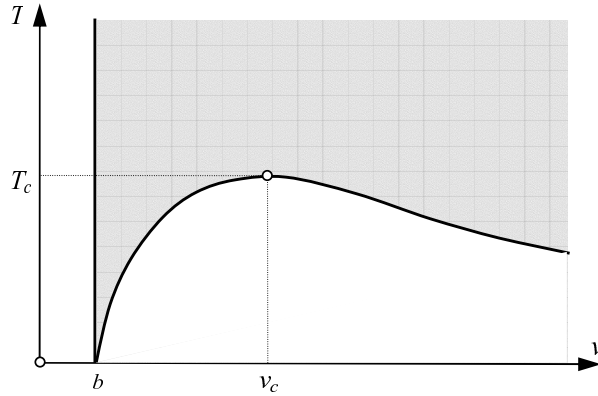
Adottak a (megfelelő fizikai dimenziójú) a és b nemnegatív állandók, amelyekkel

$$R := \left\{ (v, T) \mid v > b, \quad -\frac{kT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} < 0 \right\},$$

$$p(v, T) = \frac{kT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad \epsilon(v, T) = \varepsilon(T) - \frac{a}{v},$$

ahol ε minden hőmérsékletre értelmezett folytonosan differenciálható függvény, amelynek a deriváltja mindenütt pozitív.

Jegyezzük meg, hogy R meghatározásában az első egyenlőtlenség arra utal, hogy a fajlagos térfogat nem lehet akármilyen kicsi a molekulák kiterjedése miatt, második meg egyenlőtlenség éppen azt a halmazt határozza meg, ahol a p függvényt leíró formulának a v szerinti parciális deriváltja negatív. A szokásos tárgyalásokban csak a p függvény formuláját adják meg, az értelmezési tartományáról – arról, hogy bizonyos (v, T) elemeket ki kell zárni – nem szólnak, és ez zavarokat okoz, amiről majd a fázisoknál beszélünk.



2.1 Ábra A van der Waals-anyag konstitúciós tartománya

Az előző pontban bevezetett ϵ és η függvényekkel most

$$\mathfrak{s}(v, T) = \mathfrak{c}(T_0) \log \eta(T, T_0) + k \log \frac{v-b}{v_0-b}.$$

$b = 0$ és $a = 0$ esetén visszkapjuk az ideális gázok függvényeit. Sőt azt is látjuk, hogy $v \gg b$ és $kT \gg \frac{a(v-b)}{v^2}$ valamint $\epsilon(T) \gg \frac{a}{v}$ esetén az itteni függvényeket jól közelítik az ideális gáz függvényei.

Talán érdemes megemlíteni: ne engedjünk a kísértésnek, hogy az ideális gázzal való közelítést a $b \approx 0$, $a \approx 0$ formában fogalmazzuk meg, mert ilyen közelítő egyenlőségeknek nincs értelme. Ugyancsak helytelen volna az előbbi második és harmadik egyenlőtlenség helyett azt megkövetelni, hogy $v \gg a$, ami formailag jónak tűnik, azonban nincs értelme, minthogy a és v nem összehasonlítható mennyiségek, lévén más a fizikai dimenziójuk a -nak $\text{m}^5\text{kg}/\text{s}^2$, v -nek m^3 .

Itt is külön figyelmet érdemel az

$$\epsilon(T) = \lambda kT + e_0$$

speciális eset, ahol λ és e_0 pozitív állandók. Ekkor ismét $\eta(T, T_0) = \frac{T}{T_0}$, ezért

$$\mathfrak{s}(v, T) = k \log \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^\lambda \frac{v-b}{v_0-b} \right),$$

$$\mathfrak{m}(v, T) = kT \left(\lambda + \frac{v}{v-b} - \log \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^\lambda \frac{v-b}{v_0-b} \right) \right) + e_0.$$

Vizsgáljuk meg a reguláris tartomány határát, a

$$\{(v, T) \mid v = b\} \cup \left\{ (v, T) \mid -\frac{kT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0 \right\},$$

halmazt, amelyet könnyen megtalálunk, ugyanis az első feltétel triviálisan egy „függőleges egyenest” ad, a másik pedig a

$$T = \frac{2a}{k} \frac{(v-b)^2}{v^3}$$

átrendezésből láthatóan a jobb oldali kifejezésnek mint v függvényének a grafikonja. Ennek a függvénynek a menetét elemi differenciálszámítási módszerekkel tanulmányozhatjuk; azt kapjuk, hogy a

$$v_c := 3b$$

pont előtt szigorúan monoton nő, e pontban

$$T_c := \frac{8a}{27kb}$$

értékkel maximuma van, a pont után pedig szigorúan monoton csökken.

Érdemes megjegyezni, hogy

$$p_c := \mathfrak{p}(v_c, T_c) = \frac{a}{27b^2}.$$

A v_c , T_c és p_c mennyiségeket a van der Waals-anyag **kritikus értékeinek** hívjuk.

A szokás szerint a határt leíró függvény grafikonját három részre bontják: az egyik rész a kritikus pont, a másik kettő a növekvő, illetve csökkenő rész, amelyek a **spinodális görbék** elnevezést viselik. Ezeket a 2.1 ábrán S_f és S_g jelöli. Ők és az alattuk levő rész nincs benne a reguláris tartományban, amelyet az ábrán a vonalkázott terület mutat.

Konstitúciós tartománynak azt a legnagyobb halmazt tekintjük, amelyre a nyomásfüggvény folytonosan kiterjeszhető; ez az ábrán a vonalkázott rész és azt alulról határoló görbe, azaz

$$D = R \cup \left\{ (v, T) \mid -\frac{kT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0 \right\}.$$

2.3. A Clausius-féle anyagok

Adottak az a , b , c nemnegatív állandók, valamint a minden hőmérsékletre értelmezett folytonosan differenciálható ε függvény és egy $v_0 > b$ fajlagos térfogatérték, amelyekkel

$$R := \left\{ (v, T) \mid v > b, \quad \frac{kT^2}{a} > \frac{(v-b)^2}{(v+c)^2}, \quad \varepsilon'(T) > \frac{2a}{T^2} \log \frac{v+c}{v_0+c} \right\},$$

$$\mathfrak{p}(v, T) = \frac{kT}{v-b} - \frac{a}{T(v+c)}, \quad \mathfrak{e}(v, T) = \varepsilon(T) + \frac{2a}{T} \log \frac{v+c}{v_0+c}.$$

Az ideális gázoknál bevezetett \mathfrak{c} és η függvényekkel most

$$\mathfrak{s}(v, T) = \mathfrak{c}(T_0) \log \eta(T, T_0) + k \log \frac{v-b}{v_0-b} + \frac{a}{T^2} \log \frac{v+c}{v_0+c}.$$

$b = 0$, $a = 0$ esetén – tetszőleges c és v_0 mellett – ismét visszakapjuk az általános ideális gázok konstitúciós függvényeit. Továbbá az ideális gázok függvényei jól közelítik az ittenieket akkor, ha $v \gg b$, $kT^2 \gg \frac{a(v-b)}{v+c}$ és $\varepsilon(T) \gg \frac{2a}{T} \left| \log \frac{v+c}{v_0+c} \right|$.

2.4. A Berthelot-féle anyagok

Adottak az a és b nemnegatív állandók, valamint a minden hőmérsékletre értelmezett folytonosan differenciálható ε függvény és egy $v_0 > b$ fajlagos térfogatérték, amelyekkel az R reguláris tartomány azon (v, T) értékekből áll, amelyekre

$$v > bT, \quad kT^2 v^2 > a(v - bT)^2$$

és

$$\varepsilon'(T) - \frac{2a}{T^2} \log \frac{v}{v_0} - \frac{2bkT}{v - bT} - \frac{b^2 kT^2}{(v - bT)^2} > 0$$

teljesül, továbbá

$$p(v, T) = \frac{kT}{v - bT} - \frac{a}{Tv}, \quad \mathfrak{e}(v, T) = \varepsilon(T) + \frac{2a}{T} \log \frac{v}{v_0} - \frac{bkT^2}{v - bT}.$$

Az ideális gázoknál bevezetett \mathfrak{c} és η függvényekkel most

$$\mathfrak{s}(v, T) = c(T_0) \log \eta(T, T_0) + k \log \frac{v - bT}{v_0 - bT_0} - \frac{bkT}{v - bT} + \frac{a}{T^2} \log \frac{v}{v_0}.$$

Az $a = 0$, $b = 0$ most is visszaadja az ideális gáz függvényeit. Továbbá $v \gg bT$, $kT^2 \gg \frac{a(v-bT)}{v}$ és $\varepsilon(T) \gg \frac{2a}{T} \left| \log \frac{v}{v_0} - \frac{bkT^2}{v-bT} \right|$ esetén az ideális gáz jól közelíti a Berthelot-féle anyagot.

2.5. A Kammerlingh Onnes-féle anyagok

A

$$p(v, T) = \frac{kT}{v} \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_n(T)}{v^n} \right)$$

alakú nyomásfüggvényből indulunk ki, ahol c_n -ek a hőmérsékletnek kétszer folytonosan differenciálható függvényei, amelyeket **virialegyütthatóknak** szokás nevezni.

A már korábbiakban is szereplő ε függvényel

$$\mathfrak{e}(v, T) = \varepsilon(T) - kT^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c'_n(T)}{nv^n}.$$

R azokból a (v, T) párokból álló legbővebb nyílt halmaz, amelyekre a

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_n(T)}{v^n} \quad \sum_{n=1}^{\infty} n \frac{c_n(T)}{v^n} \quad \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c''_n(T)}{v^n}$$

sorok abszolút és lokálisan egyenletesen konvergensek, és amelyekre

$$-1 - \sum_{n=1}^{\infty} (n+1) \frac{c_n(T)}{v^n} < 0,$$

valamint

$$\varepsilon'(T) - 2kT \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c'_n(T)}{v^n} - kT^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c''_n(T)}{v^n}.$$

A már szokásos jelölésekkel most

$$\mathfrak{s}(v, T) = \mathfrak{c}(T_0) \log \eta(T, T_0) + k \log \frac{v}{v_0} - k \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_n(T) + T c_n'(T)}{n v^n}.$$

2.6. Megjegyzések

Az ismertetett konstitúciós függvényeket anyagok termodinamikai viselkedésének leírására állították fel. Csupán a legismertebbeket tárgyaltuk. Összefoglalva – a konstitúciós tartományok pontos megjelölése nélkül –, és az egyszerűbb képletek érdekében a kémiai potenciál helyett a fajlagos entrópiát szerepeltetve (a felsorolt függvényekből a kémiai potenciál a $\mu = \mathfrak{e} + p v - T \mathfrak{s}$ összefüggésből származtatható):

1. Ideális gáz:

$$p(v, T) := \frac{kT}{v}, \quad \mathfrak{e}(v, T) = \lambda kT + e_0,$$

$$\mathfrak{s}(v, T) = k \log \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^\lambda \frac{v}{v_0} \right).$$

2. van der Waals-anyag:

$$p(v, T) = \frac{kT}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \quad \mathfrak{e}(v, T) = \lambda kT + e_0 - \frac{a}{v},$$

$$\mathfrak{s}(v, T) = k \log \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^\lambda \frac{v-b}{v_0-b} \right).$$

3. Clausius-anyag:

$$p(v, T) = \frac{kT}{v-b} - \frac{a}{T(v+c)}, \quad \mathfrak{e}(v, T) = \lambda kT + e_0 + \frac{2a}{T} \log \frac{v+c}{v_0+c}$$

$$\mathfrak{s}(v, T) = k \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^\lambda + \frac{v-b}{v_0-b} \right) + \frac{a}{T^2} \log \frac{v+c}{v_0+c}.$$

4. Berthelot-anyag:

$$p(v, T) = \frac{kT}{v-bT} - \frac{a}{Tv}, \quad \mathfrak{e}(v, T) = \lambda kT + \frac{2a}{T} \log \frac{v}{v_0} - \frac{bkT^2}{v-bT},$$

$$\mathfrak{s}(v, T) = k \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^\lambda + \frac{v-bT}{v_0-bT_0} \right) - \frac{bkT}{v-bT} + \frac{a}{T^2} \log \frac{v}{v_0}.$$

Ezek az anyagmodellek főleg gázokra alkalmazhatók, de azokra is csak a termodinamikai változók valamely tartományában. E függvények tehát bizonyos anyagoknak bizonyos körülmények között jó modelljei. Érdemes ezt hangsúlyozni: egy valóságos anyag sokkal bonyolultabb annál, hogysen egyszerű analitikus függvényekkel lehessen tükrözni a tulajdonságait. A szóban forgó

függvények mindenütt differenciálhatósága is nagyon erős követelmény, ami általában nem teljesül; majd látni fogjuk, egy anyag fázisait sokszor éppen e függvények törései választják el egymástól.

Az előző fejezet feladataiban is szerepeltek konstitúciós függvények; azok nem valóságos anyag modellezését hanem pusztán gyakorlás célját szolgálták, egyszerűségüknél fogva könnyen végre lehetett hajtani rajtuk a szükséges eljárást.

2.7. Feladatok

1. Írjuk le a **Callendar-féle anyagokat** az a, b nemnegatív állandókkal a

$$p(v, T) = \frac{kT}{v - b + \frac{a}{T}}$$

nyomásfüggvényből kiindulva, amelynek értelmezési tartománya a pozitív nevezőt és v szerinti negatív parciális deriváltat adó (v, T) párokból áll.

2. A $v > b$ esetre érvényes

$$\frac{1}{v - b} = \frac{1}{v} \frac{1}{1 - b/v} = \frac{1}{v} \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{b}{v} \right)^n \right)$$

sorfejtés segítségével a van der Waals-anyagot Kammerlingh Onnes-féle alakba írhatjuk.

Adjuk meg a Clausius-, Berthelot- és Callendar-féle anyagokat is Kammerlingh Onnes-formában!

3. Adjuk meg a fejezetben tárgyalt anyagok konstitúciós függvényeit a fajlagos szabad energiából kiindulva, a 1.8. fejezet végén mondottak szerint! Például van der Waals-anyagra

$$f(v, T) = kT \log \frac{v - b}{v_0 - b} + \frac{a}{v} + \varphi(T).$$

4. Ideális gáz nem lehet Nernst-féle: R -nek a 2.1. pontbeli kifejezése alapján csak két eset lehetséges:

- (i) R -nek nincs $(v, 0)$ alakú torlódási pontja,
(ii) minden v -re $(v, 0)$ torlódási pontja R -nek.

Ez utóbbi esetben viszont az entrópia 2.1. pontbeli alakjából látszik, hogy a $(v, 0)$ -beli határérték, ha létezik, nem független v -től.

van der Waals-, Clausius- és Berthelot-féle anyagok esetén R -nek legfeljebb egy $(v, 0)$ alakú torlódási pontja van; lehetnek-e ezek az anyagok Nernst-félék?

Mit tudunk mondani ilyen szempontból a Callendar-féle anyagokról?

5. Legyen λ pozitív valós szám, és vizsgáljuk meg az alább adott függvényekkel a 2.1. szerint meghatározott $\eta(T, T_0)$ tulajdonságait!

a)

$$c(T) := \lambda k \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right).$$

Az exponenciális függvény jól ismert tulajdonságai alapján

$$\lim_{T \rightarrow \infty} c(T) = \lambda k, \quad \lim_{T \rightarrow 0} \frac{c(T)}{T^n} = 0$$

minden n nemnegatív valós számra. Speciálisan $n = 1$ esetén $T \mapsto \frac{c(T)}{T}$ folytonos függvény, amelynek a határértéke a nullában nulla.

b)

$$c(T) := \lambda k \tanh \frac{T}{T_0}.$$

6. Írjuk fel az ideális gáz fajlagos entalpiáját és fajlagos szabadenergiáját mint a (v, T) függvényét a $c = \lambda k$ esetben!

3. Állapotváltozás-jellemzők

3.1. Jelölési megállapodás

Ebben a fejezetben egyszerű anyagok bizonyos folyamatainak formai tulajdonságairól lesz szó anélkül, hogy az iránt érdeklődnénk, miként jönnek létre

ilyen folyamatok, vagy létrejöhetnek-e egyáltalán. Vizsgálataink az anyagok fontos megfigyelhető mennyiségeinek – hőtágulási együttható, fajhő stb. – és konstitúciós függvényeinek kapcsolatáról adnak felvilágosítást.

Egy egyszerű anyag folyamata azt jelenti, hogy az anyag állapota változik az időben, tehát valamely időintervallumon értelmezett $t \mapsto v(t)$, $t \mapsto T(t)$ függvényeink vannak. Ezek meghatározzák a többi mennyiség időbeli változását is: $p(t) := \mathbf{p}(v(t), T(t))$, $e(t) := \mathbf{e}(v(t), T(t))$, stb. Arra az esetre szorítkozunk, amikor a folyamatok a reguláris tartományban futnak és folytonosan differenciálhatók. Tehát a folyamatok a következőkben intervallumon értelmezett, folytonosan differenciálható $t \mapsto (v(t), T(t))$ függvények. Az idő szerinti differenciálást, mint a mechanikában is, felülpontozással jelöljük.

E könyvben most először találkozunk azzal a kettősséggel, hogy ugyanaz a betű két különböző – de egymáshoz természetesen szorosan kapcsolódó – matematikai objektumot jelöl. Egyrészt v és T az eddigieknek megfelelően egy fajlagos térfogat értéket, illetve egy hőmérsékletértéket, azaz $(\text{m}^3)^+$, illetve $(\text{K})^+$ egy elemét, másrészt ugyanezekkel a betűkkel jelöljük a folyamatokat is, vagyis egy időintervallumon értelmezett (m^3) , illetve $(\text{K})^+$ értékű függvényt. Ugyanez vonatkozik e -re, p -re és μ -re is. Sőt, ha \mathcal{M} a hőmérséklet és a fajlagos térfogat valamely függvénye, akkor M fogja jelölni az \mathcal{M} függvény értékeit is és a $t \mapsto M(t) := \mathcal{M}(v(t), T(t))$ időbeli változást is. Ez a kettősség sokkal több előnnyel jár a formulák áttekinthetősége szempontjából, mint hátránnyal abból a veszélyből, hogy összetévesztünk különböző dolgokat; egy kis odafigyeléssel a tévedést teljesen kiküszöbölhetjük.

Egyes esetekben hivatkozunk a termodinamika első főtételének speciális

$$\dot{e} = q - p\dot{v} \quad (3.3)$$

alakjára, ahol q a fajlagos hőátadás. Ezt az egyenletet csak később tárgyaljuk meg, viszont bizonyos vonatkozásai logikailag ehhez a fejezethez csatlakoznak.

3.2. Speciális típusú folyamatok

Bizonyos speciális típusú folyamatok különlegesen fontosak; ezekre a következő elnevezések honosodtak meg:

- **izochor**, ha a térfogat állandó,
- **izoterm**, ha a hőmérséklet állandó,
- **izobár**, ha a nyomás állandó,
- **izentropikus**, ha az entrópia állandó,
- **adiabatikusnak**, ha a hőhatás ki van zárva;

ez utóbbi azt jelenti, hogy az (3.3) egyenletben $q = 0$, vagyis az

$$\dot{e} + p\dot{v} = 0 \quad (3.4)$$

egyenlőség jellemzi az adiabatus folyamatokat.

Mínt hogy a feltételezésünk szerint a folyamatok értékei a reguláris tartományban vannak, a fenti folyamatokat felírhatjuk olyan formában, hogy csak a fajlagos térfogatnak és a hőmérsékletnek az időderiváltja szerepeljen bennük:

$$\begin{aligned}
\text{izochor:} & \quad \dot{v} = 0, \\
\text{izoterm:} & \quad \dot{T} = 0, \\
\text{izobár:} & \quad \frac{\partial p}{\partial v} \dot{v} + \frac{\partial p}{\partial T} \dot{T} = 0, \\
\text{izentropikus:} & \quad \frac{\partial s}{\partial v} \dot{v} + \frac{\partial s}{\partial T} \dot{T} = 0, \\
\text{adiabatikus:} & \quad \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial v} + p \right) \dot{v} + \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \dot{T} = 0,
\end{aligned}$$

ahol az időderiváltak mellett álló szimbólumok a kettős jelölésünk értelmében a $t \mapsto \frac{\partial p}{\partial v}(v(t), T(t))$ stb. függvényt jelentik.

Ha az anyag entropikus, akkor $T\dot{s} = \dot{\epsilon} + p\dot{v}$, következésképpen az adiabatikus folyamatok megegyeznek az izentropikus folyamatokkal.

3.3. Egyéb kényszerfolyamatok

Az előbb ismertetett folyamatokat valamely „kényszer” befolyásolja: a fajlagos térfogat vagy a hőmérséklet nem változik (izochor, illetve izoterm folyamatok), vagy a változásuk nem független egymástól (izobár, izentropikus vagy adiabatikus folyamatok).

A továbbiakban ez utóbbiaknak az általánosításaként olyan folyamatokat vizsgálunk, amelyekben a térfogat és a hőmérséklet változása nem független egymástól, hanem az anyag R reguláris tartományán értelmezett valamely $(v, T) \mapsto \mathbf{a}(v, T)$ és $(v, T) \mapsto \mathbf{b}(v, T)$ folytonos függvényekkel

$$\mathbf{a}\dot{v} + \mathbf{b}\dot{T} = 0$$

áll fönn; itt is a kettős jelölésünk értelmében az időderiváltak mellett a jelek a $t \mapsto \mathbf{a}(v(t), T(t))$ és a $t \mapsto \mathbf{b}(v(t), T(t))$ függvényt jelentik. Ilyen folyamatok például azok (de nem csak azok), amelyekben egy $(v, T) \mapsto \mathcal{M}(v, T)$ folytonosan differenciálható mennyiség állandó:

$$\dot{\mathcal{M}} = \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial v} \dot{v} + \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} \dot{T} = 0.$$

Ha nincs speciális külön elnevezése (mint például izobár stb.), akkor ezeket a folyamatokat \mathbf{a} - \mathbf{b} -folyamatoknak hívjuk, amelyekre

$$\dot{v} = -\frac{\mathbf{b}}{\mathbf{a}}\dot{T}, \quad \dot{T} = -\frac{\mathbf{a}}{\mathbf{b}}\dot{v} \quad (3.5)$$

is teljesül; az egyszerűség kedvéért itt és a következőkben is néhány helyen egyenlőséget írunk, noha valójában \supset lenne a pontos formulában, ugyanis a bal oldal bővebben lehet értelmezve, mint a jobb oldal, amely csak ott értelmes, ahol a nevező nem nulla.

3.4. Hőtágulási együtthatók

Ha elosztjuk az (3.5) első összefüggését v -vel, akkor a bal oldalon a térfogat relatív változását kapjuk, a jobb oldal pedig arányos a hőmérsékletváltozással.

Ezért az arányossági tényezőt, vagyis a (most már az időfüggéstől „megszabadított”)

$$-\frac{1}{v} \frac{\mathbf{b}}{\mathbf{a}}$$

függvényt **a–b-hőtágulási együtthatónak** nevezzük (természetesen, ha a **a**-val és **b**-vel jellemzett folyamatoknak van saját elnevezése – például izobár –, akkor a hőtágulási együtthatót is ezzel a névvel különböztetjük meg).

Speciális egyszerű eset az állandó nyomáson vett (izobár) hőtágulási együttható (**a** és **b** a **p** parciális deriváltjai),

$$\alpha_p := \frac{1}{v} \left(\frac{\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial T}}{-\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial v}} \right),$$

amely értelmes az egész reguláris tartományon.

Másik speciális egyszerű eset az adiabatikus hőtágulási együttható, amelyben $\mathbf{b} = \frac{\partial \epsilon}{\partial T}$, $\mathbf{a} = \frac{\partial \epsilon}{\partial v} + \mathbf{p}$, természetesen csak olyan tartományban, ahol **a** nem nulla,

$$\alpha_{ad} := -\frac{1}{v} \left(\frac{\frac{\partial \epsilon}{\partial T}}{\frac{\partial \epsilon}{\partial v} + \mathbf{p}} \right),$$

3.5. Rugalmassági együtthatók, kompresszibilitás

A nyomásra a

$$\dot{p} = \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial v} \dot{v} + \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial T} \dot{T}$$

egyenlőségből a (3.5) második összefüggésének a felhasználásával, és mint az előbb, elosztva v -vel, azt kapjuk, hogy

$$\dot{p} = v \left(\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial v} - \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial T} \frac{\mathbf{a}}{\mathbf{b}} \right) \left(\frac{\dot{v}}{v} \right).$$

A nyomásváltozás arányos a relatív térfogatváltozással; az arányossági tényező negatívját (ami többnyire pozitív), vagyis a

$$v \left(-\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial v} + \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial T} \frac{\mathbf{a}}{\mathbf{b}} \right)$$

függvényt **a–b-rugalmassági együtthatónak**, a reciprokát pedig **a–b-kompresszibilitásnak** nevezzük.

Speciális egyszerű eset az állandó hőmérsékleten vett (izoterm) kompresszibilitás (**a** és **b** a hőmérséklet parciális deriváltjai, azaz $\mathbf{a} = 0$, $\mathbf{b} = 1$),

$$\kappa_T := \frac{1}{v} \frac{1}{\left(-\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial v} \right)}.$$

Másik speciális egyszerű eset az adiabatikus kompresszibilitás, amelyben $\mathbf{b} = \frac{\partial \epsilon}{\partial T}$, $\mathbf{a} = \frac{\partial \epsilon}{\partial v} + \mathbf{p}$, természetesen csak olyan tartományban, ahol **a** nem nulla,

$$\kappa_{ad} := \frac{1}{v} \left(\frac{\frac{\partial \epsilon}{\partial T}}{-\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial v} \frac{\partial \epsilon}{\partial T} + \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial T} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial v} + \mathbf{p} \right)} \right).$$

3.6. Feszültségi együtthatók

A nyomásra a 3.3. pont (3.5) első összefüggésének a felhasználásával, majd p -vel osztva azt kapjuk, hogy

$$\frac{\dot{p}}{p} = \frac{1}{p} \left(-\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial v} \frac{\mathbf{b}}{\mathbf{a}} + \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial T} \right) \dot{T}.$$

A relatív nyomásváltozás arányos a hőmérsékletváltozással; az arányossági tényezőt, vagyis a

$$\frac{1}{\mathbf{p}} \left(-\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial v} \frac{\mathbf{b}}{\mathbf{a}} + \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial T} \right)$$

függvényt **\mathbf{a} - \mathbf{b} -feszültségi együtthatónak** nevezzük.

Speciális egyszerű eset az állandó térfogaton vett (izochor) feszültségi együttható (\mathbf{a} és \mathbf{b} a fajlagos térfogat parciális deriváltjai, azaz $\mathbf{a} = 1$, $\mathbf{b} = 0$),

$$\beta_v := \frac{1}{\mathbf{p}} \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial T}.$$

Másik speciális egyszerű eset az adiabatikus feszültségi együttható, amelyben $\mathbf{b} = \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial T}$, $\mathbf{a} = \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial v} + \mathbf{p}$, természetesen csak olyan tartományban, ahol \mathbf{a} nem nulla,

$$\beta_{ad} := \frac{1}{\mathbf{p} \left(\frac{\partial \mathbf{e}}{\partial v} + \mathbf{p} \right)} \left(-\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial v} \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial T} + \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial T} \left(\frac{\partial \mathbf{e}}{\partial v} + \mathbf{p} \right) \right).$$

3.7. Fajhők

Az első főtétel (3.3) alakjából \mathbf{a} - \mathbf{b} -folyamatban a (3.5) első összefüggésének felhasználásával azt kapjuk, hogy

$$\left(\frac{\partial \mathbf{e}}{\partial T} - \frac{\mathbf{b}}{\mathbf{a}} \left(\frac{\partial \mathbf{e}}{\partial v} + \mathbf{p} \right) \right) \dot{T} = q.$$

A hőátadás arányos a hőmérsékletváltozással; az együtthatót, vagyis a

$$\frac{\partial \mathbf{e}}{\partial T} - \frac{\mathbf{b}}{\mathbf{a}} \left(\frac{\partial \mathbf{e}}{\partial v} + \mathbf{p} \right)$$

függvényt **\mathbf{a} - \mathbf{b} -fajhőnek** nevezzük.

Fontos speciális eset az állandó térfogaton vett (izochor) fajhő ($\mathbf{a} = 1$, $\mathbf{b} = 0$),

$$\mathbf{c}_v := \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial T},$$

valamint az állandó nyomáson vett (izobár) fajhő (\mathbf{a} és \mathbf{b} a \mathbf{p} parciális deriváltjai),

$$\mathbf{c}_p := \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial T} + \left(\frac{\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial T}}{-\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial v}} \right) \left(\frac{\partial \mathbf{e}}{\partial v} + \mathbf{p} \right),$$

amelyek értelmesek az egész reguláris tartományon.

Megemlítjük, hogy itt a fajhő egy részecskére vonatkoztatott mennyiség. A gyakorlatban a tömegegységre vonatkoztatott mennyiséget használják fajhőként, amely az itteni fajhőnek és egy részecske tömegének a hányadosa.

Szokták Nernst tételét (a „harmadik főtétel”) úgy is megfogalmazni, hogy az abszolút nulla fok elérhetetlen, ami annak a következménye, hogy tökéletes hőszigetelést nem lehet megvalósítani, és az abszolút nulla fok közelében igen kis hőátadás is nagy hőmérsékletváltozást eredményez. Ez utóbbi megállapítás pontosan így hangzik: a 1.9. pontban mondottak szerint, ha $\frac{b}{a}$ korlátos a nulla hőmérséklet közelében, akkor Nernst-féle anyag $\mathbf{a-b}$ -fajhőjének a határértéke nulla hőmérsékleten nulla.

3.8. Látens hő

Izoterm folyamatban az első főtétel (3.3) alakjából

$$\left(\frac{\partial \mathbf{e}}{\partial v} + p\right) \dot{v} = q$$

adódik: a hőátadás arányos a térfogatváltozással; az arányossági tényezőt, vagyis az

$$l_v := \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial v} + p$$

mennyiséget **tágulási** (vagy dilatációs) **hőnek** nevezzük.

Tekintsünk most egy $(v, T) \mapsto \mathcal{M}(v, T)$ mennyiség változását izoterm folyamatban: $\dot{\mathcal{M}} = \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial v} \dot{v}$. Ezzel

$$\left(\frac{\partial \mathbf{e}}{\partial v} + p\right) \frac{1}{\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial v}} \dot{\mathcal{M}} = q.$$

A hőátadás arányos az \mathcal{M} változásával; az arányossági tényezőt, vagyis az

$$l_{\mathcal{M}} := \frac{l_v}{\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial v}}$$

mennyiséget **\mathcal{M} -látens hőnek** nevezzük.

A térfogati látens hő az iménti tágulási hő; a nyomásra vonatkozó látens hő **kompressziós hőnek** hívjuk.

A látens („rejtett”) hő elnevezés arra utal, hogy a folyamatban hőátadás van, a hőmérséklet mégsem változik.

3.9. Normális hőtágulás

Egyszerű tapasztalataink arra utalnak, hogy a tágulási hő pozitív: ahhoz, hogy egy anyag állandó hőmérsékleten kitáguljon, hőt kell közölni vele. Vigyázatra int azonban az, hogy 0°C és 4°C között a vízre ez nem igaz: akkor tágul, ha hőt vonunk el tőle. Emlékezzünk, a 1.4. pontban már más szempontból is említettük a vizet, mint ellenpéldát: a szóban forgó tartományban állandó térfogaton a hőmérséklet növelésével csökken a nyomás. E két „rendellenes” viselkedés azonban kiegyenlíti egymást; ezt a kiegyenlítődést a következő általában is fontos meghatározásban foglaljuk össze.

Definíció Azt mondjuk, hogy az egyszerű anyag **normális hőtágulású**, ha

$$\left(\frac{\partial \mathbf{e}}{\partial v} + p\right) \frac{\partial p}{\partial T} \geq 0$$

teljesül a reguláris tartományon.

Entropikus anyag normális hőtágulási, 1.7. szerint, ha az entrópia kétszer differenciálható.

3.10. Az állapotváltozás-jellemzők gyakorlati jelentősége

Az előzőekben bevezetett mennyiségek értelmezésénél és kísérleti meghatározásánál mellékes a α - β -folyamatok tényleges időbeli lefutása, csak az állapotváltozás mennyisége az érdekes. A hőmérséklet és a térfogat megváltozását a szokásos „deltával” jelölve például azt írhatjuk, hogy állandó nyomáson történő változás esetén

$$\frac{\Delta v}{v} \approx \alpha(v, T) \Delta T.$$

Ezért is nevezzük a tárgyalt mennyiségeket **állapotváltozás-jellemzőknek**. Ezek kísérletileg viszonylag könnyen, jól mérhetőek (a belső energia változása sehol sem szerepel), és felvilágosítást adnak a konstitúciós relációkról, hiszen például

$$\frac{\alpha}{\beta \kappa} = \mathfrak{p}, \quad \frac{\alpha}{\kappa} = \frac{\partial \mathfrak{p}}{\partial T}$$

(pontosabban nem egyenlőségek állnak itt, hanem csak \subset tartalmazások).

Ezekből és az állandó térfogaton vett fajhőből már meghatározhatjuk az energiára vonatkozó konstitúciós függvényt, és entropikus anyag esetén a fajlagos entrópiát is mint a fajlagos térfogat és a hőmérséklet függvényét, legalábbis lokálisan. Valóban, 1.8. szerint az R reguláris tartomány bármely (v_0, T_0) elemének egy környezetében levő (v, T) -kre

$$\epsilon(v, T) = e(v_0, T_0) + \int_{T_0}^T \mathfrak{c}_v(v, \tau) d\tau + \int_{v_0}^v \frac{\alpha(\nu, T)}{\kappa(\nu, T)} \left(T - \frac{1}{\beta(\nu, T)} \right) d\nu,$$

és entropikus anyagra

$$\mathfrak{s}(v, T) = s(v_0, T_0) + \int_{T_0}^T \frac{\mathfrak{c}_v(v, \tau)}{\tau} d\tau + \int_{v_0}^v \frac{\alpha(\nu, T)}{\kappa(\nu, T)} d\nu.$$

3.11. Az ideális gáz állapotváltozás-jellemzői

Származtassuk az előbbieken bevezetett mennyiségeket ideális gázra! Igen egyszerűen kapjuk, hogy

$$\frac{1}{\alpha_p(v, T)} = \frac{1}{\beta_v(v, T)} = T, \quad \frac{1}{\kappa_T(v, T)} = \mathfrak{l}_v(v, T) = \frac{kT}{v},$$

továbbá \mathfrak{c}_v és \mathfrak{c}_p nem függ a fajlagos térfogattól, és

$$\mathfrak{c}_p - \mathfrak{c}_v = k.$$

Tapasztalatok és elméleti (statisztikus mechanikai) megfontolások mutatják, hogy nem túl alacsony hőmérsékleten és elég kis sűrűség (nagy fajlagos térfogat esetén) egyatomos molekulák esetében a gázok állandó térfogaton vett fajhője

körülbelül $\frac{3}{2}k$, kétatomos molekulák esetében pedig $\frac{5}{2}k$. Ezért el szokták fogadni, hogy az ideális gázok fajhője független a hőmérséklettől és a fajlagos térfogattól, és (az állandó függvényt egyszerű betűvel jelölve)

- egyatomos ideális gázra $c_v = \frac{3}{2}k$,
- kétatomos ideális gázra $c_v = \frac{5}{2}k$.

Ennek megfelelően

- egyatomos ideális gázra $c_p = \frac{5}{2}k$,
- kétatomos ideális gázra $c_p = \frac{7}{2}k$.

3.12. Átalakulási hő

Eddig olyan folyamatokat tekintettünk, amelyekben az anyag halmazállapota nem változik. A halmazállapot-változásokat (elsőrendű fázisátalakulásokat) csak később tárgyaljuk, de a róluk mondandónk egy része logikailag ehhez a fejezethez tartozik; ezért kérjük az olvasót, ugorja át a következő pontokat, és térjen vissza a 6. fejezet után, amelynek a fogalmait és jelöléseit is használjuk.

Vegyünk egy anyag két olyan fázisában levő testet, amelyek elsőrendű fáziskapcsolatban vannak egymással. A fázisátalakulásban a testek tömege azaz részecskeszáma is változik, ezért az első főtétele (ideális esetben) a két testre

$$\begin{aligned}\dot{E}_1 &= Q_1 - p_1 \dot{V}_1 + \mu_1 \dot{N}_1, \\ \dot{E}_2 &= Q_2 - p_2 \dot{V}_2 + \mu_2 \dot{N}_2\end{aligned}$$

formában írhatjuk fel. Természetszerűleg csak olyan folyamatokat tekintünk, amelyekben az össz-részecskeszám állandó: $\dot{N}_1 + \dot{N}_2 = 0$.

Azt az (idealizált) esetet vizsgáljuk, amikor a halmazállapot-változás a Γ fázisgörbén levő, adott T hőmérsékleten és p nyomáson megy végbe. (Példaként gondoljunk egy edény vízre, amely adott nyomású és elég alacsony hőmérsékletű levegőben van. A víz lehül egészen a nyomásnak megfelelő fagyási hőmérsékletre, és elkezd fagyni; fagyás közben a víz hőmérséklete és nyomása – legalábbis jó közelítéssel – állandó és azonos a jég hőmérsékletével, illetve nyomásával.) Ekkor mindkét fázisban a fajlagos belső energia és a fajlagos térfogat is állandó, és az első főtétele (ideális esetben) az

$$\begin{aligned}e_1 \dot{N}_1 &= Q_1 - p v_1 \dot{N}_1 + \mu_1 \dot{N}_1, \\ -e_2 \dot{N}_1 &= Q_2 + p v_2 \dot{N}_1 - \mu_2 \dot{N}_1\end{aligned}$$

alakot ölti, ahol természetesen $v_1 = v_1(T, p)$ stb. Ebből

$$Q_1 + Q_2 = T(\mathbf{s}_1(T, p) - \mathbf{s}_2(T, p)) \dot{N}_1.$$

Az összhő arányos a részecskeszám-változással; az arányossági tényezőt, vagyis a Γ -n értelmezett

$$(T, p) \mapsto T(\mathbf{s}_1(T, p) - \mathbf{s}_2(T, p))$$

mennyiséget a második fázisból az elsőbe történő **fajlagos átalakulási hőnek** nevezzük.

Megjegyezzük, hogy a Γ -n a két fázis kémiai potenciálja megegyezik, tehát a fajlagos átalakulási hő $\mathbf{h}_1(T, p) - \mathbf{h}_2(T, p)$ alakba is írható, ahol \mathbf{h} a fajlagos entalpia a hőmérséklet és a nyomás függvényében.

Továbbá megjegyezzük, hogy a fajlagos átalakulási hő itt egy részecskére vonatkozik. Szokásos alkalmazásokban az átalakulási hőt a tömegegységre vonatkoztatják; azt tehát az itteniből úgy kapjuk meg, hogy elosztjuk az egy részecske tömegével.

3.13. Feladatok

1. A fejezet jelöléseivel

$$c_p = c_v + \alpha_p l_v v.$$

Bizonyítsuk be, hogy normális hőtágulású anyag esetén

$$c_p \geq c_v.$$

2. Mutassuk meg, hogy entropikus anyagra

$$l_v \kappa_T = \alpha_p T,$$

amiből

$$c_p - c_v = \frac{v T \alpha_p^2}{\kappa}.$$

3. Igazoljuk, hogy entropikus anyagra

$$c_v = -T \frac{\partial^2 f}{\partial T^2}.$$

4. Igazoljuk, hogy

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_{ad}} = \frac{c_p}{c_v}.$$

5. A reguláris tartományon a folytonosan differenciálható p függvénynek a fajlagos térfogat szerinti parciális deriváltja negatív, ezért az inverzfüggvény-tétel értelmében minden T -re a $v \mapsto p(v, T)$ hozzárendelés lokálisan injektív, azaz létezik lokális inverze: a fajlagos térfogat megadható a hőmérséklet és a nyomás függvényében. Jelöljük egy ilyen függvényt így: $(T, p) \mapsto v(T, p)$. Bizonyítsuk be, hogy e függvénnyel

$$\alpha(v(T, p), T) = \frac{1}{v(T, p)} \frac{\partial v(T, p)}{\partial T}, \quad \kappa(v(T, p), T) = -\frac{1}{v(T, p)} \frac{\partial v(T, p)}{\partial p}.$$

6. Használjuk az előbbi feladat jelöléseit. A fajlagos belső energia is kifejezhető lokálisan a hőmérséklet és a nyomás függvényében: $(T, p) \mapsto e(T, p)$. Mutassuk meg, hogy a fajlagos entalpia $(T, p) \mapsto h(T, p) := e(T, p) + pv(T, p)$ kifejezésével

$$c_p(v(T, p), T) = \frac{\partial h(T, p)}{\partial T}.$$

7. Igazoljuk, hogy van der Waals-anyagra

$$\frac{1}{\alpha_p(v, T)} = T \frac{v}{v-b} - \frac{2a(v-b)}{kv^2}, \quad \frac{1}{\beta_v(v, T)} = T - \frac{a(v-b)}{kv},$$

$$\frac{1}{\kappa_T(v, T)} = \frac{kTv}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^2},$$

tehát

$$\frac{\alpha_p(v, T)}{\kappa_T(v, T)} = \frac{k}{v-b}, \quad l_v(v, T) = \frac{kT}{v-b}.$$

8. Származtassuk a Clausius- és Berthelot-féle anyagokra a fejezetben megismert együtthatókat.

9. Mennyire (milyen feltételek mellett) igazak a szokásos termodinamika-könyvekben a Nernst-féle tulajdonsággal (harmadik főtétellel) kapcsolatban található következő kijelentések:

$$\lim_{T \rightarrow 0} c_p(v, T) = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} \alpha(v, T) = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} \beta(v, T) = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} \kappa(v, T) = 0.$$

4. Állapotgörbék

4.1. Általános tudnivalók

Az előző fejezet értelmezése szerint egy anyag folyamatai az állapotok időbeli változását leíró $t \mapsto (v(t), T(t))$ függvények, amelyekről most is feltesszük, hogy a reguláris tartományban futnak és folytonosan differenciálhatók. Egyelőre még most sem érintjük azt a kérdést, miként jöhet létre egy-egy ilyen folyamat.

Egy folyamat értékkészletét **állapotgörbének** nevezzük. Az állapotgörbék tehát a v - T -sík részhalmazai, többnyire valóban görbék a matematikában megismert fogalom szerint.

A 3.2. pontban bevezetett elnevezéseknek megfelelően beszélünk speciálisan izochor, izobár, izoterm és adiabatikus állapotgörbékről, ez utóbbiakat izotermáknak, illetve adiabatáknak nevezzük.

Gyakorlati szempontból a nyomás, mint jól mérhető mennyiség, kitüntetett szerepet játszik. Mint tudjuk, egy folyamat meghatározza a nyomás időbeli változását is, a $t \mapsto p(t) := \mathbf{p}(v(t), T(t))$ függvényt. A $t \mapsto (v(t), p(t))$, illetve a $t \mapsto (T(t), p(t))$ függvények értékkészletének elnevezése: a folyamathoz tartozó **állapotgörbe képe** a v - p -, illetve a T - p -síkon.

Az izochor görbék a v - T -síkon „függőleges” egyenesek része, ugyancsak ilyen a képük a v - p -síkon; tehát csak a T - p -síkbeli képük érdekes; ezek rögzített v -k esetére a $\{(T, p) \mid \mathbf{p}(v, T) = p\}$ halmazok.

Az izotermák a v - T -síkon „vízszintes” egyenesek része, képük a T - p -síkon pedig „függőleges” egyenesek része; tehát csak a v - p -síkbeli képük érdekes; ezek rögzített T -k esetére a $\{(v, p) \mid \mathbf{p}(v, T) = p\}$ halmazok, vagy ami ugyanaz, a $v \mapsto \mathbf{p}(v, T)$ függvények grafikonja.

Az izobár görbék csak a v - T -síkon érdekesek; ezek rögzített p -kre a $\{(v, T) \mid \mathbf{p}(v, T) = p\}$ alakú halmazok.

4.2. Adiabaták

Az adiabatikus folyamatokat az előző fejezetben bevezetett mennyiségekkel az

$$\mathbf{l}_v \dot{v} + \mathbf{c}_v \dot{T} = 0 \quad (4.6)$$

összefüggés jellemzi. Tudjuk a differenciálegyenletek elméletéből, hogy az ilyen folyamatok értékkészletét a v - T -síkból a

$$\frac{dT}{dv} = - \frac{\mathbf{l}_v(v, T)}{\mathbf{c}_v(v, T)}$$

differenciálegyenlet írja le.

A $\dot{p} = \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial v} \dot{v} + \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial T} \dot{T}$ egyenlőségből \dot{v} -t, illetve \dot{T} -t kifejezve és (4.6)-ba helyettesítve azt kapjuk, hogy adiabatikus folyamatokban

$$\mathbf{l}_p \dot{p} + \mathbf{c}_p \dot{T} = 0,$$

illetve

$$\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial v} \mathbf{c}_p \dot{v} - \mathbf{c}_v \dot{p} = 0.$$

Ezek szerint az adiabaták képét a T - p -, illetve a v - p -síkon a

$$\frac{dT}{dp} = -\frac{\iota_p}{\mathfrak{c}_p},$$

illetve a

$$\frac{dp}{dv} = \frac{\partial \mathfrak{p}}{\partial v} \frac{\mathfrak{c}_p}{\mathfrak{c}_v}$$

differenciálegyenlet írja le (eltekintve azoktól a kivételes pontoktól, ahol \mathfrak{c}_p , illetve \mathfrak{c}_v nulla értéket vesz fel).

Ha az anyag entropikus, és ismerjük a fajlagos entrópiáját, akkor az adiabatákat a v - T -síkon a $\{(v, T) \mid \mathfrak{s}(v, T) = \text{const}\}$ formában is meg tudjuk adni.

4.3. Az ideális gáz állapotgörbéi

Olyan ideális gázt vizsgálunk (lásd 2.1.), amelynek fajlagos belső energiája

$$\mathfrak{e}(v, T) = \lambda kT + e_0$$

alakú tetszőleges v -re és T -re.

4.3.1. Izotermák

Az ideális gáz adott T hőmérsékletéhez tartozó izotermája a v - T -síkon természetesen egy „ T magasságban futó”, a $v = 0$ értékből induló félegyenes.

Érdekesebb az izotermák képe a v - p -síkon; itt a T hőmérsékletű izoterma a

$$\{(v, p) \mid pv = kT = \text{const}\}$$

halmaz, amely az első negyedben futó hiperbolaág. Nagyobb hőmérsékletéhez „magasabban” levő hiperbolaág felel meg (4.1 ábra). Ennek alapján könnyen elképzelhetjük a \mathfrak{p} függvény grafikonját (a termikus állapotfelületet) is: az izotermákat a lap síkjában hátrafelé eltoljuk a hőmérsékletüknek megfelelő mértékben, s így kirajzolódik a 4.2 ábrán látható felület.

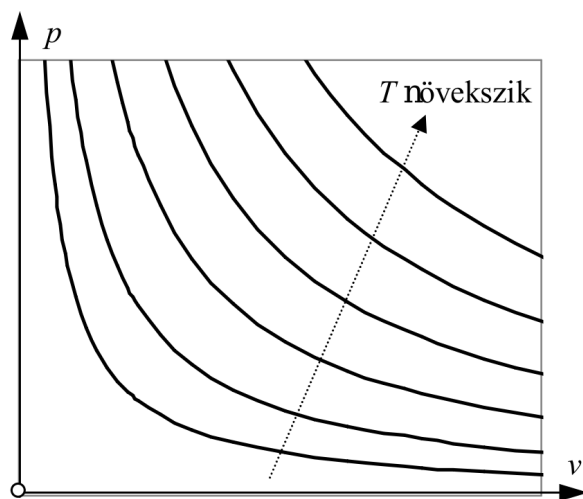
4.3.2. Izobár és izochor görbék

Az ideális gáz adott p nyomásához tartozó izobár görbéje a v - T -síkon a

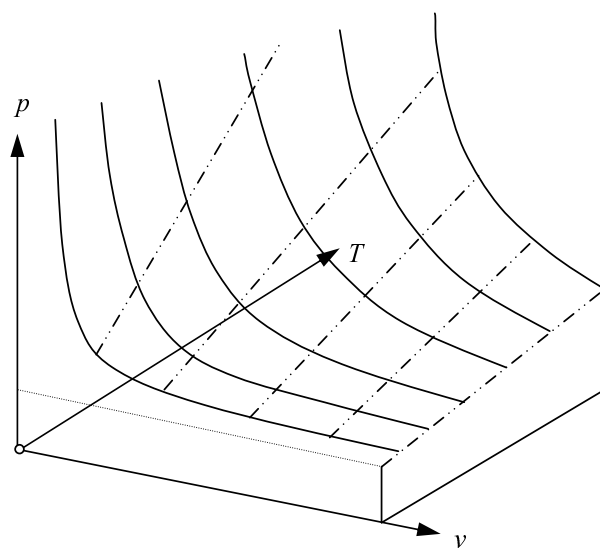
$$\left\{ (v, T) \mid T = \left(\frac{p}{k} \right) v \right\}$$

halmaz, amely az origón áthaladó félegyenes az első negyedben. Nagyobb nyomáshoz meredekebb egyenes tartozik (4.3 ábra).

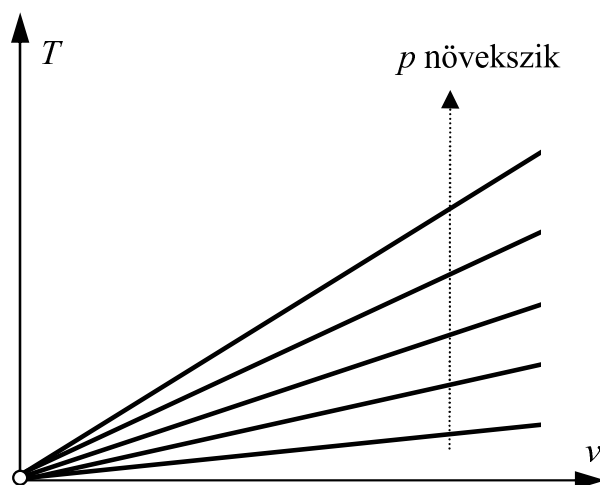
Az izochor görbék a v - T síkon függőleges félegyenesek; viszont az előzőhöz hasonlóan, a T - p -síkon az origón áthaladó félegyenesek. Nagyobb fajlagos térfogathoz meredekebb egyenes tartozik.



4.1 Ábra Az ideális gáz izotermái



4.2 Ábra Az ideális gáz termikus állapotfelülete



4.3 Ábra Az ideális gáz izobár görbéi

4.3.3. Adibaták

Az ideális gáz entropikus, tehát adiabatái az izentropikus görbék; az entrópia 2.1. pontbeli kifejezése alapján ezek a v - T -síkon

$$\{(v, T) \mid T^\lambda v = \text{const}\},$$

illetve a szokásos

$$\gamma := \frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{1}{\lambda}$$

jelöléssel

$$\{(v, T) \mid T v^{\gamma-1} = \text{const}\}$$

alakúak; az adiabatákat a másik két síkon

$$\{(v, p) \mid p v^\gamma = \text{const}\},$$

illetve

$$\{(T, p) \mid T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{const}\}$$

alakban adhatjuk meg.

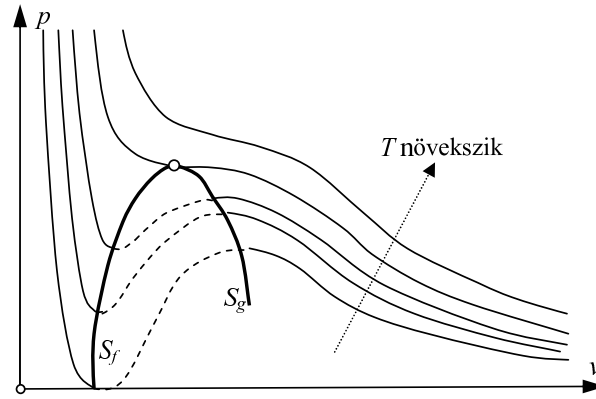
4.4. A van der Waals-anyag állapotgörbéi

Olyan van der Waals-anyagot vizsgálunk (lásd 2.2.), amelynek fajlagos belső energiája

$$\epsilon(v, T) = \lambda kT - \frac{a}{v} + e_0$$

alakú tetszőleges v -re és T -re; tehát a reguláris tartománya

$$R = \left\{ (v, T) \mid v > b, \quad -\frac{kT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} < 0 \right\}.$$



4.4 Ábra A van der Waals-anyag izotermái

4.4.1. Izotermák

Idézzük fel a 2.1 ábrát. A van der Waals-anyag adott T hőmérsékletre tartozó izotermája a v - T -síkon

- ha $T \geq T_c$, akkor a „ T magasságban futó”, a $v = b$ értékből induló félegyenes,
- ha $T < T_c$, akkor a „ T magasságban futó”, a $v = b$ értékből induló félegyenesnek két – egy véges és egy végtelen – szakasza.

Érdekesebb az izotermák képe a v - p -síkon; itt a T hőmérsékletű izoterma a

$$v \mapsto p(v, T) = \frac{kT}{(v-b)} - \frac{a}{v^2} \quad (v > b)$$

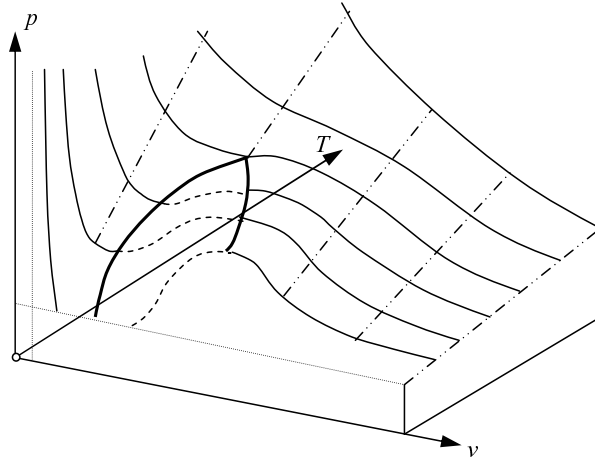
folytonosan differenciálható függvény grafikonjának az a része, ahol a deriváltja negatív vagy nulla (a negatív érték a reguláris tartományhoz tartozik).

Azt találjuk a van der Waals-féle anyag $T_c = \frac{8a}{27kb}$ kritikus hőmérsékletével, hogy

- ha $T > T_c$, akkor a derivált mindenütt negatív,
- ha $T = T_c$, akkor a derivált mindenütt negatív, kivéve a v_c pontot, ahol nulla,
- ha $T < T_c$, akkor a derivált valamely v_1 és v_2 helyen nulla, $v_1 < v_c < v_2$, a $]v_1, v_2[$ intervallumon pozitív, v_1 -nél kisebb és v_2 -nél nagyobb helyeken negatív.

Az izotermákat a v - p -síkon a 4.4 ábra szemlélteti. Az izotermákat a konstitúciós tartományon kívül is a p függvény formulájának megfelelően megrajzoltuk: a szaggatott vonal mutatja a „nem valódi részt”. A formális izotermák lokális szélsőértékeit összekötő vastag vonalak a konstitúciós tartomány határának, a spinodális görbéknek felelnek meg; az egyszerűség kedvéért ezeket is az S_f és S_g szimbólummal jelöltük.

Ennek alapján könnyen elképzelhetjük a p függvény grafikonját (amelyet szokás termikus állapotfelületnek hívni) is: az izotermákat a lap síkjában hátrafelé eltoljuk a hőmérsékletüknek megfelelő mértékben, s így kirajzolódik a 4.5 ábrán látható felület.



4.5 Ábra A van der Waals-anyag termikus állapotfelülete

4.4.2. Izobár görbék

A van der Waals-féle anyagnak az adott p nyomáshoz tartozó izobár görbéje a v - T -síkon a

$$\left\{ (v, T) \mid v > b, \quad T > \frac{2a}{k} \frac{(v-b)^2}{v^3}, \quad T = \frac{1}{k} \left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v-b) \right\}$$

halmaz. Ez a

$$v \mapsto \frac{1}{k} \left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v-b)$$

függvény grafikonjának az a része, amely benne van a konstitúciós tartományban.

Elemi differenciálszámítási módszerekkel megvizsgálhatjuk az ilyen függvény menetét.

Azt kapjuk, hogy

- ha $p > p_c$, akkor a függvény deriváltja mindenütt pozitív,
- ha $p = p_c$, akkor a függvény deriváltja mindenütt pozitív, kivéve a v_c pontot, ahol nulla,
- ha $p < p_c$, akkor a függvény deriváltja a reguláris tartományban pozitív, a konstitúciós tartományon kívül negatív.

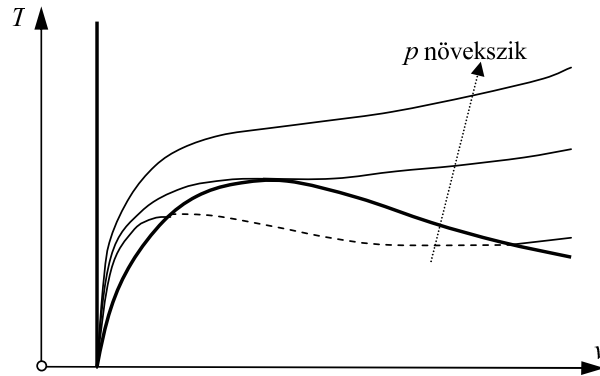
Néhány izobár görbe képét a 4.6 ábra mutatja.

4.4.3. Adiabaták

A van der Waals-féle anyag entropikus, ezért adiabatái az izentropikus görbék; az entrópia 2.2. pontbeli kifejezése alapján ezek

$$\{(v, T) \mid T^\lambda (v-b) = \text{const}\}$$

alakúak.



4.6 Ábra A van der Waals-anyag izobár görbéi

4.5. Feladatok

1. Származzassuk az ideális gáz adiabatáit az entrópia ismerete nélkül a 4.2. pontban megismert differenciálegyenlettel!
2. Írjuk le a van der Waals-anyag adiabatáit a v - p -síkon és a T - p -síkon is.
3. Bármely van der Waals-anyagra (akármilyen a és b esetén) bevezetve a

$$\nu := \frac{v}{v_c}, \quad \tau := \frac{T}{T_c}, \quad \pi := \frac{p}{p_c}$$

dimenziótlan mennyiségeket, a nyomásfüggvényt

$$\pi(\nu, \tau) = \frac{8\tau}{3\nu - 1} - \frac{3}{\nu^2}$$

formában reprezentálhatjuk. Rajzoljuk le ezekben a változóknak a konstitúciós tartományt, a kritikus pontot, az izotermákat és az izobár görbéket.

4. Mutassuk meg, hogy van der Waals-anyagra

$$c_p(v_c, T) - c_v(v_c, T) = \frac{kT}{T - T_c},$$

$$\kappa(v_c, T) = \frac{3k}{4b} \frac{1}{T - T_c},$$

ahol természetesen $T > T_c$.

5. Igazoljuk, hogy van der Waals-anyagra

$$\frac{\partial p}{\partial v}(v_c, T_c) = \frac{\partial^2 p}{\partial v^2}(v_c, T_c) = 0!$$

6. Vizsgáljuk meg az 1.10. 3. feladatban szereplő anyagok izotermáit, izobár görbéit, adiabatáit!
7. Vizsgáljuk meg a Clausius- és a Berthelot-féle anyagok izotermáit, izobár görbéit, adiabatáit!
8. Egy anyag *piezotropikus pontjának* hívjuk a konstitúciós tartomány azon (v, T) pontját, ahol $\frac{\partial p}{\partial T}(v, T) = 0$, a piezotropikus pontok összessége pedig a *piezotróp* elnevezést viseli.

Keressük meg az ideális gáz, a van der Waals-féle, a Clausius-féle, a Berthelot-féle anyag, valamint az 1.10. 3. feladatban szereplő anyagok piezotrópját!

5. Kanonikus változók

5.1. Alapvető összefüggések

Az egyszerű anyagoknak a definíciójukból eredő alapvető tulajdonsága – a fajlagos belső energia a hőmérséklet szigorúan monoton növekvő függvénye –

folytán a hőmérséklet és a fajlagos belső energia közötti kapcsolat megfordítható, azaz a hőmérséklet kifejezhető a fajlagos belső energia és a fajlagos térfogat, az úgynevezett **kanonikus változók** függvényében. Ez azt jelenti, hogy adott a

$$\{(\boldsymbol{\epsilon}(v, T), v) \mid (v, T) \in D\}$$

halmazon a \mathbb{T} függvény úgy, hogy

$$\mathbb{T}(\boldsymbol{\epsilon}(v, T), v) = T,$$

illetve

$$\boldsymbol{\epsilon}(v, \mathbb{T}(e, v)) = e.$$

A gyakorlat (tapasztalás) szempontjából a közvetlenül mérhető v és T a természetes változók, viszont az elméleti vizsgálatokra – főként folyamatok dinamikájával kapcsolatban – sokszor az e és v kanonikus változók alkalmasabbak. A termodinamika egyik technikai jellegű nehézsége az, hogy viszonylag egyszerű $(v, T) \mapsto \boldsymbol{\epsilon}(v, T)$ esetén sem mindig tudjuk expliciten megadni az $(e, v) \mapsto \mathbb{T}(e, v)$ függvényt. Ez azonban csak technikai nehézség, amely nem kisebbíti a kanonikus változók elméleti használatának a jelentőségét.

Természetesen a nyomás, a kémiai potenciál, és minden más mennyiség, a fajlagos entrópia, entalpia és szabad energia is kifejezhetők az (e, v) változók függvényében:

- $\mathbf{p}(e, v) := \mathbf{p}(v, \mathbb{T}(e, v))$,
- $\boldsymbol{\mu}(e, v) := \boldsymbol{\mu}(v, \mathbb{T}(e, v))$,
- $\mathbf{s}(e, v) := \mathbf{s}(v, \mathbb{T}(e, v))$,
- $\mathbf{f}(e, v) := \mathbf{f}(v, \mathbb{T}(e, v))$,
- $\mathbf{h}(e, v) := \mathbf{h}(v, \mathbb{T}(e, v))$,

és persze

$$\mathbf{p}(v, T) = \mathbf{p}(\boldsymbol{\epsilon}(v, T), v)$$

stb. is fenn áll.

Ezekből adódnak a parciális deriváltakra vonatkozó

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbb{T}}{\partial e} &= \frac{1}{\frac{\partial \boldsymbol{\epsilon}}{\partial T}} \bullet, & \frac{\partial \mathbb{T}}{\partial v} &= -\frac{\frac{\partial \boldsymbol{\epsilon}}{\partial v}}{\frac{\partial \boldsymbol{\epsilon}}{\partial T}} \bullet, \\ \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial e} &= \frac{\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial T}}{\frac{\partial \boldsymbol{\epsilon}}{\partial T}} \bullet, & \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial v} &= \left(\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial v} - \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial T} \frac{\frac{\partial \boldsymbol{\epsilon}}{\partial v}}{\frac{\partial \boldsymbol{\epsilon}}{\partial T}} \right) \bullet, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \boldsymbol{\epsilon}}{\partial T} &= \frac{1}{\frac{\partial \mathbb{T}}{\partial e}} \bullet, & \frac{\partial \boldsymbol{\epsilon}}{\partial v} &= -\frac{\frac{\partial \mathbb{T}}{\partial v}}{\frac{\partial \mathbb{T}}{\partial e}} \bullet, \\ \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial T} &= \frac{\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial e}}{\frac{\partial \mathbb{T}}{\partial e}} \bullet, & \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial v} &= \left(\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial v} - \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial e} \frac{\frac{\partial \mathbb{T}}{\partial v}}{\frac{\partial \mathbb{T}}{\partial e}} \right) \bullet. \end{aligned}$$

összefüggések, amelyek úgy értendők, hogy igazak mindenütt, ahol a függvények differenciálhatók. A \bullet egy megfelelő függvénnyel való kompozícióra utal. Ugyanis például $\frac{\partial \mathbb{T}}{\partial e}$ változója e és v , míg $\frac{1}{\frac{\partial \boldsymbol{\epsilon}}{\partial T}}$ változója v és T , tehát ez a két mennyiség nem lehet egyenlő egymással; viszont

$$\frac{\partial \mathbb{T}}{\partial e}(e, v) = \frac{1}{\frac{\partial \boldsymbol{\epsilon}}{\partial T}}(v, \mathbb{T}(e, v)).$$

Ezt a hosszadalmas formulát rövidíti a fenti jelölés. Ha figyelmesek vagyunk, és mindig észben tartjuk, hogy miről van szó, a szokásnak megfelelően a \bullet jelet is elhagyhatjuk.

Mivel a reguláris tartományon az ϵ függvény folytonosan differenciálható és a deriváltja mindenütt pozitív, inverze, a T függvény és vele együtt p is folytonosan differenciálható az

$$\{(\epsilon(v, T), v) \mid (v, T) \in R\}$$

halmazon, és a belső stabilitási feltételek valamint a fenti formulák következtében a

$$\frac{\partial T}{\partial e} > 0, \quad (5.7)$$

$$\frac{\partial p}{\partial v} \frac{\partial T}{\partial e} - \frac{\partial p}{\partial e} \frac{\partial T}{\partial v} < 0 \quad (5.8)$$

egyenlőtlenségek teljesülnek.

Vegyük észre, hogy az utolsó egyenlőtlenség bal oldalán a (T, p) függvény deriváltjának, a

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial e} & \frac{\partial T}{\partial v} \\ \frac{\partial p}{\partial e} & \frac{\partial p}{\partial v} \end{pmatrix}$$

mátrixnak a determinánsa áll.

Végül megemlítjük, hogy a termodinamika szokásos irodalmában ugyanaz az e jelöli a fajlagos belső energia értékeit (azaz egy változót) és az ϵ függvényt is, hasonlóan T változó is és a T függvény is, sőt p a változó is, a p függvény is és a p függvény is. Hogy egy parciális deriváltakat tartalmazó formulában melyik függvényről van szó, arra hagyományosan zárójel mellé indexbe tett változóval utalnak; például a mi jelöléseinkkel összevetve,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial e}\right)_v := \frac{\partial T}{\partial e},$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial e}\right)_v := \frac{\partial p}{\partial e},$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T := \frac{\partial p}{\partial v}.$$

Ezekkel a jelölésekkel igencsak hosszadalmasak lennének a fenti formulák. Szerencsésebbnek tartjuk, hogy különböző betűtípusokkal utalunk arra, mely változók függvényeiről van szó. Tehát:

- a (v, T) változó függvényei p , ϵ , μ , s , stb.,
- az (e, v) változó függvényei T , p , μ , s , stb.

Adott esetekben, ha szükségesnek látjuk, fel is hívjuk a figyelmet a függvények változóira.

5.2. Entropikusság a kanonikus változókbán

A kanonikus változókbán az entropikusság feltétele egyszerűbbé válik. Tekintsük ugyanis az

$$\mathfrak{s}(e, v) := \mathfrak{s}(v, \mathbb{T}(e, v))$$

entrópiafüggvényt és tegyük fel, hogy az anyag entropikus. Ekkor az entropikusság 1.7. definíciójából és a parciális deriváltakra vonatkozó 5.1. pontbeli egyenlőségekből azonnal következik, hogy

$$\frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial e} = \frac{1}{\mathbb{T}}, \quad \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial v} = \frac{p}{\mathbb{T}}, \quad \text{azaz} \quad D\mathfrak{s} = \left(\frac{1}{\mathbb{T}}, \frac{p}{\mathbb{T}} \right),$$

ahol $D\mathfrak{s}$ az \mathfrak{s} deriváltját jelöli.

Ha a fajlagos entrópia kétszer differenciálható, akkor az entropikus tulajdonság szükséges feltétele – a vegyes másodrendű parciális deriváltak egyenlősége folytán – az, hogy

$$\frac{\partial \mathbb{T}}{\partial v} = p \frac{\partial \mathbb{T}}{\partial e} - \mathbb{T} \frac{\partial p}{\partial e}$$

teljesüljön.

Entropikus anyagra a fajlagos entrópia a reguláris tartományon kétszer differenciálható, és a második deriváltja

$$D^2\mathfrak{s} = -\frac{1}{\mathbb{T}^2} \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathbb{T}}{\partial e} & \frac{\partial \mathbb{T}}{\partial v} \\ p \frac{\partial \mathbb{T}}{\partial e} - \mathbb{T} \frac{\partial p}{\partial e} & p \frac{\partial \mathbb{T}}{\partial v} - \mathbb{T} \frac{\partial p}{\partial v} \end{pmatrix}. \quad (5.9)$$

A zárójelben lévő mátrix szimmetrikus (az előző pontban szereplő szükséges feltétel miatt); determinánsa pedig

$$\mathbb{T} \left(-\frac{\partial \mathbb{T}}{\partial e} \frac{\partial p}{\partial v} + \frac{\partial \mathbb{T}}{\partial v} \frac{\partial p}{\partial e} \right).$$

A belső stabilitási feltételek szerint a mátrix bal felső sarkában álló elem és a mátrix determinánsa pozitív, ami egyenértékű azzal, hogy a mátrix pozitív definit. Minthogy a mátrix előtt negatív szorzó áll, megállapíthatjuk:

Entropikus anyag fajlagos entrópiájának mint az (e, v) változók függvényének második deriváltja a reguláris tartományon negatív definit.

Felhívjuk a figyelmet a tévedés elkerülése végett: a fajlagos entrópia második deriváltjára vonatkozó iménti állítás csak az (e, v) változókbán érvényes, azaz $(v, T) \mapsto \mathfrak{s}(v, T)$ második deriváltjára nem áll fenn.

5.3. Feladatok

1. Az 1.10.3. feladat példáiból melyikben tudjuk expliciten is megadni a hőmérsékletet a fajlagos belső energia és a fajlagos térfogat függvényében?

2. Mutassuk meg, hogy entropikus anyagra a kanonikus reguláris tartományon

$$\frac{\partial \mu}{\partial e} = v \frac{\partial p}{\partial e} - s \frac{\partial \mathbb{T}}{\partial e}, \quad \frac{\partial \mu}{\partial v} = v \frac{\partial p}{\partial v} - s \frac{\partial \mathbb{T}}{\partial v},$$

amelyet

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \mu}{\partial e} \\ \frac{\partial \mu}{\partial v} \end{pmatrix} = (-s, v) \begin{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial e} & \frac{\partial T}{\partial v} \\ \frac{\partial p}{\partial e} & \frac{\partial p}{\partial v} \end{pmatrix},$$

illetve

$$D\mu = (-s, v)D(T, p)$$

alakba is írhatunk.

3. Entropikus anyag esetén $\frac{\partial s}{\partial e} = \frac{1}{T} > 0$, ezért legalábbis lokálisan a fajlagos belső energiát ki lehet fejezni a fajlagos entrópia és a fajlagos térfogat függvényében. Jelöljön \hat{e} egy ilyen függvényt. Ekkor persze minden más mennyiség is megadható s és v függvényében; jelöljük ezeket is a szokásos szimbólumok fölé tett „kalappal”. Bizonyítsuk be, hogy

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

4. Targyaljuk az állapotgörbékét az e - v -síkon! Mutassuk meg speciálisan, hogy az adiabatákat a $\frac{de}{dv} = -p(e, v)$ differenciálegyenlet határozza meg!

6. Fázisok

6.1. Bevezető gondolatok

Egy anyag fázisa az anyag valamely jellegzetes tulajdonságokkal rendelkező megjelenési formája. Közismert fázisok a szilárd, a folyékony és a légnemű halmazállapot. Ezen túl azonban sokféle fázis létezhet: különböző fázisok például egy anyag szilárd halmazállapotában a különböző kristályos módosulatok (allotrop változatok). A halmazállapot-változások látványos, jól megfogható jelenségek, amelyekben a fajlagos térfogat ugrásszerűen megnő vagy lecsökken, hő szabadul fel vagy nyelődik el. Egyéb fázisátalakulások általában már csak bizonyos másodlagos mennyiségek ugrásszerű vagy „irreguláris” változásában nyilvánulnak meg, például a fajhő „végtelen” nagy lesz.

Tudjuk, hogy a víz bizonyos hőmérsékleteken és nyomásokon szilárd, másokon folyékony, ismét másokon légnemű. A különféle kristályos módosulatokat is az jellemzi, mely hőmérsékleten és nyomáson léteznek.

A tapasztalat arra utal, hogy egy anyag fázisait a hőmérséklettel és a nyomással lehet meghatározni. Jól ismertek az alapvető fázisdiagramok, amelyek a T - p -síkon mutatják a halmazállapotokat, illetve az allotrop változatokat elválasztó úgynevezett **fázisgörbékét** (6.1 ábra).

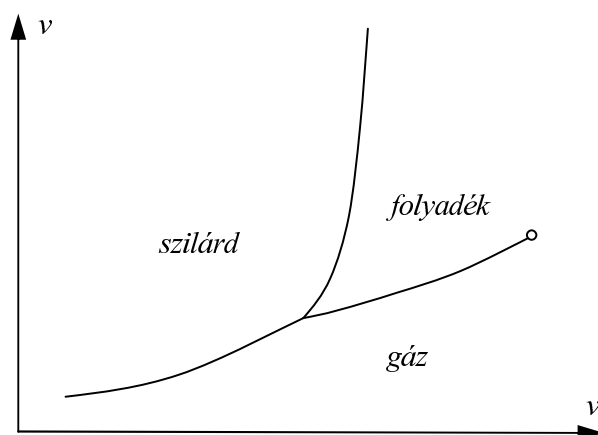
Itt rögtön feltűnik az a ritkán hangsúlyozott, de jól ismert tény, hogy a folyadék- és gázfázist elválasztó vonal véget ér az úgynevezett kritikus pontban. E fölött a kétféle fázis „összemosódik”, nem lehet megkülönböztetni őket.

A halmazállapotokat elválasztó vonalak meghatározásában az eddig háttérben levő kémiai potenciál jut szerephez: a fázisgörbékét abból a feltételből szokták származtatni, hogy a „szomszédos” halmazállapotoknak megfelelő kémiai potenciálok – mint T és p függvényei – vegyenek fel egyenlő értéket; azaz ha μ_1 és μ_2 jelöli két halmazállapot kémiai potenciálját, akkor a fázisgörbe a

$$\{(T, p) \mid \mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)\}$$

halmaz. Ezt azonban kétségesé teszi az az előbb említett tény, hogy a folyadék- és gázfázis összemosódik.

A mondottak figyelmeztetnek a fázisokkal kapcsolatos buktatókra, de egyben útmutatást is adnak arra, mi a teendőnk:



6.1 Ábra Fázisgörbék

1. meg kell adnunk az egyszerű anyagok fázisainak pontos fogalmát, amely tükrözi, hogy egy fázisban az állapotokat a hőmérséklettel és a nyomással lehet jellemezni,
2. le kell írunk pontosan a különböző fázisok kapcsolatait (a fázisgörbéket és egyebeket).

6.2. A fázis definíciója

A továbbiakhoz célszerű bevezetni a (v, T) változóiban értelmezett \mathcal{T} (triviális) hőmérsékletfüggvényt, azaz

$$\mathcal{T}(v, T) := T.$$

Az előbbi 1. megállapításunk szerint egy fázisban az állapotok a hőmérséklettel és a nyomással jellemezhetők. Ez a következőt jelenti: egy fázis, jelöljük Z -vel, állapotok bizonyos összessége, amelyben a fajlagos térfogatot ki lehet fejezni a hőmérséklet és a nyomás függvényében, azaz meg lehet adni egy $(T, p) \mapsto v_Z(T, p)$ függvényt úgy, hogy $p(v_Z(T, p), T) = p$. Csak az a kérdés, pontosan miként határozható meg ilyen Z és v_Z .

Tudjuk, hogy a reguláris tartományon belül rögzített T esetén a $v \mapsto p(v, T)$ függvény lokálisan injektív (szigorúan monoton csökken), ezért a

$$(v, T) \mapsto (\mathcal{T}, p)(v, T) = (T, p(v, T)) \quad (6.10)$$

függvény is lokálisan injektív. Egy olyan tartományon, ahol injektív, az inverze megadja v -t a (T, p) függvényében. Egy fázist épp úgy határozunk meg, mint egy lehető legbővebb olyan összefüggő halmazt, amelyen a (6.10) függvény injektív.

Mindezek már kínálják az alábbi pontos meghatározást.

Definíció $A(D, p, \epsilon, \mu, R)$ egyszerű anyag egy **fázisa** az R reguláris tartomány olyan Z összefüggő nyílt részhalmaza, amelyen (\mathcal{T}, p) injektív, és Z maximális ezzel a tulajdonsággal, azaz ha N összefüggő nyílt halmaz, amelyen a fenti függvény injektív és $Z \subset N$, akkor $Z = N$.

Megmutatható, hogy a reguláris tartomány minden eleme benne van egy fázisban. Ennek bizonyítása egyszerű, de nem hétköznapi matematikai eszközt,

Zorn lemmáját használja fel. Aki ezt nem ismeri, fogadja el a fenti állítást. Íme a bizonyítás: legyen (v, T) az R eleme. Azoknak az összefüggő nyílt halmazoknak az összessége, amelyek tartalmazzák (v, T) -t és amelyekben $(\mathcal{T}, \mathbf{p})$ injektív, nem üres, mert van a (v, T) -nek ilyen környezete. Ez a halmazrendszer a tartalmazással rendezett halmaz. Vegyünk benne egy láncot; nyilvánvaló, hogy a láncbeli elemek uniója is benne van a szóban forgó halmazrendszerben, és ez a lánc felső korlátja. Zorn lemmája szerint létezik a halmazrendszerben maximális elem, és ezt kellett igazolnunk.

A fázis meghatározása nem zárja ki, hogy egy állapot esetleg több fázishoz is tartozzon, ami megfelel annak a ténynek, hogy a folyadék- és gázfázis a kritikus pont fölött összemosódik, amit kitűnően szemléltet a van der Waals-anyagok példája a következő pontban.

A termodinamika szokásos irodalmában a fázisról csak intuitív módon beszélnek, pontos meghatározást nem adnak.

Egy lehetséges félreértés elkerülése érdekében idézünk egy termodinamikai könyvből: „A termodinamikai értelemben vett fázisnak nem szükségszerűen kell összefüggőnek lennie; ha egy telített oldattal egy kristályhalmaz érintkezik, az egész halmaz egyetlen fázisnak számít, mindaddig, amíg egyféle kristály van jelen.” Egyszerűen szólva ez például azt mondja: vízben úszkáló (azonos kristályszerkezetű) jégdarabok egyetlen fázisnak számítanak.

Az idézet nem-összefüggőségre figyelmeztet, mi pedig épp hogy összefüggő halmaznak definiáltuk a fázist. Az idézetbeli nem-összefüggőség valójában nem fázisra vonatkozik (nem jégre), hanem azonos fázisú testekre (jégdarabokra), a nem-összefüggőség tehát ott a *fizikai térben* különálló testeket jelent. Ezzel szemben a fázis az adott meghatározásunk szerint a v - T -síkon jelent egy összefüggő halmazt.

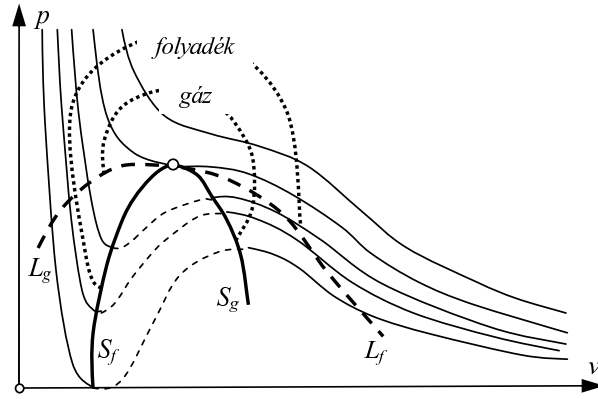
Jegyezzük meg: egy anyagnak lehetnek különböző fázisai (például a víznek, a H_2O -nak a szilárd (jég), a folyékony (a hétköznapi víz) és a légnemű (gőz)). Természetesen különböző testek lehetnek ugyanazon anyag azonos fázisában (például különböző jégdarabok).

6.3. A van der Waals-anyag fázisai

Rajzoljuk meg az izobár görbéket a 4.6 ábrának megfelelően! Fektessünk vízszintes egyenest a kritikus hőmérséklet alatti mindegyik izobár görbe lokális maximumán keresztül, és jelöljük meg, hol metszi ez az egyenes ugyanazt az izobár görbét; a pontok összessége kijelöl egy L_g görbét. Elvégezve ugyanezt az izobár görbék lokális minimumával is kapjuk az L_f görbét.

Sajnos az 4.6 ábrába nehézkes az L_g és L_f görbéket berajzolni. Ezért – a szokásnak megfelelően – inkább a v - p síkon szemléltetjük a fázisokat, lényegében hasonló módon, amint azt a 6.2 ábra mutatja.

Rajzoljuk meg az izotermákat a 4.4 ábrának megfelelően. Fektessünk vízszintes egyenest a kritikus hőmérséklet alatti mindegyik izoterma lokális maximumán keresztül, és jelöljük meg, hol metszi ez az egyenes ugyanazt az izotermát; a pontok összessége kijelöl egy görbét, amely az előbbi L_g -nek felel meg, és itt is ugyanazzal a betűvel jelöljük (mint a spinodális görbék esetén). Elvégezve ugyanezt az izotermák lokális minimumával is kapjuk az L_f görbét. A 6.2 ábra szemléltetése szerint jól látszik, hogy az L_g görbe és az S_g spinodális görbe fölötti rész a gázfázisnak felel meg, az S_f spinodális görbe és az L_f fölötti rész pedig a folyadékfázisnak.



6.2 Ábra A van der Waals-anyag fázisai

A két fázis közös részének az L_g és L_f görbék fölötti rész felel meg. Az S_f és L_g közötti tartomány a tisztán folyadékfázist, az S_g és L_f közötti tartomány a tisztán gázfázist reprezentálja.

Figyelem: a szóban forgó halmazok nem fázisok, hiszen a v - p sík részei és nem a v - T síké; ezért használtuk a „felel meg” és a „reprezentálják” kifejezést.

6.4. A fázisok hőmérséklet–nyomás-jellemzése

Vegyük a (D, p, ϵ, μ, R) anyag egy Z fázisát. A (T, p) függvény Z -n folytonosan differenciálható injekció, a deriváltja

$$\begin{pmatrix} 0 & \frac{\partial p}{\partial v} \\ 1 & \frac{\partial p}{\partial T} \end{pmatrix},$$

amelynek a determinánsa sehol sem nulla, tehát (T, p) a Z -re leszűkítve összefüggő nyílt halmazon értelmezett folytonosan differenciálható inverzzel rendelkezik, amelyet

$$(T, p) \mapsto (\mathbf{v}_Z(T, p), T)$$

formában jelölünk; \mathbf{v}_Z megadja a fázisban a fajlagos térfogatot a hőmérséklet és a nyomás függvényében. Tehát jelölésünk szerint

$$\mathbf{v}_Z(T, \mathbf{p}(v, T)) = v, \quad \mathbf{p}(\mathbf{v}_Z(T, p), T) = p.$$

Természetesen a fajlagos belső energia, a kémiai potenciál, és minden más mennyiség, a fajlagos entrópia, entalpia és szabad energia is kifejezhetők a (T, p) változók függvényében az adott fázisban:

- $e_Z(T, p) := \epsilon(\mathbf{v}_Z(T, p), T)$,
- $\mu(T, p) := \mu(\mathbf{v}_Z(T, p), T)$,
- $s_Z(T, p) := s(\mathbf{v}_Z(T, p), T)$,
- $h_Z(T, p) := h(\mathbf{v}_Z(T, p), T)$,
- $f_Z(T, p) := f(\mathbf{v}_Z(T, p), T)$,

és persze

$$\epsilon(v, T) = e_Z(T, \mathbf{p}(v, T))$$

stb. is fenn áll a Z -ben levő minden (v, T) esetén.

A fenti meghatározásokból többek között a következő összefüggések adódnak:

$$\begin{aligned} \frac{\partial v_Z}{\partial p} &= \frac{1}{\frac{\partial p}{\partial v}} \bullet, & \frac{\partial v_Z}{\partial T} &= -\frac{\frac{\partial p}{\partial T}}{\frac{\partial p}{\partial v}} \bullet, \\ \frac{\partial e_Z}{\partial p} &= \frac{\frac{\partial e}{\partial v}}{\frac{\partial p}{\partial v}} \bullet, & \frac{\partial e_Z}{\partial T} &= \left(\frac{\partial e}{\partial T} - \frac{\partial e}{\partial v} \frac{\frac{\partial p}{\partial T}}{\frac{\partial p}{\partial v}} \right) \bullet, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial v} &= \frac{1}{\frac{\partial v_Z}{\partial p}} \bullet, & \frac{\partial p}{\partial T} &= -\frac{\frac{\partial v_Z}{\partial T}}{\frac{\partial v_Z}{\partial p}} \bullet, \\ \frac{\partial e}{\partial v} &= \frac{\frac{\partial e_Z}{\partial p}}{\frac{\partial v_Z}{\partial p}} \bullet, & \frac{\partial e}{\partial T} &= \left(\frac{\partial e_Z}{\partial T} - \frac{\partial e_Z}{\partial p} \frac{\frac{\partial v_Z}{\partial T}}{\frac{\partial v_Z}{\partial p}} \right) \bullet. \end{aligned}$$

Itt a \bullet jel ugyanolyan szerepet játszik, mint a 5.1. pontban. A hagyományos jelöléssel pedig például

$$\left(\frac{\partial e}{\partial p} \right)_T := \frac{\partial e_Z}{\partial p}.$$

Fontos szerep jut fázisokkal kapcsolatban a **fázis kémiai potenciáljának**, azaz μ_Z -nek, a kémiai potenciálnak a hőmérséklet és a nyomás függvényében.

Entropikus anyagra a Gibbs–Duhem-relációkból (lásd 1.7.) azt kapjuk, hogy

$$\frac{\partial \mu_Z}{\partial T} = -s_Z, \quad \frac{\partial \mu_Z}{\partial p} = v_Z \quad (6.11)$$

6.5. A változók cserélgetése

Az előzőek szerint **egyetlen fázisra korlátozódva** – de csak ekkor! – jogos a termodinamika szokásos tárgyalásaiban gyakori változócsere, azaz tetszés szerint választhatjuk meg a fázis állapotát leíró változókat (amelyek lehetnek (v, T) vagy (e, v) vagy (T, p) vagy (s, v) vagy (s, p) stb.), továbbá szabadon használhatjuk a deriváltakra vonatkozó összefüggéseket, hiszen folytonosan differenciálható függvényekről van szó.

6.6. Egy hasznos formalizmus

A termodinamika szokásos tárgyalásaiban lépten-nyomon felbukkannak „differenciálok” és „infinitezimális mennyiségek” pontos meghatározás nélkül; az ezekkel felírt összefüggések értelmezhetősége sokszor kétséges.

Most pontos értelmet adunk a szokásos differenciáloknak.

Egy egyszerű anyag entrópiájára formálisan a

$$Ts = e + pv - \mu$$

összefüggés igaz, a differenciálokra pedig

$$s dT + T ds = de + v dp + p dv - d\mu. \quad (6.12)$$

Az entropikusság feltételét ezen a nyelven

$$Tds = de + pdv$$

formában, vagy ami ugyanaz, a Gibbs–Duhem-relációt

$$d\mu = -sdT + vdp$$

formában fejezhetjük ki.

Továbbá az $f = e - Ts$ fajlagos szabadenergiára

$$df (= de - sdT - Tds) = -pdv - sdT,$$

és a $h = e + pv$ fajlagos entalpiára

$$dh (= de + vdp + pdv) = Tds + vdp.$$

Ezek a formulák könnyen észben tartható formális szabályok, amelyek összefoglalják az eddig bevezetett függvényekre vonatkozó ismereteinket oly módon, hogy d a függvények deriváltjait jelöli az adott változókra vonatkozóan.

Például, ha a (v, T) változókat használjuk, akkor

$$d = \left(\frac{\partial}{\partial v}, \frac{\partial}{\partial T} \right),$$

és így

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial v}, \frac{\partial v}{\partial T} \right) = (1, 0), \quad dT = \left(\frac{\partial T}{\partial v}, \frac{\partial T}{\partial T} \right) = (0, 1),$$

$$de = \left(\frac{\partial e}{\partial v}, \frac{\partial e}{\partial T} \right) \quad ds = \left(\frac{\partial s}{\partial v}, \frac{\partial s}{\partial T} \right) \quad \text{stb.}$$

Ha az (e, v) változókat használjuk, akkor

$$d = \left(\frac{\partial}{\partial e}, \frac{\partial}{\partial v} \right),$$

és így

$$de = (1, 0), \quad dv = (0, 1), \quad dT = \left(\frac{\partial T}{\partial e}, \frac{\partial T}{\partial v} \right) \quad \text{stb.}$$

Ha a (T, p) változókat használjuk (ami mindig lehetséges egy Z fázisra korlátozódva), akkor

$$d = \left(\frac{\partial}{\partial T}, \frac{\partial}{\partial p} \right),$$

és így

$$dT = (1, 0), \quad dp = (0, 1), \quad d\mu_Z = \left(\frac{\partial \mu_Z}{\partial T}, \frac{\partial \mu_Z}{\partial p} \right) \quad \text{stb.}$$

Például az entropikusság

$$Tds = de + pdv$$

feltétele a (v, T) változóiban, illetve az (e, v) változóiban azonnal adja a 1.7., illetve a 5.2. pontban ismertetett formulákat, de származtathatjuk belőle – adott Z fázis esetén – a (T, p) változókra a

$$T \frac{\partial s_Z}{\partial T} = \frac{\partial e_Z}{\partial T} + p \frac{\partial v_Z}{\partial T},$$

$$T \frac{\partial s_Z}{\partial p} = \frac{\partial e_Z}{\partial p} + p \frac{\partial v_Z}{\partial p}$$

összefüggéseket is.

6.7. Legendre-transzformáltak

Ebben a pontban entropikus anyagot tekintünk, és maradunk a függvények előbbi formális jelölésénél, vagyis mellőzzük a különféle betűtípusokat, amelyek arra utalnak, milyen változókat használunk; ahol a jól érthetőség kedvéért szükséges, kiírjuk a változókat.

Entropikus testre a fajlagos entrópia parciális deriváltjai a kanonikus változóiban „egyszerűek”, azaz közvetlen fizikai jelentéssel bíró mennyiségek. Ezért a fajlagos entrópia „természetes” változói (e, v) . Ezekben a változóiban a fajlagos entrópiának a belső energia szerinti parciális deriváltja pozitív (a hőmérséklet reciproka), ami azt jelenti, hogy – legalábbis lokálisan – a fajlagos belső energia megadható a fajlagos entrópia és a fajlagos térfogat függvényében: $(s, v) \mapsto e(s, v)$. Erre

$$\frac{\partial e(s, v)}{\partial s} = T(e(s, v), v)$$

és

$$\frac{\partial^2 e(s, v)}{\partial s^2} = \frac{\partial T(e, v)}{\partial e} \Big|_{e=e(s, v)} T(e(s, v), v) > 0$$

teljesül. Képezhetjük tehát a fajlagos belső enregiának az s szerinti Legendre-transzformáltját (lásd a matematikai mellékletet), ami nem más, mint az

$$f = e - Ts$$

fajlagos szabadenergia, amelynek „természetes” változói T és v .

Hasonlóan, a fajlagos entalpia felfogható, mint az entrópia és a térfogat függvényében megadott fajlagos belső energiának a térfogat szerinti Legendre-transzformáltja; „természetes változói” s és p .

A fenti differenciális formulák egyben azt is mutatják, melyek a szóbanforgó mennyiségek „természetes változói”.

Az idézőjel arra utal, hogy a változók a Legendre-transzformáció szempontjából – tehát matematikailag – természetesek, nem fizikai szempontból.

6.8. Feladatok

1. Írjunk fel összefüggéseket T és p parciális deriváltjai, valamint e_Z és v_Z parciális deriváltjai között!

2. Legyen Z egy anyag adott fázisa, és $h_Z := e_Z + pv_Z$, azaz h_Z az anyag fajlagos entalpiája a hőmérséklet és a nyomás függvényében ($h_Z(T, p) = h(v_Z(T, p), T)$). Bizonyítsuk be, hogy entropikus anyagra

$$\frac{\partial h_Z}{\partial T} = c_p, \quad \frac{\partial h_Z}{\partial p} = v_Z - T \frac{\partial v_Z}{\partial T},$$

ahol c_p az állandó nyomáson vett fajhő a (T, p) függvényében.

3. Mutassuk meg, hogy entropikus anyag esetén $\frac{\partial sZ}{\partial T} > 0!$
4. Származtassuk az 5.3. 2. és 3. feladat képleteit a 6.6. formalizmusával!
5. Az ideális gázoknak egyetlen fázisa van. Adjuk meg a λk fajhőjű (ahol $\lambda > 0$) ideális gáz energiáját és fajlagos térfogatát a hőmérséklet és a nyomás függvényében, és mutassuk meg, hogy a kémiai potenciálra

$$\mu(T, p) = kT \left((\lambda + 1) - \log \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^{\lambda+1} \frac{p_0}{p} \right) \right) + e_0$$

érvényes!

7. Fáziskapcsolatok

7.1. Bevezető gondolatok

Megvizsgáljuk, milyen kapcsolatban állhatnak egymással egy anyag különböző fázisai. Két fázis – vagyis a reguláris tartomány két összefüggő nyílt részhalmaza – egymáshoz való viszonyát durván úgy lehet osztályozni, hogy a két fázis

- egymásba nyúlik,
- határos egymással,
- nem határos egymással.

Ennek a – később finomítandó – osztályozásnak megfelelően történeti okokból nullad-, másod- és elsőrendű fáziskapcsolatokról beszélünk.

Megtartottuk a kialakult elnevezéseket a fáziskapcsolatok rendjére vonatkozóan, de a szokásos irodalomban fázisátalakulást mondanak fáziskapcsolat helyett. A fázisátalakulás szó azonban félrevezető, mert az átalakulás a hétköznapi nyelvben valamely történést jelent, pedig itt egyelőre arról szó sincs. Az Ehrenfest- és Tisza-féle osztályozás (amelyek tárgyalása túlmutat e könyv keretein) és a Clausius–Clapeyron-egyenlet (lásd később) nem folyamatokra vonatkozik, hanem azokat a fázisgörbéket vagy -felületeket jellemzik, amelyek a jól ismert fázisdiagramokon megjelennek, és nem vonatkoznak semmiféle folyamatra. A fázisátalakulás e könyvben olyan folyamatot jelent, amelyben megváltozik a test fázisállapota.

A következők mindig úgy értendők, hogy adott egy (D, p, ϵ, μ, R) egyszerű anyag.

7.2. Nulladrendű fáziskapcsolatok

Az előző pontban említett irányelv szerint két fázis nulladrendű kapcsolatát durván a fázisok közös része alkotja. Egy kicsit finomabban így fogalmazunk (a felülvonás a matematikában megszkott halmaz-lezárást jelent):

Definíció Az egyszerű anyag Z_1 és Z_2 fázisának **nulladrendű kapcsolata** a $\overline{Z_1} \cap \overline{Z_2} \cap R$ halmaz. Azt mondjuk, hogy a két fázis **nulladrendű kapcsolatban áll egymással**, ha a nulladrendű kapcsolatuk nem üres.

Ha a két fázis egymásba nyúlik, azaz nem diszjunkt – mint a folyadék- és gázfázis a van der Waals-anyagoknál –, akkor a nulladrendű kapcsolatuk nem üres; viszont diszjunkt fázisok is állhatnak egymással nulladrendű kapcsolatban, ha a határuk összeér a reguláris tartományon belül.

7.3. Másodrendű fáziskapcsolatok

A 7.1. pontban említett irányelv szerint két fázis másodrendű kapcsolatát durván a fázisok összeérő határa alkotja. Viszont láttuk az előbb, hogy a reguláris tartományban összeérő határ a nulladrendű fáziskapcsolat része. A másodrendű fáziskapcsolat a reguláris tartományon kívül összeérő határ; más szóval a másodrendű fáziskapcsolatokban a fázisoknak csak határpontjai szerepelnek:

Definíció Az egyszerű anyag Z_1 és Z_2 fázisának **másodrendű kapcsolata** a $\overline{Z_1} \cap \overline{Z_2} \cap (D \setminus R)$ halmaz. Azt mondjuk, hogy a két fázis **másodrendű kapcsolatban** áll egymással, ha a másodrendű kapcsolatuk nem üres.

Világos, hogy a nulladrendű és a másodrendű fáziskapcsolat kizárja egymást olyan értelemben, hogy egy állapot nem lehet egyszerre nulladrendű és másodrendű kapcsolat eleme is.

Előfordulhat viszont, hogy két fázis nulladrendű és másodrendű kapcsolatban is áll egymással. Például a folyadék- és gázfázis másodrendű kapcsolata van der Waals-anyagok esetén éppen a kritikus pont, amint ezt majd a 7.7. pontban meglátjuk.

A másodrendű fáziskapcsolatokban a reguláris tartományon kívüli állapotok szerepelnek. Ez azt jelenti, hogy másodrendű fáziskapcsolatok pontjaiban (ϵ, p, μ)

- nem folytonosan differenciálható, vagy
- nem teljesíti a belső stabilitási feltételek valamelyikét.

7.4. λ -átmenetek

Tipikus eset, hogy másodrendű fáziskapcsolat pontjaiban a fajhő „végtelenné” válik, azaz $\frac{\partial \epsilon}{\partial T}$ egy ilyen (v_m, T_m) pontban nincs értelmezve, és egy környezetében bármilyen értéknél nagyobbat is felvehet.

Sematikusan úgy ábrázolhatjuk egy egyszerű diagramon, hogy a vízszintes tengellyel reprezentáljuk az állapotokat, a (v_m, T_m) ponttól balra helyezkedik el az egyik fázis, jobbra a másik, a függőleges tengelyen pedig a fajhő-értékek szerepelnek (7.1 ábra).

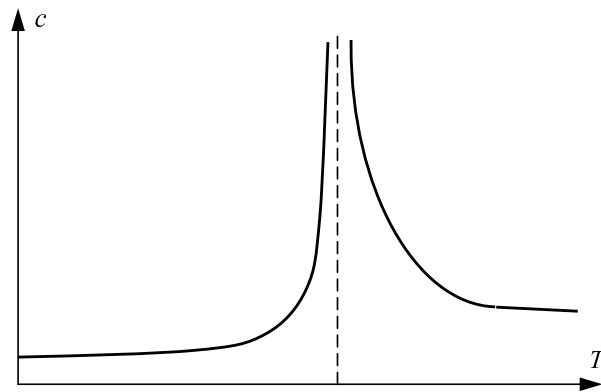
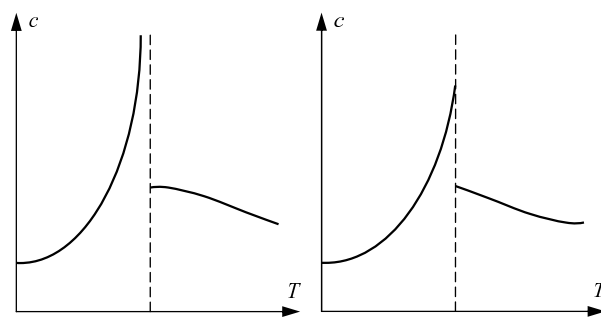
Egy folyamatban, amely átmege a fáziskapcsolaton (például az állapotváltozás az ábrán balról jobbra halad), a fajhőnek az ábra szerinti „végtelen naggyá” váló változását tapasztaljuk. Ennek a görbének az alakja miatt szokás az ilyen fázisátmeneteket **λ -átmeneteknek** nevezni (7.1).

A tapasztalat mutat olyan λ -átmeneteket is, amikor csak az egyik fázis oldaláról nő a fajhő minden határon túl, és olyan átmeneteket, amikor a fajhőnek véges ugrása van (7.2 ábra)

Felhívjuk a figyelmet, hogy a mondottakat áttekintésnek, szemléltetésnek szántuk. A pontos tárgyaláshoz *féloldali* derivált fogalmát kell matematikailag tisztázni, ami korántsem egyszerű, hiszen az ábrával ellentétben nem egyváltozós, hanem kétváltozós függvényről van szó.

7.5. Elsőrendű fáziskapcsolatok

Az elsőrendű fáziskapcsolatokhoz azt a szemléletes képet tehetjük, hogy azt jellemzik, milyen feltételek mellett létezhet „együtt békésen” például ugyanazon anyagból egy folyadékállapotú test és egy gázállapotú test (például egy zárt

7.1 Ábra „Végtelen” λ -átmenet7.2 Ábra „Véges” λ -átmenetek

edényben víz és fölötte a vízgőz). Ez a kép nyilvánvalóan mutatja, hogy a két test különböző állapotban kell legyen, vagyis az egyik tisztán folyadékállapotban, a másik tisztán gázállapotban (amelyekről a 6.3. alfejezetben szóltunk).

Más szóval, két fázis elsőrendű kapcsolatában csak azok az állapotok szerepelhetnek, amelyek nem tartoznak a két fázis közös részéhez. Pontosabban, az elsőrendű fáziskapcsolatok meghatározásából eleve kizárjuk a nulladrendű és a másodrendű fáziskapcsolatokat: a Z_1 és Z_2 fázis elsőrendű kapcsolatának meghatározásához csak a $Z_1 \setminus \overline{Z_2}$ és $Z_2 \setminus \overline{Z_1}$ részt vesszük tekintetbe. Szavakban: mindkét fázisból azt a részt, amely nem tartozik a másik fázishoz, sem annak határához.

Ezután pedig a szokásos követelményeket írjuk elő: a két fázis elsőrendű fáziskapcsolatát azzal határozzuk meg, hogy a fázisok azonos hőmérsékletű, nyomású és kémaiai potenciálú pontjai alkotják.

Ezek szerint fogalmazzuk meg az elsőrendű fáziskapcsolat fogalmát, amely matematikailag egy kicsit körülményesebb az előzőeknél.

1. Definíció Legyen Z_1 és Z_2 egy anyag két fázisa. Azt mondjuk, hogy $(v_1, T) \in Z_1 \setminus \overline{Z_2}$ és $(v_2, T) \in Z_2 \setminus \overline{Z_1}$ **elsőrendű kapcsolatban áll egymással**, ha $\mathfrak{p}(v_1, T) = \mathfrak{p}(v_2, T)$ és $\mathfrak{\mu}(v_1, T) = \mathfrak{\mu}(v_2, T)$.

2. Definíció Legyen B_1 azon $Z_1 \setminus \overline{Z_2}$ -beli állapotok összessége, amelyek elsőrendű kapcsolatban állnak valamely $Z_2 \setminus \overline{Z_1}$ -beli állapottal, és legyen B_2 hasonló értelmű az 1 és 2 index felcserélésével. A Z_1 és Z_2 fázis **elsőrendű kapcsolata** a (B_1, B_2) pár. A két fázis **elsőrendű kapcsolatban áll egymással**, ha az elsőrendű kapcsolatukban szereplő halmazok nem üresek.

Mint hogy adott T esetén $v \mapsto \mathfrak{p}(v, T)$ injektív a fázisokon, minden B_1 -beli állapot pontosan egy B_2 -beli állapottal áll elsőrendű kapcsolatban, és ugyanez igaz az 1 és 2 index felcserélésével. Más szóval, az „elsőrendű kapcsolatban lenni” bijekció B_1 és B_2 között.

A definíció szerint a B_1 és a B_2 egymásnak megfelelő pontjaiban a hőmérséklet- és a nyomásértékek megegyeznek, tehát B_1 -nek és B_2 -nek a T - p -síkbeli képe megegyezik:

$$(\mathcal{T}, \mathfrak{p})[B_1] = (\mathcal{T}, \mathfrak{p})[B_2] =: \Gamma. \quad (7.13)$$

Továbbá

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p) \quad \text{ha} \quad (T, p) \in \Gamma, \quad (7.14)$$

ahol – és a továbbiakban is – a 6.4. pontban bevezetett jelölést használjuk úgy, hogy a fázisokra az indexben egyszerűen 1-et és 2-t írunk (tehát $\mu_1 := \mu_{Z_1}$, stb.)

A 7.7. pontban a van der Waals-anyag konkrét példáján keresztül jól megérthetjük az elsőrendű fáziskapcsolatokat.

7.6. Kritikus pontok

Definíció Legyen (B_1, B_2) a Z_1 és a Z_2 fázis elsőrendű kapcsolata. A $\overline{B_1} \cap \overline{B_2} \cap D$ halmaz elemeit a két fázis **kritikus pontjainak** nevezzük.

Viszonylag egyszerűen megmutathatjuk hogy két fázis kritikus pontjai a fázisok másodrendű kapcsolatának elemei.

Az ugyanis nyilvánvaló, hogy a kritikus pontok a $\overline{Z_1} \cap \overline{Z_2} \cap D$ halmazban vannak, tehát csak azt kell bebizonyítanunk, hogy nincsenek benne R -ben.

Használjuk megint a $(v, T) \mapsto \mathcal{T}(v, T) := T$ jelölést az egyszerű fogalmazás érdekében.

Legyen (v_c, T_c) kritikus pont, és tegyük fel, hogy benne van R -ben. Ekkor van olyan környezete, amelyen $(\mathcal{T}, \mathbf{p})$ injektív és az inverze is folytonosan differenciálható. Ezért – lévén (v_c, T_c) a B_1 és a B_2 lezártjának eleme – $(T_c, p_c) := (T_c, \mathbf{p}(v_c, T_c))$ a Γ lezártjának eleme. Ha U a (v_c, T_c) környezete, akkor $(\mathcal{T}, \mathbf{p})[U]$ a (T_c, p_c) -nek környezete, tehát $\Gamma \cap (\mathcal{T}, \mathbf{p})[U] \neq \emptyset$. Ez azt jelenti, hogy van $(v_1, T_1) \in B_1 \cap U$ és $(v_2, T_2) \in B_2 \cap U$, amelyekre $T_1 = T_2$ és $\mathbf{p}(v_1, T_1) = \mathbf{p}(v_2, T_2)$ áll fenn: arra az ellentmondásra jutottunk, hogy $(\mathcal{T}, \mathbf{p})$ a (v_c, T_c) semmilyen környezetében nem injektív; következésképpen (v_c, T_c) nincs benne a reguláris tartományban.

7.7. A van der Waals-anyag fáziskapcsolatai

A 6.3. pontban mondottak szerint egy van der Waals-anyagnak két fázisa van, a Z_f folyadékfázis és a Z_g gázfázis, amelyeket a 6.2 ábra szemléltet.

$\overline{Z_f}$ az S_f és L_f vonal fölötti rész a vonalakat és a kritikus pontot is beleértve, $\overline{Z_2}$ az S_g és L_g vonal fölötti rész a vonalakat és a kritikus pontot is beleértve.

Minthogy S_f és S_g valamint a kritikus pont nem tartozik a reguláris tartományhoz, a két fázis nulladrendű kapcsolata az L_g és L_f vonal fölötti rész.

A két fázis másodrendű kapcsolata mindössze a kritikus pont.

$Z_f \setminus \overline{Z_g}$, vagyis az S_f és az L_g görbe közötti rész a tisztán folyadékfázis, $Z_g \setminus \overline{Z_f}$, vagyis az S_g és az L_f görbe közötti rész a tisztán gázfázis.

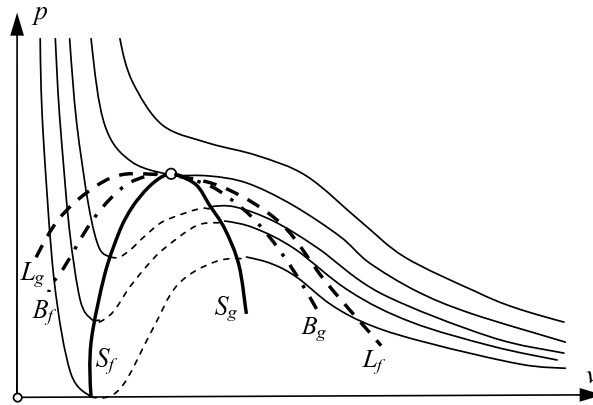
Ezekben a tartományokban helyezkedik el az elsőrendű fáziskapcsolatot jelentő B_f , illetve B_g görbe, amelyek egymásnak megfelelő pontjaiban ugyanaz a hőmérséklet, a nyomás és a kémiai potenciál értéke. Ezeket a görbéket így határozzuk meg: ragadjunk ki egy izobár görbét a 7.3 ábrán a kritikus nyomás alatt; ezt elmetszve egy vízszintes egyenessel olyan pontokat kapunk, amelyekben ugyanaz a hőmérséklet és a nyomás. Az egyenletek megoldásával – elvben (gyakorlatban numerikusan) – meghatározhatjuk, hol kell meghúznunk ezeket a vízszintes vonalat úgy, hogy a metszéspontokban a kémiai potenciál értékei is megegyezzenek.

Az izobár görbéken így meghatározott pontok alkotják a 7.3 ábra szerint a B_f és a B_g görbét, amelyeket **binodális görbéknek** szokás nevezni.

Jól látszik, hogy a 7.6. definícióban megadott kritikus pont megegyezik a van der Waals-anyag korábban értelmezett kritikus pontjával.

Ezzel az ábrával egy formális, de szemléletes módszer adható a binodális görbék megszerkesztésére.

Tekintsük úgy, hogy a konstitúciós függvények a 2.2. pontban bevezetett formulákkal érvényesek a konstitúciós tartományon kívül is, azaz a v - p -síknak azon a részén, ahol $\frac{\partial p}{\partial v} > 0$ (amely megfelel a spinodális görbék alatti résznek). Ekkor ezen a tartományon is, akárcsak egy fázisban, $v \mapsto \mathbf{p}(v, T)$ injektív, tehát itt is kifejezhető a fajlagos térfogat a hőmérséklet és a nyomás folytonosan differenciálható függvényeként; jelölje v_0 ezt a függvényt. Ennek segítségével itt is ki tudjuk fejezni a kémiai potenciált a hőmérséklet és a nyomás függvényeként; az így kapott μ_0 függvényre is fennállnak a Gibbs–Duhem-relációk (lásd (6.11)). A konstitúciós tartományon túlra formálisan kiterjesztett μ folytonossága miatt μ_f és μ_0 folytonosan kiterjeszthető az S_f spinodális görbére, és itt a kiterjesztések megegyeznek; hasonló mondható az S_g spinodális görbéről is.



7.3 Ábra A van der Waals-anyag fáziskapcsolatai

Rögzítsünk egy T hőmérsékletet a kritikus érték alatt; jelölje $p_{min}(T)$ és $p_{max}(T)$ azt a nyomásértéket, ahol a T hőmérsékletű izotermának minimuma, illetve maximuma van! A mondottak szerint $\mu_f(T, p_{min}(T)) = \mu_0(T, p_{min}(T))$ és $\mu_0(T, p_{max}(T)) = \mu_g(T, p_{max}(T))$.

Bármely p nyomásra

$$\begin{aligned} \mu_f(T, p) - \mu_g(T, p) &= [\mu_f(T, p) - \mu_f(T, p_{min}(T))] + \\ &+ [\mu_0(T, p_{min}(T)) - \mu_0(T, p_{max}(T))] + [\mu_g(T, p_{max}(T)) - \mu_g(T, p)], \end{aligned}$$

amiből a kémiai potenciál v szerinti parciális deriváltjára vonatkozó Gibbs–Duhem-reláció alapján

$$\begin{aligned} \mu_g(T, p) - \mu_f(T, p) &= \\ &= \int_p^{p_{min}(T)} v_f(T, \pi) d\pi + \int_{p_{min}(T)}^{p_{max}(T)} v_0(T, \pi) d\pi + \int_{p_{max}(T)}^p v_g(T, \pi) d\pi. \quad (7.15) \end{aligned}$$

Az a p nyomás jelöli ki a T hőmérsékletű izotermán a B_f és a B_g görbe egymásnak megfelelő pontjait, amelyre a fenti egyenlőség bal oldala nulla, tehát a jobb oldala is.

Ha derékszöggel elforgatva nézünk a v - p síkra, akkor jól látjuk, hogy a (nyomás szerinti) integrálok mely függvények alatti területeket jelentenek. Ennek alapján megállapíthatjuk, hogy olyan p nyomásértéknek megfelelő vízszintes egyenessel kell elmetszenünk az izotermát, amely alatti „völgy”, illetve feletti „domb” területe megegyezik, amint azt a 7.3 ábra vonalkázott részekkel mutatja. Ezt a szerkesztést szokás *Maxwell-féle szabálynak* nevezni.

Felhívjuk a figyelmet arra, hogy az iménti konstrukcióban a területek egyenlősége csak egy formális számolás eredménye, nincs fizikai tartalma, hiszen a konstitúciós tartományon kívüli, fizikailag értelmetlen formulákat is használtunk.

A mondottak alapján könnyen megrajzolhatjuk a B_f és B_g görbékét a v - p síkon.

A Maxwell-féle szabályból még valami kiolvasható. Rögzítsünk egy T_a hőmérsékletet a kritikus érték alatt, és legyen p_a az elsőrendű fáziskapcsolatot jellemző hozzá tartozó nyomás.

Tekintsünk egy a kritikus értéknél kisebb p nyomást, és húzzuk meg az általa meghatározott vízszintest a 7.3 ábrán!

Ha $p > p_a$, akkor a völgy területe nagyobb, mint a dombé, ha $p < p_a$, akkor kisebb. Minthogy a (7.15) formula szerint a völgy területét negatív előjellel kell figyelembe venni, a dombét pozitívvval, megállapíthatjuk: ha $p > p_a$, akkor $\mu_f(T_a, p) < \mu_g(T_a, p)$, ha viszont $p < p_a$, akkor $\mu_f(T_a, p) > \mu_g(T_a, p)$,

A hőmérsékletértéket tetszőlegesen választottuk, ezért elhagyva az indexét, a mondottakból azonnal következik:

- ha (T, p) a B_f és S_f görbék közötti részben van, akkor $\mu_f(T, p) > \mu_g(T, p)$,
- ha (T, p) a B_g és S_g görbék közötti részben van, akkor $\mu_g(T, p) > \mu_f(T, p)$.

Később, a 17.4. alfejezetben bemutatjuk, ez azt jelenti, hogy a B_f és S_f görbék közötti rész a túlhevített folyadékállapotok, a B_g és S_g görbék közötti rész a túlhűtött gázállapotok.

7.8. A Clausius–Clapeyron-egyenlet

Álljon a Z_1 és Z_2 fázis egymással elsőrendű kapcsolatban, legyen (B_1, B_2) az elsőrendű kapcsolatuk! Idézzük fel a (7.13) és (7.14) formulákat!

Szemléletesen: a 6.1 ábrán a folyadék- és gázfázist elválasztó görbe nem más, mint a fenti Γ , amely a 7.3 ábrán levő B_f és B_g binodális görbék egybeeső képe.

Valamivel azért még adósok vagyunk: a van der Waals-anyag esetéből kiindulva általában is görbékről beszélünk; jogos ez? valóban görbe B_1 , B_2 és Gamma? A válasz igen, de ezt csak egy kissé körülményesen tudjuk bebizonyítani.

Először: $(\mathcal{T}, \mathfrak{p})$ a fázisokon injektív és az inverzével együtt folytonosan differenciálható, ezért ha Γ görbe, akkor B_1 és B_2 is görbe.

Másodszor: $(\mathcal{T}, \mathfrak{p})$ fenti tulajdonsága miatt a fázisok nyílt részhalmazait nyílt halmazba képezi, tehát

$$\Omega := (\mathcal{T}, \mathfrak{p})[Z_1 \setminus \overline{Z_2}] \cap (\mathcal{T}, \mathfrak{p})[Z_2 \setminus \overline{Z_1}]$$

a T - p -sík nyílt részhalmaza.

Harmadszor: az elsőrendű fáziskapcsolat definíciója alapján nyilvánvaló, hogy $\mu_1(T, p) \neq \mu_2(T, p)$ ha (T, p) az $\Omega \setminus \Gamma$ eleme, és ezért

$$\Gamma = \{(T, p) \in \Omega \mid \mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)\},$$

vagyis Γ az a halmaz, amelyen a $\mu_1 - \mu_2$ függvény az Ω -n nulla értéket vesz fel.

Negyedszer: ha $(T, p) \in \Gamma$, akkor $(\mathbf{v}_1(T, p), T) \in B_1$ és $(\mathbf{v}_2(T, p), T) \in B_2$, tehát ezek az elemek nem lehetnek egyenlők, azaz $\mathbf{v}_1(T, p) - \mathbf{v}_2(T, p) \neq 0$.

Ötödször: ha az anyag entropikus, akkor a Gibbs–Duhem-relációk (lásd (6.11)) értelmében $\frac{\partial(\mu_1 - \mu_2)}{\partial p} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2$, ami nem nulla Γ -n, ezért az implicitfüggvény-tétel következtében Γ -nak – annak a halmaznak, ahol $\mu_1 - \mu_2$ a nulla értéket veszi fel –, minden (T_0, p_0) eleme rendelkezik egy olyan környezettel, hogy Γ -nak ebbe a környezetbe eső része egy folytonosan differenciálható $T \mapsto p(T)$ függvény grafikonja, amely a

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\mathbf{s}_1(T, p) - \mathbf{s}_2(T, p)}{\mathbf{v}_1(T, p) - \mathbf{v}_2(T, p)} \quad (7.16)$$

differenciálegyenletnek a $p(T_0) = p_0$ kezdeti feltételt kielégítő megoldása. Ez maga után vonja, hogy Γ egy dimenziós részsokaság, azaz görbe.

A (7.16) úgynevezett Clausius–Clapeyron-egyenletet a

$$q_{12}(T, p) := T s_1(T, p) - T s_2(T, p) \quad ((T, p) \in \Gamma)$$

fajlagos átalakulási hővel

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{12}(T, p)}{T(v_1(T, p) - v_2(T, p))}$$

alakba is szokás írni, amely azért előnyös, mert közvetlenül mérhető mennyiségek szerepelnek bennük.

Most kérjük az olvasót, lapozzon vissza, és tanulmányozza át a 3.12. pontban mondottakat.

7.9. Feladat

Szokásosan a folyadék–gáz fázisgörbét leíró Clausius–Clapeyron-egyenlet a következőképp közelítik:

- a (2) gázfázis fajlagos térfogata mellett az (1) folyadékfázis sokkal kisebb fajlagos térfogatát elhanyagolják,
- a gázt ideálisnak modellezik, azaz $v_1(T, p) = \frac{kT}{p}$,
- az átalakulási hő egy (T_0, p_0) „referenciaponthoz” tartozó q_0 értékével helyettesítik:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_0 p}{kT^2}.$$

Mutassuk meg, hogy így a

$$p(T) = p_0 \exp \left\{ \frac{q_0(T - T_0)}{kTT_0} \right\}$$

közelítő megoldáshoz jutunk.

8. Testek

8.1. A test fogalma

Egy test nem más, mint bizonyos mennyiségű anyag: egy darab vas, egy vödör víz, egy edénybe vagy tömlőbe zárt gáz. A test részecskeszámja változhat a folyamatai során: a víz párolog, a gáz kiszivárog, stb. Fontos, hogy mindig **homogén testet** értünk testen. Egy vödör víz egy benne úszó jégdarabbal együtt nem homogén test, noha ugyanazon anyag bizonyos mennyiségéről van szó; ez két különböző test, amely ugyanabból az anyagból áll. Ugyancsak nem homogén test egy fallal elválasztott edény két részében levő azonos anyagú gázmenyiség sem, ha például az egyiknek a nyomása nagyobb, mint a másiké.

Egy test állapotát az anyagának termodinamikai állapotán kívül a **részecskeszám**a is jellemzi. A részecskeszám értékei valójában csak egész számok lehetnek, azaz a részecskeszám diszkrét változó; célszerűen azonban folytonos változónak tekintjük, azaz úgy vesszük, hogy a részecskeszám bármilyen nem-nemnegatív szám lehet⁵. Mi több, megengedjük a részecskeszám nulla értékét is, hogy tárgyalni tudjunk olyan folyamatokat, amelyben a test tömege teljesen eltűnik: például a víz a vödörből elpárolog.

⁵Ez a kis „csalás” megfelel annak a mindennapos gyakorlatnak, hogy egy anyag tömegeloszlását is folytonosnak vesszük.

Egy testet tehát egyrészt az anyaga, másrészt a részecskeszáma jellemez. Az anyag alapváltozói a konstitúciós tartományban levő v és T , ezekhez járul még az N részecskeszám, amely nem negatív valós szám lehet.

A test állapotainak tehát a lehetséges (v, T, N) értékeket nevezzük, de vigyáznunk kell egy kicsit: a nulla részecskeszámnak (nincs anyag a testben) csak egy állapot felel meg, ezért $(v_1, T_1, 0)$ és $(v_2, T_2, 0)$ ugyanaz az állapot minden lehetséges (v_1, T_1) és (v_2, T_2) esetén. Ezt figyelembe véve – a nulla részecskeszámú állapot amúgy is egy szélsőséges eset – maradhatunk annál, hogy a test állapotai a (v, T, N) értékek, ahol (v, T) a test anyagának konstitúciós tartományában van és N akármilyen nemnegatív szám.

A testet **entropikusnak** mondjuk, ha az anyaga entropikus.

Ha egy test olyan folyamatait vizsgáljuk, amelyekben a test részecskeszáma állandó, a nulla részecskeszámú eset érdektelen, a nem nulla esetben pedig a részecskeszámtól eltekinthetünk, és vehetjük a (v, T) párt – illetve az (e, v) párt – a test állapotának.

8.2. A teljes mennyiségek

A testekkel kapcsolatban többnyire célszerű bevezetni a $V := Nv$ (**teljes térfogatot**), és ezt használni változónak a fajlagos térfogat helyett, ami pontosan a következőket jelenti.

A test (v, T, N) állapotai helyett a megfelelő (V, T, N) ugyancsak állapotoknak nevezett mennyiségeket használjuk.

Az $N = 0$ esetet kivéve

$$(v, T, N) \mapsto (Nv, T, N) =: (V, T, N)$$

végtelen sokszor differenciálható bijekció, amelynek az inverze

$$(V, T, N) \mapsto (V/N, T, N)$$

szintén végtelen sokszor differenciálható.

Ha $N \neq 0$, és (V, T, N) olyan, hogy $(V/N, T)$ a test anyagának konstitúciós tartományában van, akkor bevezethetjük a

$$\hat{\mathbf{p}}(V, T, N) := \mathbf{p}(V/N, T)$$

formulával értelmezett függvényt, és hasonlóan $\hat{\mu}$ -t is. A rövideg és áttekinthetőség kedvéért elfogadjuk azt a szokásos kétértelmű jelölést, hogy \mathbf{p} -t és μ -t írunk $\hat{\mathbf{p}}$, illetve $\hat{\mu}$ helyett, azaz két különböző függvényt ugyanaz a betű jelöl.

Ekkor a következő összefüggések érvényesek:

$$\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial V} = \frac{1}{N} \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial v}, \quad \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial N} = -\frac{v}{N} \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial v}.$$

Továbbá a fajlagos mennyiségek helyett általában a teljes mennyiségeket használjuk:

$\mathcal{E}(V, T, N) := N\epsilon(V/N, T)$ a (teljes) energia,

$\mathcal{S}(V, T, N) := N\mathfrak{s}(V/N, T)$ a (teljes) entrópia,

$\mathcal{H}(V, T, N) := N\mathfrak{h}(V/N, T)$ a (teljes) entalpia,

$\mathcal{F}(V, T, N) := N\mathfrak{f}(V/N, T)$ a (teljes) szabad energia.

Ekkor

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} = \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial v}, \quad \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} = N \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial T}, \quad \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial N} = \mathbf{e} - v \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial v},$$

és hasonló összefüggések állnak fenn \mathcal{S} -re, \mathcal{H} -ra, \mathcal{F} -re is; ezeket az előbbiekben elfogadott kétértelműségnek megfelelően úgy kell érteni, hogy a bal oldalon (V, T, N) , a jobb oldalon pedig $(v, T) = (V/N, T)$ a változó.

Következésképpen a teljes mennyiségeknek a térfogat és a hőmérséklet szerinti parciális deriváltjai ugyanolyan összefüggéseknek tesznek eleget, mint a fajlagos mennyiségek, azaz entropikus testre

$$T \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial V} = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} + \mathbf{p}, \quad T \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial T} = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T},$$

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial V} = -\mathbf{p}, \quad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} = -\mathcal{S}.$$

Továbbá a részecskeszám szerinti parciális deriváltra

$$T \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial N} = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial N} - \mu, \quad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial N} = \mu$$

áll fenn.

8.3. A teljes kanonikus változók

Testekkel kapcsolatban az e és v fajlagos kanonikus változók helyett sokszor célszerű az $E := Ne$ (**teljes**) **belső energiát** és a $V := Nv$ (**teljes**) **térfogatot** használni, ami pontosan a következőket jelenti.

A test (e, v, N) állapotai helyett a megfelelő (E, V, N) ugyancsak állapotoknak nevezett mennyiségeket használjuk, amelyeket teljes kanonikus változóknak hívunk.

Az $N = 0$ esetet kivéve

$$(e, v, N) \mapsto (Ne, Nv, N) =: (E, V, N)$$

végtelen sokszor differenciálható bijekció, amelynek az inverze

$$(E, V, N) \mapsto (E/N, V/N, N)$$

szintén végtelen sokszor differenciálható.

A most következőkben mindig $N \neq 0$.

Bevezetjük a

$$\hat{\mathbb{T}}(E, V, N) := \mathbb{T}(E/N, V/N)$$

függvényt, és hasonlóképpen $\hat{\mathbf{p}}$ -t és $\hat{\mu}$ -t is. Ezek folytonosan differenciálhatók.

A rövidség és áttekinthetőség kedvéért itt is elfogadjuk azt a jól bevált szokást, hogy \mathbb{T} -t írunk $\hat{\mathbb{T}}$ helyett stb., azaz két különböző függvényt ugyanaz a betű jelöl. Ekkor könnyen kapjuk, hogy

$$\frac{\partial \mathbb{T}}{\partial E} = \frac{1}{N} \frac{\partial \mathbb{T}}{\partial e}, \quad \frac{\partial \mathbb{T}}{\partial V} = \frac{1}{N} \frac{\partial \mathbb{T}}{\partial v},$$

amit az előbbiekben elfogadott kétértelműségnek megfelelően úgy kell érteni, hogy a bal oldalon (E, V, N) , a jobb oldalon pedig $(e, v) = (E/N, V/N)$ a változók.

Továbbá

$$\frac{\partial T}{\partial N} = \frac{1}{N} \left(-e \frac{\partial T}{\partial e} - v \frac{\partial T}{\partial v} \right),$$

vagy ami ugyanaz,

$$E \frac{\partial T}{\partial E} + V \frac{\partial T}{\partial V} + N \frac{\partial T}{\partial N} = 0, \quad (8.17)$$

és hasonló formulák érvényesek p -re is, μ -re is.

Az

$$- S(E, V, N) := Ns(E/N, V/N),$$

$$- H(E, V, N) := Nh(E/N, V/N),$$

$$- F(E, V, N) := Nf(E/N, V/N)$$

formulákkal értelmezett függvényekre könnyen származtathatjuk (a korábbi kétértelmű jelöléssel) a

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial s}{\partial e}, \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial s}{\partial v}$$

és a

$$\frac{\partial S}{\partial N} = s - e \frac{\partial s}{\partial e} - v \frac{\partial s}{\partial v}$$

összefüggést, amelyekből

$$S = E \frac{\partial S}{\partial E} + V \frac{\partial S}{\partial V} + N \frac{\partial S}{\partial N} \quad (8.18)$$

következik; hasonlók adódnak H -ra is, F -re is.

Most pontos formulákban áll előttünk az, amit szokásosan úgy fogalmazzunk meg, hogy

– a testek intenzív mennyiségei – T , p és μ – az (E, V, N) extenzívek homogén nulladrendű függvényei, (8.17) pedig az ilyen függvényekre vonatkozó Euler-féle összefüggés,

– a testek extenzív mennyiségei – S , H és F – az (E, V, N) extenzívek homogén elsőrendű függvényei, (8.18) pedig az ilyen függvényekre vonatkozó Euler-féle összefüggés.

8.4. Entropikuság a teljes kanonikus változóiban

Entropikus test esetén tehát a teljes entrópiára a teljes kanonikus változóiban

$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p}{T}, \quad \frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T},$
<p>azaz</p> $dS = \left(\frac{1}{T}, \frac{p}{T}, -\frac{\mu}{T} \right)$

áll fenn.

Az entrópia második deriváltja

$$d^2S = -\frac{1}{T^2} \begin{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial E} & \frac{\partial T}{\partial V} & \frac{\partial T}{\partial N} \\ p \frac{\partial T}{\partial E} - T \frac{\partial p}{\partial E} & p \frac{\partial T}{\partial V} - T \frac{\partial p}{\partial V} & p \frac{\partial T}{\partial N} - T \frac{\partial p}{\partial N} \\ -\mu \frac{\partial T}{\partial E} + T \frac{\partial \mu}{\partial E} & -\mu \frac{\partial T}{\partial V} + T \frac{\partial \mu}{\partial V} & -\mu \frac{\partial T}{\partial N} + T \frac{\partial \mu}{\partial N} \end{pmatrix}.$$

Mivel ez szimmetrikus, bizonyos parciális deriváltak között összefüggések állnak fenn. A 8.3. (*) egyenlőségből, valamint a p -re és μ -re fennálló hasonló egyenlőségből azonnal látszik, hogy a mátrix utolsó oszlopa az első két oszlop lineáris kombinációja, ezért a mátrix determinánsa nulla. Továbbá igen egyszerű tény, hogy a fajlagos entrópia második deriváltjának negatív definitiségét kifejező egyenlőtlenségek érvényben maradnak a teljes entrópiára is:

$$\frac{\partial T}{\partial E} > 0, \quad \frac{\partial T}{\partial E} \frac{\partial p}{\partial V} - \frac{\partial T}{\partial V} \frac{\partial p}{\partial E} < 0.$$

Ezután egyszerűen kapjuk a következő fontos eredményt:

Entropikus testre $D^2S(E, V, N)$ negatív szemidefinit minden lehetséges (E, V, N) esetén; a magja egy dimenziós, amelyet (E, V, N) feszít ki.

A termodinamika szokásos tárgyalásaiban néha megkövetelik, hogy a teljes entrópia második deriváltja legyen negatív definit, ami nem lehetséges.

Itt érdemes megjegyezni azt is, hogy két negatív szemidefinit forma összege is negatív szemidefinit; ha a magjuk metszete a nulla altér, akkor az összegük negatív definit. Következésképpen $D^2S(E_1, V_1, N_1) + D^2S(E_2, V_2, N_2)$ akkor és csak akkor negatív definit, ha (E_1, V_1, N_1) és (E_2, V_2, N_2) nem párhuzamos, vagy ami ugyanaz, $(E_1/N_1, V_1/N_1) \neq (E_2/N_2, V_2/N_2)$, másképpen $(e_1, v_1) \neq (e_2, v_2)$.

8.5. Egy hasznos formalizmus

A 6.6. pontban mondottaknak megfelelően a testekre vonatkozó mennyiségekkel is használhatjuk a differenciálokat a megfelelő értelemben. A

$$TS = E + pV - \mu N$$

összefüggésből a függvények differenciáljára

$$SdT + TdS = dE + Vdp + pdV - Nd\mu - \mu dN$$

adódik.

Az entropikuság feltételét ezen a nyelven

$$TdS = dE + pdV - \mu dN \quad (8.19)$$

formában, vagy ami ugyanaz, a Gibbs–Duhem-relációkat

$$Nd\mu = -SdT + Vdp$$

formában fejezhetjük ki.

Továbbá a $H = E + pV$ teljes entalpiára

$$dH(= dE + Vdp + pdV) = TdS + Vdp + \mu dN,$$

és az $F = E - TS$ teljes szabadenergiára

$$dF(= dE - SdT - TdS) = -pdV - SdT + \mu dN.$$

Ezek a formulák könnyen észben tartható formális szabályok, amelyek összefoglalják az eddig bevezetett függvényekre vonatkozó ismereteinket oly módon, hogy d a

függvények deriváltjait jelöli az adott változókra vonatkozóan, ugyanúgy, mint a 6.6. pontban. Például, ha a (V, T, N) változókat használjuk, akkor

$$d = \left(\frac{\partial}{\partial V}, \frac{\partial}{\partial T}, \frac{\partial}{\partial N} \right),$$

ha az (E, V, N) változókat használjuk, akkor

$$d = \left(\frac{\partial}{\partial E}, \frac{\partial}{\partial V}, \frac{\partial}{\partial N} \right),$$

és így tovább.

8.6. Feladatok

1. Származtassunk összefüggéseket entropikus test teljes szabadenergiájának parciális deriváltjaira a kanonikus változókból!

2. Adjuk meg egy ideális gázból, illetve egy van der Waals-anyagból álló test nyomását a (V, T, N) függvényében, majd az (E, V, N) függvényében állandó fajhő mellett!

II. EGYSZERŰ TESTEK RENDSZERE

Anyag, test, folyamat: három különböző fogalom, amelyek a termodinamika szokásos tárgyalásaiban egymásba folynak, összekeverednek. Ahhoz, hogy tisztán lássunk és jól működő elméletet építsünk fel, igen fontos ezeknek a fogalmaknak az éles elkülönítése.

A közönséges termodinamika felépítéséről az Előszóban mondottaknak megfelelően az előző részben megtettük az első lépést: pontosan meghatároztuk a testek önnön tulajdonságait és folyamatait jellemző mennyiségeket. Közelebbről: megadtuk az anyag és a test matematikai modelljét, és tárgyaltuk bizonyos folyamatok kinematikáját (formai tulajdonságait).

Ebben a részben a második és harmadik lépés következik: megadjuk a testek közötti kölcsönhatásokat jellemző **dinamikai mennyiségeket** és a folyamatokat leíró **dinamikai egyenleteket**.

Tél van, egy meleg helyiségben áll egy vödör víz. Egy forró vasgolyót és jégdarabokat teszünk a vízbe. A vasdarab hűl, a víz melegszik, melegszik tőle a helyiségben levő levegő, miközben az hűl is a kinti hideg miatt, és az ablak résein szivárogozik is a levegő.

A vasgolyó, a vödör víz, a jégdarabok, a helyiségben levő levegő-mennyiség és a kinti levegő: ezek testek, amelyek kapcsolatban állnak egymással és a kapcsolatuktól függően történik velük valami, azaz indul el egy **folyamat**.

A testek folyamatai kölcsönhatások következményei; a kölcsönhatások nem a testek önnön tulajdonságai, hanem a testek egymás közötti kapcsolata. Ugyanazon anyagból álló forró vasdarab gyorsabban hűl le vízben, mint levegőben. A lehűlés folyamata nem a vas önnön tulajdonsága, még csak nem is a vas és a víz mint anyagok együttes tulajdonsága, hanem a vasdarab és a vízdarab mint testek együttes tulajdonsága, hiszen a lehűlés folyamata függ attól, mekkora és milyen alakú a vasdarab, mekkora a vízmennyiség.

9. Egy test dinamikájának jellemzői

9.1. Folyamatok

Mint mondtuk, a folyamatok testek kölcsönhatása révén alakulnak ki. Most kiragadunk egy testet, és vizsgáljuk milyen hatások érhetik, azok hogyan befolyásolják állapotának változásait.

Egy test állapotát a térfogata, a hőmérséklete és a részecskeszáma, vagy a belső energiája, térfogata és a részecskeszáma határozza meg; az előző fejezetben mondtak szerint a nulla részecskeszámú esetet kivéve az állapotot leírhatjuk akár a (v, T, N) vagy (e, v, N) akár a (V, T, N) vagy (E, V, N) mennyiséggel.

A most következő általános megfontolásokban az (E, V, N) teljes kanonikus mennyiségeket használjuk, mert így egyszerűbb az írásmód; természetesen a nem kanonikus változókra is értelemszerűen minden átfogalmazható, és egyes speciális esetekben azok lehetnek célravezetőek.

Egy test **folyamata** az állapotának időbeli változása, vagyis egy időintervallumon értelmezett $t \mapsto (E(t), V(t), N(t))$ függvény. A jelölésekre vonatkozóan visszautalunk a 3.1. pontban mondottakra.

9.2. Az első főtétel

Egy test belső energiája háromféleképpen változhat meg:

- **hőátadással**, azaz belső energia közvetlen átáramlásával,
- **munkavégzéssel**,
- anyagmennyiség (részecskék) eltávozása, illetve befogadása által történő

energiaszállítással.

Felhívjuk a figyelmet, hogy félrevezető lehet a hőátadás szó, amely a régi, úgynevezett hőanyagelmélet alapján honosodott meg, és azt sugallja, mintha volna valamely önálló „hőmennyiség”, amelyet az egyik test átad a másiknak. Mi is követjük a kialakult szóhasználatot, amellyel rövidebben tudunk fogalmazni; elkerülhetjük a félreértést, ha eszünkbe vessük, hogy

„átadott hő” = „átáramlott belső energia”

Sokat használt fogalom a fagyáshő (olvadáshő), párolgáshő, égéshő stb. is, olyan „hők” amelyeket egy test egy másiknak átad halmazállapot-változás vagy anyagátalakulás folyamán; ezek valójában anyagátadáskor bekövetkező fajlagos belsőenergia-változást jelentenek. Például nulla Celsius fokon és légköri nyomáson 1 gramm víz belső energiája nagyobb, mint 1 gramm jégé; a különbséget a fagyáshő, ezt adja át a környezetének a víz, miközben molekulái „átvándorolnak” a jégbe.

A hőátadásra legtöbbször a $-\lambda(T - T_*)$ Newton-féle formulát tekintik, ahol T a test hőmérséklete, T_* a testtel érintkező másik test hőmérséklete, λ pedig a testek kapcsolatára jellemző együttható. Pontosabban ezt így fogalmazzuk meg: a test (E, V, N) állapotában a testnek időegység alatt átadott hő $-\lambda(T(E, V, N) - T_*)$. A Newton-féle formula csak egy lehetőség – és látni fogjuk, vigyázni kell vele, miként alkalmazható – viszont jól rávilágít a teendőnkre: minden esetben, attól függően, milyen kölcsönhatásban vesz részt a szóban forgó test, *meg kell adnunk a test (E, V, N) állapotában*

- a testnek időegység alatt átadott $Q(E, V, N)$ hőt,
- a testen időegység alatt végzett $W(E, V, N)$ munkát,
- a testre időegység alatt anyagmennyiséggel szállított $L(E, V, N)$ energiát,

és ezekkel a test időegység alatti belsőenergia-változására a

$$\dot{E} = Q(E, V, N) + W(E, V, N) + L(E, V, N) \quad (9.1)$$

összefüggés áll fenn. **Ez a termodinamika első főtételének a szabatos megfogalmazása.**

9.3. A dinamikai egyenlet

Az Előszóban mondottak szerint alapvető feltevésünk, hogy hasonlóan minden jól működő fizikai és technikai elméletéhez, a termodinamikában is egy

test folyamatainak dinamikáját differenciálegyenlet formájában tudjuk megfogalmazni, vagyis egy test $t \mapsto (E(t), V(t), N(t))$ folyamatait valamely differenciálegyenlet határozza meg.

Vegyük észre, hogy a (9.1) első főtétel valójában differenciálegyenlet. Igen ám, de csak egy egyenlet, viszont három meghatározandó mennyiségünk van. Kell még egy-egy egyenlet V és N időbeli változására is. A Newton-féle formulához hasonlóan legtöbbször azt tekintik, hogy a térfogat időegység alatti megváltozása $\beta(p - p_*)$ alakba írható, ahol p a test nyomása, p_* a testtel érintkező másik test nyomása, β pedig a testek kapcsolatára jellemző együttható. Itt is persze pontosabb fogalmazással p helyett $\mathfrak{p}(E, V, N)$ kell, hogy szerepeljen, és azonnal látjuk, az előzőekhez hasonlóan az a teendőnk, hogy minden esetben, attól függően, milyen kölcsönhatásban vesz részt a szóban forgó test, *meg kell adnunk a test (E, V, N) állapotában*

– az $F(E, V, N)$ mennyiséget, amely a térfogat időegység alatti megváltozását jellemzi,

– a $G(E, V, N)$ mennyiséget, amely a részecskeszám időegység alatti megváltozását jellemzi.

Mindezekkel a Q , W , L , F és G **dinamikai mennyiségekkel** egy testre a **dinamikai egyenlet**

$$\begin{aligned}\dot{E} &= Q(E, V, N) + W(E, V, N) + L(E, V, N), \\ \dot{V} &= F(E, V, N), \\ \dot{N} &= G(E, V, N).\end{aligned}$$

Ez már jól meghatározott közönséges differenciálegyenlet. Azonban csak egy testről szól, márpedig a folyamatok több test kölcsönhatása révén valósulnak meg. Tehát minden egyes a kölcsönhatásban részt vevő testre hasonló egyenlet érvényes, méghozzá úgy, hogy a Q , W stb. mennyiségek nemcsak egy test állapotától függnek, hanem a kölcsönható testek állapotától együttesen. Hamarosan erről is bővebben szólunk.

9.4. A munkavégzésről és az energiaszállításról

A munkavégzés úgy szerepel az első főtételben, hogy akkor pozitív, ha test belső energiáját növeli. A test kiterjedésekor munkát végez egy másik testen a belső energiájának rovására, tehát ekkor a munkavégzés negatív. Egy folyamatban az időegység alatti munkavégzés mindenképp tartalmazza a tágulási (összehúzóási) munkát (a test a felületének minden kis darabjára a felszínnek és a nyomásnak a szorzatával egyenlő erőt gyakorol, és a rajta végzett munka az erőnek és a felületdarabka elmozdulásának a szorzata). Tehát egy folyamatban az adott testen a másik által időegység alatt végzett munkának része a $-p\dot{V}$ mennyiség. Általában azonban térfogatváltozás esetén a belső súrlódás ellen is kell munkát végezni, meg a test molekuláinak megmozgatására is. Akár tágul a test, akár összehúzódik, ez munkavégzés mindig csak növelheti a belső energiáját. Ezt egy $(E, V, N) \mapsto \Phi(E, V, N) \geq 0$ függvénnyel írhatjuk le, amelyre az teljesül, hogy nulla értéket vesz fel ott, ahol F értéke nulla. Mi csak azt a legegyszerűbb esetet fogjuk tekinteni, amikor Φ arányos F^2 -tel, azaz

$$W = -pF + \eta F^2,$$

ahol $(E, V, N) \mapsto \eta(E, V, N) \geq 0$ a test **mechanikai veszteségi tényezője**, amely a viszkozitással rokon mennyiség. **Ideális** a munkavégzés, ha $\eta = 0$.

Mint már említettük, a kémiai potenciál az egységnyi részecskeszám-változásra jutó belsőenergia-változást adja meg. Egy folyamatban ez mindenképp tartalmazza a részecskeszám változásával arányos $\mu\dot{N}$ mennyiséget; ezen túl azonban részecskeszám-változáskor (gondoljunk arra, hogy egy tömlőből kidiffundál egy gáz) a molekulák mozgatására is kell energiát fordítani. Ismét csak a legegyszerűbb esetre korlátozódva az

$$L = \mu G + \xi G^2$$

energiaszállítást tekintjük, ahol $(E, V, N) \mapsto \xi(E, V, N) \geq 0$ a test **kémiai veszteségi tényezője**. **Ideális** az energiaszállítás, ha $\xi = 0$.

9.5. Néhány szó az első főtételről

Szokásosan az első főtételt

$$dE = \delta Q + \delta W + \delta L \quad (9.2)$$

alakba írják, ahol dE a belső energia „infinitesimalis megváltozása”, δQ az „infinitesimalis hő” stb.

Azt mondják, hogy dE teljes differenciál, míg a δQ stb. nem teljes differenciálok.

Mint láttuk, az első főtétel szabatos megfogalmazása (9.1). Ezen keretek között nyilvánvaló, mit jelent a teljes differenciál: egy időfüggvény differenciálhányadosát. A nem teljes differenciál jelentése pedig az, hogy nincs olyan $(E, V, N) \mapsto \Phi(E, V, N)$ függvény, amelyre $Q(E(t), V(t), N(t)) = \frac{d}{dt}\Phi(E(t), V(t))$ állna fenn.

Továbbá azt is mondják, hogy egy kvázisztatikus, reverzibilis folyamatban $\delta Q = TdS$, $\delta W = -pdV$ és $\delta L = \mu dN$, tehát

$$dE = TdS - pdV - \mu dN. \quad (9.3)$$

Mínt hogy aztán mindig csak kvázisztatikus, reverzibilis folyamatokat tárgyalnak, a fenti egyenlőséget azonosítják az első főtétellel; (9.2)-t és (9.3)-t ekvivalensnek tekintik.

A (9.3) összefüggéssel már találkoztunk: ez az entropikusság szimbolikus kifejezése (lásd (8.19)). Ezért most világosan láthatjuk, hogy (9.2) és (9.3) semmiféleképpen nem egyenértékű. Ugyanis (9.2) helyes értelmezése (9.1), és

– (9.1) **egyenlet** E -re, a folyamatokat meghatározó differenciálegyenlet egyik tagja,

– (9.3) a konstitúciós függvényekre vonatkozó **egyenlőség**, amelynek helyes értelmezését a 8.5. fejezetben adtuk meg.

Az persze igaz, hogy ha a test entropikus, akkor egy folyamatban a $t \mapsto S(t) := S(E(t), V(t), N(t))$ függvényre

$$\dot{S} = \frac{1}{T}\dot{E} + \frac{p}{T}\dot{V} - \frac{\mu}{T}\dot{N}$$

teljsül, ami átrendezve

$$\dot{E} = T\dot{S} - p\dot{V} + \mu\dot{N}, \quad (9.4)$$

de ennek semmi köze a folyamatok dinamikájához (ez nem mondja meg például, hogyan hűl le egy vasdarab a vízben). A fenti egyenlőségben és a továbbiakban gyakran alkalmazzuk a $T := \mathsf{T}(E, V, N)$, $p := \mathsf{T}(E, V, N)$ stb. jelölést.

Hadd világítsuk meg ezt egy mechanikai példával. Egy tömegpont r helyzetével és p impulzusával az impulzuszórány $L = r \times p$, amire $dL = r \times dp$ az alapvető összefüggés ($dr \times p = 0$ miatt), és persze egy folyamatban $\dot{L} = r \times \dot{p}$, de ez sehogyszem vonatkozik például arra, milyen gyorsan áll meg egy (tömegpontokból álló) pörgettyű. Ahhoz meg kell adni a kölcsönhatást jellemző, fékező M forgatónyomatékoz, amivel a dinamikai egyenlet $\dot{L} = M$.

Végül egy érdekesség, amely felhívhatja a figyelmet a szokásos formalizmus abszurditására. Ha a térfogat és a részecskeszám rögzítve van – amit többször is tárgyálnak –, akkor $dV = 0$ és $\delta W = 0$, valamint $dN = 0$ és $\delta L = 0$. Ez esetben tehát $dE = \delta Q$ vagy $dE = TdS$ teljesülne, de ezeket az egyenlőségeket bölcsen kerüli minden könyv, mert úgy nézne ki, hogy egy teljes differenciál egyenlő volna egy nem teljes differenciállal, ami „lehetetlen” (egyenlőségnek valóban lehetetlen, de egyenletnek nem).

10. Testek rendszere

10.1. Dinamikai mennyiségek, dinamikai egyenlet

Tekintsünk n számú, egymással és csak egymással kölcsönhatásban álló testet!

A **testek rendszerének egy állapota** az egyes testek állapotainak az együttese,

$$((E_i, V_i, N_i) \mid i = 1, \dots, n).$$

A **testek rendszerének egy folyamata** egy

$$t \mapsto ((E_i(t), V_i(t), N_i(t)) \mid i = 1, \dots, n),$$

függvény, amely 9.3. alfejezetben mondottak szerint eleget tesz az

$$\dot{E}_i = Q_i + W_i + L_i, \quad \dot{V}_i = F_i, \quad \dot{N}_i = G_i \quad (10.5)$$

$$(i = 1, \dots, n)$$

a **dinamikai egyenletnek**, amelynek részletes értelmezése a következő.

Legyen Q_{ik} a k -adik test által az i -ediknek átadott hő, hasonló értelműek a W_{ik} , L_{ik} , F_{ik} és G_{ik} dinamikai mennyiségek, amelyeket a $k = i$ esetén nullának definiálunk; továbbá legyenek η_i és ξ_i az i -edik test veszteségi tényezői, és ezekkel $W_{ik} = -p_i F_{ik} + \eta_i F_{ik}^2$, $L_{ik} = -\mu_i G_{ik} + \xi_i G_{ik}^2$.

Használni fogjuk az

$$A_{ik} := Q_{ik} + W_{ik} + L_{ik} \quad (10.6)$$

jelölést is.

Az i -edik testnek átadott hő az összes többi által neki adott hő összege,

$$Q_i := \sum_{k=1}^n Q_{ik},$$

és hasonló értelmű az

$$\begin{aligned} F_i &:= \sum_{k=1}^n F_{ik}, & G_i &:= \sum_{k=1}^n G_{ik}, \\ W_i &:= \sum_{k=1}^n W_{ik}, & L_i &:= \sum_{k=1}^n L_{ik}, \\ A_i &= \sum_{k=1}^n A_{ik} \end{aligned}$$

mennyiség.

Az

$$F_i^{(2)} = \sum_{k=1}^n F_{ik}^2, \quad G_i^{(2)} = \sum_{k=1}^n G_{ik}^2$$

jelöléssel és a viszkozitásokkal

$$W_i = -\rho_i F_i + \eta_i F_i^{(2)}, \quad L_i = \mu_i G_i + \xi_i G_i^{(2)}.$$

10.2. Jelölési megállapodás

Az ímént bevezetett Q_{ik} , W_{ik} , L_{ik} stb. és Q_i , W_i , L_i stb. mennyiségek az állapotokon értelmezett függvények; a következőkben tehát a Q , W , L stb. típusú betűk az $((E_l, V_l, N_l) \mid l = 1, \dots, n)$ függvényeit jelölik.

Ezeknek a függvényeknek tetszőleges vagy valamely adott, szóban forgó állapoton felvett értékét pedig a Q , W , L stb. típusú betűk mutatják. Tehát például Q_i a $Q_i((E_l, V_l, N_l) \mid l = 1, \dots, n)$ rövidítése. Ilyen értelemben szerepelnek ezek a betűk a (10.5) egyenletben is.

Felhívjuk a figyelmet a következő lényeges különbségre:

- $Q = 0$ azt jelenti, hogy a függvény nulla, azaz minden értéke nulla,
- $Q = 0$ viszont azt, hogy Q -nak (amely nem szükségképpen nulla) a szóban forgó értéke nulla.

10.3. Egyensúly

A testek rendszerének egy folyamata egy $t \mapsto ((E_i(t), V_i(t), N_i(t)) \mid i = 1, \dots, n)$ időfüggvény, a (10.5) dinamikai egyenlet egy megoldása.

Definíció Az olyan folyamatokat, amelyek időben nem változnak (azaz állandó függvények), **nyugalmi állapotnak** hívjuk. Világos, hogy nyugalmi állapotban $Q_i + W_i + L_i = 0$, $F_i = 0$ és $G_i = 0$ minden i esetén.

Ha minden egyes dinamikai mennyiség értéke is nulla, nemcsak az összegük, azaz $Q_{ik} = 0$, $W_{ik} = 0$, $L_{ik} = 0$, $F_{ik} = 0$ és $G_{ik} = 0$ minden i és k esetén, akkor a nyugalmi állapotot **egyensúlynak** nevezzük; a nem egyensúlyi nyugalmi állapotot **stacionáriusnak** mondjuk.

Az **egyensúly** tehát pontosan meghatározott fogalom: **testek adott rendszerének egy speciális folyamata**. Ennek fényében érdemes megvizsgálni az egyensúllyal kapcsolatos szokásos intuitív elképzeléseket.

Az Előszóban említettük, hogy szokás beszélni egy test egyensúlyáról, meg arról, hogy két test egyensúlyban van egymással, és ez arról tanuskodik, hogy ott valami nincs rendben. Most világosan lászik, hogy az egyetlen értelmes megfogalmazás: *testek adott rendszerének egyensúlya*.

Ha csak egy testből áll a rendszer (a testet semmilyen hatás nem éri), akkor formailag értelmes a „test egyensúlya”, de tartalmatlan, hiszen minden folyamata egyensúly.

Ha csak két testből áll a rendszer, akkor értelmezhetjük a „két test egyensúlyban van egymással” kijelentést, mint a kéttest-rendszer egyensúlyát.

Ha már kettőnél több test alkotja a rendszert, akkor nem értelmes, hogy (a rendszerbeli) két test egyensúlyban van egymással.

Ebből látszik, helytelen az, amit gyakran mondanak: az egyensúly ekvivalencia-reláció.

Ahhoz, hogy ez legalább formailag (matematikailag) értelmes legyen, meg kellene adni azt a halmazt, amelyen egyensúlyt mint relációt értelmezik. De ha értelmes volna is formailag, tarthatatlan fizikai szempontból. A hiba a tranzitivitásban van. Azt mondják, hogy ha az A test egyensúlyban van a B testtel és a B test egyensúlyban van a C testtel, akkor A egyensúlyban van C -vel.

Tekintsük a következő esetet:

- legyen A térfogata rögzített, érintkezzék a B -vel hővezető felülettel,
- B pedig érintkezzen C -vel hőszigetelt de mozogható felületen.
- A ne érintkezzék C -vel.

A szokásos megfontolásokkal (amelyeket nemsokára pontossá teszünk), ha „ A egyensúlyban van B -vel”, akkor $T_A = T_B$, de általában $p_A \neq p_B$. Ha „ B egyensúlyban van C -vel”, akkor $p_B = p_C$, viszont általában $T_B \neq T_C$. Tehát általában $p_A \neq p_C$ és $T_A \neq T_C$. Az A és C test nem hat egymással kölcsön, az A test állapota teljesen független a C test állapotától. Mit jelent az, hogy egyensúlyban vannak egymással?

10.4. A környezet mint hatás

A mechanikában, ha két kölcsönható tömegpont közül az egyiknek a tömege sokkalta nagyobb a másikénál, akkor a nagyobb tömegűt a kölcsönhatás alig zavarja, ezért a kölcsönhatás helyett hatást tekintünk: csak a nagy tömegű hat a kicsire, az nem hat a nagyra. Tipikus példa, amikor azt tárgyaljuk, hogy a Föld mozog a Nap gravitációs hatására, és még inkább, amikor azt mondjuk, hogy a Föld vonzza a labdát (pedig vonzzák egymást).

Termodinamikában is ha az egyik test jóval nagyobb a többinél, akkor annak az állapotát alig befolyásolják a többiek: a a szoba levegője lényegesen nem melegszik, mialatt egy tányér leves kihűl; a tenger hőmérséklete és részecskeszáma sem nagyon változik, ha egy vödör forró vizet öntünk bele.

Úgy vesszük, hogy egy ilyen nagy test – amelyet **környezetnek** hívunk – állapot eleve adott folyamat, ezáltal hat a vele kapcsolatban levő testekre. Ha az előbbieken tárgyalt rendszerben például az n -ik test a környezet, akkor eleve adott a $t \mapsto (E_n(t), V_n(t), N_n(t))$ folyamat; érdektelen a környezetnek átadott hő, a rajta végzett munka, stb, azaz Q_{nk} , W_{nk} , stb, és természetesen hiányzik a dinamikai egyenlet n -ik tagja.

Konkrét feladatokban a környezetre az a indexszel utalunk. Mindig úgy vesszük, hogy a környezet adott folyamata egy fázisban fut, ezért leírható a

hőmérséklettel és a nyomással; tehát a környezetet egy $t \mapsto (T_a(t), p_a(t))$ folytonos függvénnyel vesszük figyelembe.

10.5. A dinamikai mennyiségek tulajdonságai

10.5.1. A kölcsönhatások függetlensége

Elfogadjuk azt a feltételezést – mint a mechanikában –, hogy két test kölcsönhatása független attól, milyen más testekkel hat még kölcsön a két test. Ez azt jelenti, hogy a két test közötti hőátadás stb. csak a szóban forgó két test adataitól függ; konkrétan, Q_{ik} stb. csak az i -edik és k -edik test adataitól.

Emiatt testek rendszerét jellemző dinamikai mennyiségek tulajdonságainak a vizsgálatához elég két testre korlátozódunk, amit a továbbiakban úgy teszünk meg, hogy egy testet „kiszemelünk”, annak mennyiségeit a szokásosan jelöljük, egy vele kölcsönhatásban álló test mennyiségeit pedig a $*$ indexszel látjuk el. Tehát (E, V, N) a kiszemelt test állapota, (E_*, V_*, N_*) a másiké, T a kiszemelt test hőmérséklete, T_* a másiké stb.

A mondottak szerint tehát megadhatók a (megfelelő halmazon) értelmezett

$$(E, V, N, E_*, V_*, N_*) \mapsto \begin{cases} Q(E, V, N, E_*, V_*, N_*), \\ F(E, V, N, E_*, V_*, N_*), \\ G(E, V, N, E_*, V_*, N_*), \\ \eta(E, V, N, E_*, V_*, N_*) \geq 0, \\ \xi(E, V, N, E_*, V_*, N_*) \geq 0 \end{cases}$$

függvények, amelyekkel

$$W := -pF + \eta F^2, \quad L := \mu G + \xi G^2,$$

továbbá bevezetjük az

$$A := Q + W + L$$

jelölést.

Természetesen ugyanígy adottak az

$$(E_*, V_*, N_*, E, V, N) \mapsto \begin{cases} Q_*(E_*, V_*, N_*, E, V, N), \\ F_*(E, V, N, E_*, V_*, N_*), \\ G_*(E_*, V_*, N_*, E, V, N), \\ \eta_*(E_*, V_*, N_*, E, V, N) \geq 0, \\ \xi_*(E_*, V_*, N_*, E, V, N) \geq 0 \end{cases},$$

$$W_* := -p_* F_* + \eta_* F_*^2, \quad L_* := \mu_* G_* + \xi_* G_*^2$$

és az

$$A_* := Q_* + W_* + L_*$$

függvények.

Mindezeket folytonosnak és az értelmezési tartományuk belsején folytonosan differenciálhatónak tételezünk fel. Így természetesen kizárunk a tárgyalásunkból bizonyos kölcsönhatásokat; gondoljunk például a szelepekre, ahol G nem folytonos függvény: egy adott nyomásérték alatt a részecskecsere nulla, felette viszont nem nulla. Azonban a szelepek működésére a testek homogenitásának a feltételezése is kétséges.

10.5.2. A kölcsönösségi tulajdonság

Az egyik testről a másik testre átjutott részecskeszám nyilván ellentettje a másiktól az egyikre átjutott részecskeszámnak; hasonló mondhatunk a testeknek az érintkezése miatti térfogat- és energiaváltozásáról. Ezért elfogadjuk a „hatás-ellenhatás törvényét”, amelyet **kölcsönösségi tulajdonságnak** nevezünk:

$$A(E, V, N, E_*, V_*, N_*) = -A_*(E_*, V_*, N_*, E, V, N),$$

$$F(E, V, N, E_*, V_*, N_*) = -F_*(E_*, V_*, N_*, E, V, N),$$

$$G(E, V, N, E_*, V_*, N_*) = -G_*(E_*, V_*, N_*, E, V, N).$$

Jegyezzük meg, hogy a többi dinamikai mennyiségre, például a hőátadásokra nem feltétlenül áll fenn ilyen kölcsönösség, amint azt a következő pontban kifejtjük.

Természetesen, ha az egyik test – mondjuk a „csillagos” – a környezet, akkor nincs hatás-ellenhatás, csak hatás van, ami abban nyilvánul meg, hogy nincs A_* , F_* , G_* .

10.5.3. Közvetett hőátadás

A hőátadás nem más, mint idő egység alatti belsőenergia-átadás a részecskék ütközése (és esetleges sugárzása) folytán. Első pillanatra természetesnek tűnhet, hogy a kölcsönösségi tulajdonság a hőátadásra is érvényes. Azonban a belső energiára vonatkozó kölcsönösség kizárja a hőátadások kölcsönösségét.

Ennek megmagyarázására tekintsünk két testet, amelyek csak egymással állnak kölcsönhatásban. Ekkor a belső energiára vonatkozó kölcsönösség szerint bármely folyamatban

$$\dot{E} + \dot{E}_* = 0.$$

A közönséges termodinamikában a testeket mindig homogénnek tekintjük: olyan folyamatokat írhatunk le így sikeresen, amelyekben az inhomogenitás elhanyagolható. A bevezetésben mondottak szerint azonban minden valódi folyamat inhomogén. A homogenitás miatt a leírásban csak a belső energia jelenik meg, az inhomogenitás elhanyagolásával elhanyagoltuk a mozgási energiát, ami pedig kétségtelenül jelen van valódi folyamatokban, hiszen a gázok, folyadékok kavarnak, örvénylenek, miközben kitágulnak vagy összehúzódnak, és még a szilárd testek belső mozgása is kimutatható jelenség; hasonlóképp megjelenik mozgási energia a részecskeszám-változások (diffúzió, halmazállapot-változás, kémiai reakció) esetén. Amikor tehát a testek együttes zártságát azzal vesszük figyelembe, hogy a belső energiák összege állandó, $E + E_* = \text{const}$, akkor nem egészen pontosan fogalmazzuk meg az energia megmaradását, hiszen figyelmen kívül hagyjuk a mozgási energiát.

Megtartva az energiamegmaradást a belső energiára vonatkozó kölcsönösséggel, módosítanunk kell a hőátadásról alkotott felfogásunkat. A hőátadás, mint a bevezetésben mondottuk, a belső energia továbbítása az anyag belsejében a részecskék „lökődése” folytán. Azonban, amikor egy test tágul, akkor erőteljesen meglöki a másik testnek az érintkezési felületéhez közeli molekuláit, vagyis azok makroszkopikus sebességre és ezzel mozgási energiára tesznek szert; ez a továbbiakban a belső súrlódás folytán egy idő után elhal, belső energiává

csendesedik („homogenizálódás”). Ennek megfelelően úgy foghatjuk fel, hogy a hőátadás két részből áll: az egyik a **közvetlen hőátadás**, amely a molekulák (mikroszkopikus) ütközésinek következménye, a másik a **közvetett hőátadás**, amely a molekulák (makroszkopikus) meglökéséből ered; a kölcsönösség teljesül a közvetlen hőátadásra, de nem teljesül a közvetettre.

Hasonlót mondhatunk a részecskecsereéről is. Az egyik – mondjuk nagyobb hőmérsékletű – testből a másikba átkerült molekulák átlagsebessége nagyobb, többlet mozgási energiájuk a belső sűrűlódás folytán átalakul belső energiává. Ismét akár azt mondhatjuk, hogy az energiaszállítás nem ideális, akár azt, hogy a hőátadás közvetlen és közvetett részből tevődik össze részecskecsere esetén is.

10.5.4. Az egyensúlyi tulajdonságok

Az előszóban rávilágítottunk, hogy a nulladik főtétele, miszerint az egyensúly szükséges és elégséges feltétele az intenzívek egyenlősége, nem igaz. Ez nem jelenti azt, hogy el kell vetnünk, hiszen azt is láttuk, hogy a valódi folyamatok sohasem homogének, mégsem vetettük el a homogén folyamat fogalmát: elfogadtuk, mint bizonyos esetekben célszerű közelítést. A bevezetésben mondottakon túl vegyük észre, hogy egyes kölcsönhatások korlátozása – szigetelése – esetén bizonyos intenzívek egyenlősége nem szükséges az egyensúlyhoz. Gondoljunk például arra, hogy merev, áthatolhatatlan, de hővezető fallal körülvett két test (térfogatuk és részecskeszámuk állandó) lehet egyensúlyban úgy, hogy különböző a nyomásuk; ellenben ha a fal képlékeny vagy mozdítható, de hőszigetelő és áthatolhatatlan, akkor lehetnek egyensúlyban úgy, hogy a hőmérsékletük különböző.

A nulladik főtétele általános igazság helyett megszorító feltételként fogadjuk el: a továbbiakban csak olyan jelenségekkel foglalkozunk, amelyekben az „egyensúly szükséges és elégséges feltétele az, hogy a megengedett kölcsönhatásoknak megfelelő intenzív mennyiségek egyenlő értéket vegyenek fel.”

Az idézőjelbe tett kifejezés pontos értelmét a dinamikai mennyiségek **egyensúlyi tulajdonságaival** fejezzük ki.

Emlékezzünk, hogy testek rendszerének egyensúlya olyan állapot, amelyben minden dinamikai mennyiség értéke nulla (10.3.).

A továbbiakban az egyszerűbb írásmód kedvéért a

$$T := T(E, V, N), \quad p := p(E, V, N), \quad \mu := \hat{\mu}(E, V, N),$$

$$T_* := T_*(E_*, V_*, N_*), \quad p_* := p_*(E_*, V_*, N_*), \quad \hat{\mu}_*(E_*, V_*, N_*)$$

jelöléseket használjuk, és hasonlóan

$$Q := Q(E, V, N, E_*, V_*, N_*), \quad F := F(E, V, N, E_*, V_*, N_*), \quad G := G(E, V, N, E_*, V_*, N_*),$$

a korábbi megállapodásunknak megfelelően.

1. Tegyük fel, hogy a részecskecsere és a térfogatváltozás is lehetetlen, azaz

$$G = 0 \quad \text{és} \quad F = 0,$$

azonban hőátadás lehetséges, vagyis $Q \neq 0$. Ekkor nincs közvetett hőátadás, tehát elfogadjuk, hogy

$$Q = 0 \quad \text{akkor és csak akkor, ha} \quad T = T_*.$$

2. Tegyük fel, hogy a részecskecsere és a hőátadás lehetetlen, azaz

$$G = 0 \quad \text{és} \quad Q = 0,$$

azonban térfogatváltozás lehetséges, vagyis $F \neq 0$. Ekkor tisztán mechanikai kölcsönhatással van dolgunk, tehát elfogadjuk, hogy

$$F = 0 \quad \text{akkor és csak akkor, ha} \quad p = p_*.$$

3. Tegyük fel, hogy csak a részecskecsere lehetetlen, azaz

$$G = 0,$$

azonban mind hőátadás, mind térfogatváltozás lehetséges, vagyis $Q \neq 0$ és $F \neq 0$. Ez esetben elégséges feltételként elfogadjuk, hogy

$$\text{ha } T = T_* \quad \text{és} \quad p = p_*, \quad \text{akkor} \quad Q = 0 \quad \text{és} \quad F = 0.$$

Szükséges feltételt pedig így származtatunk: a mechanika azt sugallja, hogy különböző nyomások esetén nem lehet egyensúly, tehát elfogadjuk, hogy

$$\text{ha } p \neq p_*, \quad \text{akkor} \quad F(E, V, N, E_*, V_*, N_*) \neq 0,$$

vagy ami ugyanaz,

$$\text{ha } F = 0 \quad \text{akkor} \quad p = p_*.$$

Most előfordulhat közvetett hőátadás, azonban nyilvánvaló, hogy ha a mozgás megszűnik, akkor a közvetett hőátadás is, azaz csak közvetlen hőátadás lehet jelen, tehát az 1. ponthoz hasonló helyzet áll elő; ezért elfogadjuk, hogy

$$\text{ha } F = 0, \quad \text{és} \quad Q = 0, \quad \text{akkor} \quad T = T_*.$$

4. A részecskecsere mindenképpen együtt jár hőátadással, tehát ha $G \neq 0$, akkor $Q \neq 0$ szintén. Ez esetben elégséges feltételként az előzőekhez hasonlóan azt fogadjuk el hogy

– $F = 0$ esetén

$$\text{ha } T = T_* \quad \text{és} \quad \mu = \mu_*, \quad \text{akkor} \quad Q = 0 \quad \text{és} \quad G = 0,$$

– $F \neq 0$ esetén

$$\text{ha } T = T_*, \quad p = p_* \quad \text{és} \quad \mu = \mu_*, \quad \text{akkor} \quad Q = 0, F = 0 \quad \text{és} \quad G = 0.$$

A szükséges feltételek megfogalmazása meglehetősen körülményes, már csak azért is, mert félig áteresztő falakat is figyelembe kell venni, azaz G lehet határozottan pozitív vagy negatív értékű. Ezért általánosságban nem térünk ki erre; egyes speciális esetekben, amikor szükségünk lesz rá, megadjuk.

10.5.5. Disszipációs egyenlőtlenség

Alapvető tapasztalati tény, hogy a természetben lejátszódó folyamatok irreverzibilisek, azaz vissza nem fordíthatók. Az is tény viszont, hogy ennek egyelőre nincs általános, a fizika minden ágában elfogadható, pontos megfogalmazása. A termodinamikában az irreverzibilitást a második főtétellel akarják kifejezni, de láttuk a bevezetésben, hogy szokásos alakjai távolról sem szabatosak, és kétséges, kifejezik-e azt, amit kellene.

Közismert tapasztalatainkat az irreverzibilitásra úgy foglalhatjuk össze, hogy a folyamatok „iránya” bizonyos mértékig meg van szabva: „a hó mindig a melegebb testről áramlik a hidegebbre”, „a nagyobb nyomású test kiterjed a kisebb nyomású felé”. Mindezek szoros kapcsolatban vannak azzal, hogy a folyamatokban az energia különféle fajtái „elenyésznek”, idegen szóval „disszipálódnak”, ami azt jelenti, hogy minden energiaátalakulásban pozitív mennyiségű belső energia is keletkezik, következésképpen belső energia nem alakulhat át maradéktalanul valamely más (mechanikai, elektromos stb.) energiafajtaiba.

A folyamatokat a dinamikai egyenlet határozza meg. Annak, hogy a folyamatok „iránya” bizonyos mértékig meg van szabva, a dinamikai mennyiségek tulajdonságaiban kell tükröződnie.

A következőkben az egyszerűbb írásmód kedvéért a korábban bevezett $T = T(E, V, N)$, $Q := Q(E, V, N, E_*, V_*, N_*)$ stb. jelöléseket használjuk.

Azt, hogy a „hó melegebb testről áramlik a hidegebbre”, azzal tudjuk kifejezni, hogy ha $T - T_* > 0$, akkor $Q < 0$, azaz $-(T - T_*)Q$ pozitív.

Ugyanígy, „a nagyobb nyomású test kiterjed a kisebb nyomású felé” azzal fejezhető ki, hogy ha $p - p_* > 0$, akkor $F > 0$, azaz $(p - p_*)F$ pozitív.

A „nagyobb kémiai potenciálú testről mennek részecskék a kisebb kémiai potenciálúra” kifejezése: ha $\mu - \mu_* > 0$, akkor $G < 0$, azaz $-(\mu - \mu_*)G$ pozitív.

E két utóbbit egy kicsit élesebben kell megfogalmaznunk, ugyanis például nyomáskülönbség esetén le kell győzni a testek belső súrlódását is ahhoz, hogy az egyik kiterjedjen a másik rovására; tehát $(p - p_*)F$ -nak a veszteségi tényezőktől függően „elég nagynak”, azaz egy a veszteségi tényezőktől függő pozitív mennyiségtől nagyobbobbnak kell lennie.

Azt is tudjuk, hogy az idézőjelbe tett állítások csak speciális körülmények között állják meg a helyüket (hiszen például a hűtőgép működése során az alacsonyabb hőmérsékletű testről áramlik hó a magasabb hőmérsékletűre). Ezért inkább csak azt fogadhatjuk el, hogy az említett mennyiségek együttesen adnak negatív eredményt: lehet, hogy $-(T - T_*)Q$ negatív, de akkor $(p - p_*)F$ -nek annyira pozitívnak kell lennie, hogy az „összegük” pozitív. Azért tettük idézőjelbe az összeg szót, mert a két mennyiség nem adható össze, lévén az egyik fizikai dimenziója KJ/s, a másiké Pam³/s = J/s. Ezen egyszerűen segíthetünk a hőmérséklettel való osztással; a munkavégzésre és az energiaszállításra vonatkozó „élesztést” megfelelően figyelembe véve a

$$-(T - T_*)\frac{Q}{T} + (p - p_*)F - (\mu - \mu_*)G \geq (\eta + \eta_*)F^2 + (\xi + \xi_*)G^2 \geq 0 \quad (10.7)$$

disszipációs egyenlőtlenséget követeljük meg úgy, hogy egy állapotra az egyenlőség pontosan akkor teljesüljön, ha $Q = 0$, $F = 0$ és $G = 0$.

Ebből és az $A = Q + W + L$ egyenlőségből származtatott

$$Q = A + pF - \mu G - \eta F^2 - \xi G^2 \quad (10.8)$$

összefüggést felhasználva egyszerű átalakítással kapjuk a disszipációs egyenlőtlenség egy másik, a testekre nézve szimmetrikus alakját:

$$\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_*}\right) A + \left(\frac{p}{T} - \frac{p_*}{T_*}\right) F - \left(\frac{\mu}{T} - \frac{\mu_*}{T_*}\right) G \geq \left(\frac{\eta}{T} + \frac{\eta_*}{T_*}\right) F^2 + \left(\frac{\xi}{T} + \frac{\xi_*}{T_*}\right) G^2 \geq 0. \quad (10.9)$$

10.5.6. Két másik egyenlőtlenség

A (10.8) egyenlőségből azonnal adódik, hogy

$$Q \leq A + pF - \mu G; \quad (10.10)$$

ha F és G nem nulla, egyenlőség csak akkor áll fenn, ha a veszteségek nullák, más szóval az ideális esetben. Jegyezzük meg, hogy ehhez az egyenlőtlenséghez semmi egyebet nem használtunk fel, csak azt, miként tér el a munkavégzés és energiaszállítás az ideálistól: az eltérés nemnegatív.

Ugyancsak a (10.8) egyenlőségből és a testek szerepének felcseréléséből a

$$\frac{Q}{T} = \frac{A + pF - \mu G - \eta F^2 - \xi G^2}{T}$$

és a

$$\frac{Q_*}{T_*} = \frac{A_* + p_* F_* - \mu_* G_* - \eta_* F_*^2 - \xi_* G_*^2}{T_*}$$

egyenlőségeket származtatjuk. Összeadva őket és kihasználva a kölcsönösségi tulajdonságokat, a jobb oldalon a (10.9) a disszipációs egyenlőtlenségben szereplő kifejezések jelennek meg, aminek eredményeként arra jutunk, hogy

$$\frac{Q}{T} + \frac{Q_*}{T_*} \geq 0. \quad (10.11)$$

10.5.7. Összegzés a testek rendszerére

Visszatérve a több test esetén használt indexes írásmódra, a (10.9) disszipációs egyenlőtlenség szerint

$$\left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_k}\right) A_{ik} + \left(\frac{p_i}{T_i} - \frac{p_k}{T_k}\right) F_{ik} - \left(\frac{\mu_i}{T_i} - \frac{\mu_k}{T_k}\right) G_{ik} \geq 0$$

minden i, k esetén.

A (10.10) egyenlőtlenség a

$$Q_{ik} \leq A_{ik} + p_i F_{ik} - \mu_i G_{ik}$$

alakot ölti, amelyből k -ra való összegzéssel a 10.1. fejezet jelöléseivel

$$Q_i \leq A_i + p_i F_i - \mu_i G_i \quad (10.12)$$

következik; ha F_i és G_i nem nulla, egyenlőség csak akkor áll fenn, ha a veszteségek nullák. Ehhez az egyenlőtlenséghez semmi egyebet nem használtunk fel, csak azt, miként tér el a munkavégzés és energiaszállítás az ideálistól: az eltérés nemnegatív.

A (10.11) egyenlőtlenség

$$\frac{Q_{ik}}{T_i} + \frac{Q_{ki}}{T_k} \geq 0$$

lesz. Összegezzünk i -re és k -ra! Az i indexűeket először k -ra, aztán i -re, a k indexűeket fordított sorrendben; mindkét esetben ugyanazt kapjuk, mondjuk a k indexűekkel kezdve az összegzést, a

$$\sum_{i=1}^n \left(\frac{Q_i}{T_i} \right) \geq 0$$

eredményre jutunk.

Ebből és a (10.12)-ből pedig azt származtatjuk, hogy

$$\sum_{i=1}^n \left(\frac{A_i + p_i F_i - \mu_i G_i}{T_i} \right) \geq 0. \quad (10.13)$$

Ehhez az egyenlőtlenséghez a disszipációs egyenlőtlenség vezetett el minket.

10.5.8. Következmények entropikus testekre

Tekintsük az ismertetett n számú test rendszerének egy tetszőleges folyamatát; ez a

$$\dot{E}_i = A_i, \quad \dot{V}_i = F_i, \quad \dot{N}_i = G_i \quad (i = 1, \dots, n)$$

dinamikai egyenletnek tesz eleget.

Az adott folyamatban a (10.12) így szól:

$$Q_i \leq \dot{E}_i + p_i \dot{V}_i - \mu_i \dot{N}_i, \quad (10.14)$$

a (10.13) pedig így:

$$\sum_{i=1}^n \left(\frac{\dot{E}_i + p_i \dot{V}_i - \mu_i \dot{N}_i}{T_i} \right) \geq 0. \quad (10.15)$$

Tegyük fel, hogy a testek entropikusak!

Ekkor az (9.4) egyenlőség szerint

$$\dot{S}_i = \frac{\dot{E}_i + p_i \dot{V}_i - \mu_i \dot{N}_i}{T_i},$$

tehát a fenti egyenlőtlenségek azt adják, hogy egyrészt

$$Q_i \leq T_i \dot{S}_i, \quad (10.16)$$

és egyenlőség csak akkor áll fenn, ha a folyamatban a veszteségek nullák, másrészt

$$\sum \dot{S}_i \geq 0. \quad (10.17)$$

10.6. Néhány szó a második főtételről

10.6.1. Az entrópiáról

Idézzük fel a második főtétel Carnot-féle megfogalmazását (lásd a Bevezetésben):

1. Minden termodinamikai rendszernek van egy (entrópiának nevezett) S állapotfüggvénye, és ezzel infinitezimális kvázisztatikus állapotváltozás esetén a rendszer által felvett hőre $\delta Q \leq TdS$ teljesül, ahol egyenlőség csak reverzibilis folyamatokra áll fenn.

2. Zárt rendszerek entrópiája sohasem csökkenhet.

Megkaptuk ezeket a kijelentéseket, pontos értelmezéssel, a következőképpen.

Az 1. pontban Carnot termodinamikai rendszer hőmérsékletéről beszél, amelynek nincs értelme, hacsak nem egyetlen homogén test az a rendszer (vagy Carnot megfogalmazása csak olyan folyamatra vonatkozna, amelyben a rendszer minden testének mindig ugyanaz a hőmérséklete); mondjunk tehát itt rendszer helyett testet, kvázisztatikus állapotváltozás helyett homogén folyamatot, infinitezimális helyett időegységre esőt: a $\delta Q \leq TdS$ pontos értelme a (10.16) egyenlőtlenség,

Ez az egyenlőtlenség csupán annak a következménye, hogy a veszteségek nemnegatívak.

A 2. pontban a rendszer entrópiáján a rendszert alkotó testek entrópiájának összege értendő, a zárt rendszer az, hogy a testek csak egymással hatnak kölcsön; így a mondat pontos értelme a (10.17) egyenlőtlenség.

Ez az egyenlőtlenség pedig a disszipációs egyenlőtlenség következménye.

10.6.2. Az egyensúlyhoz tartásról

Az Előszóban idéztünk több szerzőt is, akik azzal azonosítják a második főtételt, hogy a nem-egyensúlyi folyamatban a rendszer entrópiája növekszik. Ez a növekedés, láttuk, a disszipációs egyenlőtlenségből következik. Így lényegében a disszipációs egyenlőtlenség volna a második főtétel.

Emellett szokás a második főtételt azzal is megfogalmazni, hogy zárt rendszer entrópiája egyensúlyban maximális. Később, speciális rendszerek tárgyalásánál látni fogjuk, hogy ez a belső stabilitási kritériumok következménye. Így lényegében a belső stabilitási kritériumok volnának a második főtétel.

Ugyancsak szokás a második főtétellel kapcsolatban az egyensúlyhoz tartásról beszélni. Az egyensúlyhoz tartás matematikai kifejezése az egyensúly aszimptotikus stabilitása. A speciális esetekben látni fogjuk, hogy ez az előbbi két dolgon múlik:

- az egyik a (1.1) belső stabilitási kritériumok,
- a másik a (10.9) disszipációs egyenlőtlenség.

Mi megköveteltük ezeket, de nem foglalkunk állást arról, mit nevezzünk második főtételnek.

10.7. Termodinamikai erők

A dinamikai mennyiségek egyensúlyi tulajdonsága „lényegében” azt jelenti, hogy a dinamikai mennyiségek nulla értéke a kölcsönható testek megfelelő intenzív mennyiségei egyenlő értékűek. A korábbi jelölésünkkel (lásd 10.5.1.), például, ha a részecskecsere lehetetlen (azaz $G = 0$), akkor $T - T_* = 0$ és

$p - p_* = 0$ maga után vonja, hogy $Q = 0$. Ha $G \neq 0$, akkor ezeken túl még a $\mu - \mu_* = 0$ egyenlőség is az elégséges feltételek közé tartozik.

Ha tehát valamelyik megfelelő intenzív mennyiség értéke különböző a két testen, akkor nem lehet egyensúly, vagyis „történik valami”. A szokásos képpel: a két test megfelelő intenzív mennyiségeinek különbségei „hajtják a folyamatokat”, ezért ezeket – amelyek fontos szerepet kaptak a (10.7) disszipációs egyenlőtlenségben is – termodinamikai erőknek hívjuk. Pontosabban,

$$-(T - T_*), \quad p - p_*, \quad -(\mu - \mu_*)$$

az adott testre a másik (*-gal jelölt) test által gyakorolt **termodinamikai erők**.

A disszipációs egyenlőtlenség (10.9) szimmetrikus alakjában az

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_*}, \quad \frac{p}{T} - \frac{p_*}{T_*}, \quad -\left(\frac{\mu}{T} - \frac{\mu_*}{T_*}\right),$$

az adott testre a másik (*-gal jelölt) test által gyakorolt **kanonikus termodinamikai erők** szerepelnek. Ezt az elnevezést az indokolja, hogy entropikus anyagra a a kanonikus változóiban a

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p}{T}, \quad \frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}$$

összefüggések érvényesek.

A termodinamikai erők és a kanonikus termodinamikai erők között a következő gyakran használt formulák létesítenek kapcsolatot:

$$-(T - T_*) = TT_* \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_*} \right), \quad (10.18)$$

$$p - p_* = -pT_* \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_*} \right) + T_* \left(\frac{p}{T} - \frac{p_*}{T_*} \right) = \quad (10.19)$$

$$= -p_*T \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_*} \right) + T \left(\frac{p}{T} - \frac{p_*}{T_*} \right), \quad (10.20)$$

és értelemszerűen ugyanolyan összefüggés igaz $\mu - \mu_*$ -ra, mint $p - p_*$ -ra.

10.8. Pszeudolineáris dinamikai mennyiségek

10.8.1. Termodinamikai erőkkel

Már említettük, hogy a hőátadásra legtöbbször a Newton-féle $Q = \lambda(T - T_*)$ formulát használják, ahol λ pozitív konstans. Hasonlóképpen, a térfogatváltozásra az $F = \beta(p - p_*)$ összefüggés kínálja magát. Alaposabb megfigyelések azonban arra utalnak, hogy úgynevezett *kereszthatások* is léteznek, azaz a hő áramlását a nyomáskülönbség is befolyásolhatja, a térfogatváltozást pedig a hőmérsékletkülönbség is.

A mondottak általánosításaként egyszerű esetekben jó eredményt ad, ha feltesszük, hogy a dinamikai mennyiségek előállíthatók a termodinamikai erők, illetve a kanonikus termodinamikai erők olyan lineáris kombinációjaként, amelyekben az együtthatók maguk is az állapotok függvényei, azaz

$$Q = -\lambda_Q(T - T_*) + \beta_Q(p - p_*) - \vartheta_Q(\mu - \mu_*), \quad (10.21)$$

$$F = -\lambda_F(T - T_*) + \beta_F(p - p_*) - \vartheta_F(\mu - \mu_*), \quad (10.22)$$

$$G = -\lambda_G(T - T_*) + \beta_G(p - p_*) - \vartheta_G(\mu - \mu_*), \quad (10.23)$$

ahol a λ_Q , β_Q stb. együtthatók az (E, V, N, E_*, V_*, N_*) folytonos függvényei.

Ez esetben azt mondjuk, hogy a dinamikai mennyiségek a termodinamikai erők pszeudolineáris függvényei, vagy egyszerűen **a dinamikai mennyiségek pszeudolineárisak**. Az elnevezést az indokolja, hogy az együtthatók általában nem konstansok.

A fenti formulákat átírhatjuk mátrixos alakba:

$$\begin{pmatrix} Q \\ F \\ G \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_Q & \beta_Q & \vartheta_Q \\ \lambda_F & \beta_F & \vartheta_F \\ \lambda_G & \beta_G & \vartheta_G \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -(T - T_*) \\ p - p_* \\ -(\mu - \mu_*) \end{pmatrix}.$$

10.8.2. Kanonikus termodinamikai erőkkel

Kanonikus termodinamikai erők pszeudolineáris kombinációit is használhatjuk, ekkor azonban a hőátadás helyett az $A = Q + W + L$ mennyiségre célszerű alkalmazni, mert a kanonikus termodinamikai erőkkel megfogalmazott (10.9) diszipációs egyenlőtlenségben ez szerepel; tehát ekkor

$$A = \lambda_A^c \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_*} \right) + \beta_A^c \left(\frac{p}{T} - \frac{p_*}{T_*} \right) - \vartheta_A^c \left(\frac{\mu}{T} - \frac{\mu_*}{T_*} \right), \quad (10.24)$$

$$F = \lambda_F^c \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_*} \right) + \beta_F^c \left(\frac{p}{T} - \frac{p_*}{T_*} \right) - \vartheta_F^c \left(\frac{\mu}{T} - \frac{\mu_*}{T_*} \right), \quad (10.25)$$

$$G = \lambda_G^c \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_*} \right) + \beta_G^c \left(\frac{p}{T} - \frac{p_*}{T_*} \right) - \vartheta_G^c \left(\frac{\mu}{T} - \frac{\mu_*}{T_*} \right), \quad (10.26)$$

ahol a λ_A^c , β_A^c stb. együtthatók az (E, V, N, E_*, V_*, N_*) folytonos függvényei.

Mátrixalakban:

$$\begin{pmatrix} A \\ F \\ G \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_A^c & \beta_A^c & \vartheta_A^c \\ \lambda_F^c & \beta_F^c & \vartheta_F^c \\ \lambda_G^c & \beta_G^c & \vartheta_G^c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{T} - \frac{1}{T_*} \\ \frac{p}{T} - \frac{p_*}{T_*} \\ -\left(\frac{\mu}{T} - \frac{\mu_*}{T_*} \right) \end{pmatrix}.$$

Az itt megjelenő mátrixot **párközi vezetési mátrixnak** hívjuk. Hangsúlyozzuk, ennek a mátrixnak az elemei általában függvények, tehát ez valójában mátrix értékű függvény.

Egy kicsit más megközelítésben a párközi vezetési mátrix megjelenik az úgynevezett klasszikus irreverzibilis termodinamikában is, ahol Onsager megfontolásai alapján megkövetelik, hogy legyen szimmetrikus. Mi ehelyett csak bevezetjük a következő elnevezéseket:

Definíció *A párközi vezetési mátrix*

- **erősen Onsager-féle**, ha konstans (mint függvény) és szimmetrikus,
- **Onsager-féle**, ha szimmetrikus (azaz a függvény minden értéke szimmetrikus mátrix).

10.8.3. Figyelmeztetés

A dinamikai mennyiségek majdnem teljes általánosságban felírhatók pszeudolineáris alakban. A következő két egyszerű feltétel kell, hogy teljesüljön:

- a dinamikai mennyiségek csak az intenzív mennyiségeken keresztül függenek az állapotoktól (ami ésszerű az egyensúlyi tulajdonságok alapján),
- a dinamikai mennyiségek mint az intenzívek függvényei folytonosan differenciálhatók.

Ekkor a „csillagos” mennyiségek szerint a $T_* = T$, $p_* = p$ és $\mu_* = \mu$ értékek körüli Taylor-féle sorfejtéssel pszeudolináris alakra jutunk.

Nagyon fontos azonban, hogy az együtthatók általában nem állandók! Erre azért kell felhívni a figyelmet, mert az a szokásos alkalmazásokban szinte mindig állandóknak veszik őket, ami azt a látszatot keltheti, hogy ez szükségszerű.

Az is nyilvánvaló, hogy ha mondjuk a termodinamikai erőkket a az együtthatók állandók, akkor (10.18) és (10.19) szerint a kanonikus termodinamikai erőkkel már nem lehetnek azok, és viszont.

10.8.4. Az együtthatók tulajdonságai

Tekintsük csak azt az esetet, amikor részecskék nem cserélődhetnek a testek között, azaz legyen $G = 0$; viszont legyen $Q \neq 0$ és $F \neq 0$. Tegyük fel, hogy a pszeudolineáris alakban az együtthatók állandók:

$$\begin{aligned} Q &= -\lambda_Q(T - T_*) + \beta_Q(p - p_*), \\ F &= -\lambda_F(T - T_*) + \beta_F(p - p_*) \end{aligned}$$

Az egyensúlyi tulajdonság szerint ha $F = 0$, akkor $p - p_* = 0$, ami csak úgy lehet, hogy

$$\lambda_F = 0.$$

Tegyük fel azt is, hogy veszteségi tényezők is állandók, η és η_* értékkel. A (10.7) disszipációs egyenlőtlenség szerint

$$\frac{\lambda_Q}{T}(T - T_*)^2 - \frac{\beta_Q}{T}(T - T_*)(p - p_*) + \beta_F(p - p_*)^2 \geq (\eta + \eta_*)\beta_F^2(p - p_*)^2$$

teljesül minden T és T_* hőmérsékletértékre, valamint p és p_* nyomásértékre. Ebből $p = p_*$ választással azt kapjuk, hogy

$$\lambda_Q > 0,$$

$T = T_*$ választással pedig azt, hogy $\beta_F \geq (\eta + \eta_*)\beta_F^2$; itt a jobb oldal nemnegatív, ezért β_F is nemnegatív, sőt pozitív, mivel nem nulla (mert $F \neq 0$), és egyszerűsítéssel arra jutunk, hogy

$$0 < \beta_F \leq \frac{1}{\eta + \eta_*},$$

ami úgy értendő, hogy ha $\eta + \eta_* = 0$, akkor a jobb oldal végtelen.

Ez az eredmény igen szemléletes. Ha nagyok a mechanikai veszteségi tényezők (viszkózitások), akkor β_F kicsi, azaz nagy nyomáskülönbség esetén is kicsi a térfogatváltozás sebessége.

Továbbá rögzítsük T -t és p -t, osszunk végig $(T - T_*)^2$ -tel ($T \neq T_*$ esetére), és legyen $x := \frac{p-p_*}{T-T_*}$. Így a

$$\frac{\lambda_Q}{T} - \frac{\beta_Q}{T}x + (\beta_F - (\eta + \eta_*)\beta_F^2)x^2 \geq 0$$

egyenlőtlenséget kapjuk minden x -re. Ez csak úgy lehet, ha a fenti másodfokú kifejezés diszkriminánsa nem pozitív:

$$\frac{\beta_Q^2}{T^2} - 4\frac{\lambda_Q}{T}(\beta_F - (\eta + \eta_*)\beta_F^2) \leq 0.$$

T -vel beszorozva a második tag konstans lesz, az első viszont T -vel fordítva arányos, ami csak úgy lehet, hogy

$$\beta_Q = 0.$$

Összefoglalva tehát: ha az együtthatók állandók, akkor csak

$$Q = -\lambda_Q(T - T_*), \quad F = \beta_F(p - p_*)$$

lehetséges.

A disszipációs egyenlőtlenség feltételeket ró a párközi vezetési mátrixra is. Az egyszerű áttekintés végett vezessük be a következő jelöléseket:

- \mathbf{X} a kanonikus termodinamikai erők együttese (ez egy 3 komponensű „vektorfüggvény”),
- \mathbf{L} a párközi vezetési mátrix (ez egy 3×3 -as mátrixfüggvény).

Ezekkel és a szokásos a „mátrix-vektor szorzással” a (10.9) disszipációs egyenlőtlenség

$$\mathbf{X} \cdot \mathbf{L} \cdot \mathbf{X} \geq 0$$

alakba írható.

Ez azt jelenti, hogy egy erősen Onsager-féle párközi vezetési mátrix pozitív szemidefinit, hiszen ekkor \mathbf{L} konstans, viszont \mathbf{X} elég sok értéket felvevő változó. Nem ilyen egyszerű a helyzet, ha \mathbf{L} is változó; Onsager-féle párközi vezetési mátrixra nem állíthatjuk, hogy minden értéke pozitív szemidefinit volna.

10.9. Feladatok

1. Tegyük fel, hogy $Q = -a(p_*^2 T^3 - p^2 T_*^3)$, ahol a konstans. Mutassuk meg, hogy $F \neq 0$ esetén ez a hőátadás teljesíti az egyensúlyi tulajdonságokat, és hogy pszeudolineáris alakba írható; adjuk meg az λ_Q és β_Q együtthatókat (10.21) szerint!

2. Kémiai reakciók elméletében a $G = a(e^{b\mu} - e^{b\mu_*})$ dinamikai mennyiséget használják, ahol a és b konstans. Adjuk meg ezt pszeudolineáris alakban!

III. NÉHÁNY EGYSZERŰ RENDSZER RÉSZECSKECSERE NÉLKÜL

11. Bevezetés

Ebben a részben egyes konkrétan adott rendszereket tárgyalunk. A dinamikai mennyiségeket, a disszipációs egyenlőtlenséget és a dinamikai egyenletet a II. részben mondottak alapján minden egyes rendszerre megfogalmazzuk.

Ezeknek a speciális rendszereknek a tanulmányozásán keresztül sajátíthatja el az olvasó a folyamatok dinamikai leírásának alapelveit, a vizsgálatok módszereit, értheti meg, milyen következményekkel járnak a dinamikai mennyiségeknek az előző részben kifejtett tulajdonságai.

A termodinamika szokásos tárgyalásaiban az egyensúly az alapvető fogalom, azt tekintik természetes állapotnak, és azt mondják, az egyensúlyból kibillentett rendszer mindig egyensúlyhoz tér vissza. Idézet egy termodinamika-könyvből:

„Sok olyan makroszkopikus állapot van, amely nem stabil. Ezek az állapotok kisebb zavarás hatására vagy ugrásszerűen átválnak stabil állapotba (a túlhűtött folyadék hirtelen megfagy), vagy a megfigyelő számára igen lassú folyamat indul meg, mely a rendszert az egyensúlyi állapot felé viszi (átkristályosodás). Mindezekből kitűnik, hogy az egyensúlyi állapot megadásánál igen fontos szerephez jut az idő.”

Fontos megjegyezni: az *egyensúly* helyett inkább *egy egyensúlyt* kell mondani, hiszen általában az egyensúly nem egyértelmű, azaz egy rendszernek több egyensúlya is lehet. Továbbá az egyensúly megadásánál semmi szerepe sincs az időnek, viszont az egyensúlyhoz tartásnál már van; ennek ellenére az idézett könyv – és más szokásos könyv sem – nem tárgyal tényleges időbeli változást. Továbbá szokásos – intuitív módon, pontos meghatározás nélkül – stabilis, metastabilis vagy labilis egyensúlyról beszélni.

Hétköznapi tapasztalataink többnyire igazolják az idézetet, de egy jól működő elméletben pontos matematikai megfogalmazását kell adni, mit jelent az egyensúlyhoz tartás, és megmutatni, hogy az elmélet le is írja ezt a jelenséget. Ez azért is fontos, mert így az egyensúlyhoz tartás pontos feltételeit is rögzíteni tudjuk.

A jelen könyvben a folyamatok eleve időfüggvények, amelyeket a dinamikai egyenlet, egy közös differenciálegyenlet (rendszer) határoz meg, egyensúly a dinamikai egyenlet konstans megoldása. Az egyensúly stabilitási tulajdonságai a közös differenciálegyenletek matematikai elméletében pontosan meg vannak fogalmazva, és jól ismert tételek vonatkoznak rájuk. Ezek a fogalmak és tételek, amelyek megtalálhatók a Függelékben, elengedhetetlenül szükségesek a

további vizsgálatainkhoz.

Az egyensúlyhoz tartást az aszimptotikus stabilitás jelenti.

12. Egy test adott környezetben

12.1. Általános formulák

A tányér forró leves a szoba levegőjével érintkezve kihűl, a pohár hűtött ital pedig felmelegszik. Eközben, úgy tapasztaljuk, a levegő hőmérséklete (és nyomása) nem változik.

Ilyen folyamatok leírásával foglalkozunk most: egy test (tányér leves, pohár ital) adott környezetben (szoba levegője) van; a környezet hat a testre, a test nem hat a környezetre. A test és a környezet között részecske nem áramolhat, más szóval a test részecskeszáma állandó.

Az előző résznek a dinamikai mennyiségekre használt formuláiban a $*$ -gal jelölt test most a környezet lesz, amelyet az állandó T_a hőmérsékletével és p_a nyomásával jellemezünk, ezeket szerepeltetjük a dinamikai mennyiségekben.

Ha N a test részecskeszáma, akkor ennek állandósága miatt $\dot{E} = N\dot{e}$ és $\dot{V} = N\dot{v}$, ahol e és v a fajlagos mennyiségek. Ebben a konkrét esetben célszerű a teljes mennyiségek helyett ez utóbbiakat használni, és ennek megfelelően a dinamikai mennyiségeket is fajlagosra váltjuk a $Q = Nq$, $W = Nw$ és $F = Nf$ összefüggés alapján. Továbbá a $\hat{\eta} := N\eta$ jelöléssel a veszteségre $\eta F^2 = N\hat{\eta}f^2$ adódik, tehát az edigieknek megfelelően $w = -pf + \hat{\eta}f^2$. Az egyszerűség kedvéért a következőkben $\hat{\eta}$ helyett η -t írunk.

Mindezekkel tehát a dinamikai egyenlet az

$$\dot{e} = q - pf + \eta f^2, \quad (12.1)$$

$$\dot{v} = f \quad (12.2)$$

alakot ölti, ahol a megállapodásunknak megfelelően az egyenlet jobb oldalán $q := q(e, v, T_a, p_a)$, $f := f(e, v, T_a, p_a)$ stb. értendő.

A második egyenletből az elsőbe f helyett \dot{v} -t írva, ha a veszteségi tényező nulla – más szóval a munkavégzés ideális –, akkor

$$\dot{e} = q - p\dot{v}$$

adódik; ez a termodinamika első főtételenek speciális esete, amelyre a 3.1. alfejezetben utaltunk.

Emlékeztetünk arra, hogy a dinamikai mennyiségek egyensúlyi tulajdonsága szerint

- $f = 0$, $q \neq 0$ esetén $q(e, v, T_a, p_a) = 0$ akkor és csak akkor, ha $T(e, v) = T_a$,
- $q = 0$, $f \neq 0$ esetén $f(e, v, T_a, p_a) = 0$ akkor és csak akkor, ha $p(e, v) = p_a$,
- $f \neq 0$ és $q \neq 0$ esetén

* ha $T(e, v) = T_a$ és $p(e, v) = p_a$, akkor $q(e, v, T_a, p_a) = 0$ és $f(e, v, T_a, p_a) = 0$,

** ha $f(e, v, T_a, p_a) = 0$, akkor $p(e, v) = p_a$,

** ha $f(e, v, T_a, p_a) = 0$ és $q(e, v, T_a, p_a) = 0$, akkor $T(e, v) = T_a$.

Továbbá a definíció szerint az (e_o, v_o) állapot **akkor és csak akkor egyensúly**, ha

$$q(e_o, v_o, T_a, p_a) = 0, \quad f(e_o, v_o, T_a, p_a) = 0. \quad (12.3)$$

Ha nincs ilyen (e_o, v_o) , akkor nincs egyensúly. Ha több ilyen van, akkor több egyensúly van (az egyensúly nem egyértelmű). Ha ugyan több egyensúly lehetséges, de egy egyensúly valamely (matematikai) környezetében nincs más egyensúly, akkor azt mondjuk, hogy az egyensúly **lokálisan egyértelmű**.

Felhívjuk arra a figyelmet, hogy természetesen (e_o, v_o) valóban állapota legyen a testnek, azaz e_o és v_o a test anyagának együtt lehetséges értéke legyen. Erre azért fontos figyelni, mert sokszor a dinamikai mennyiségek formálisan ezeken túl levő értékekre is értelmesekek. Tehát lehet, hogy a (12.3) egyenleteknek van ugyan formális megoldása, de az nem állapota a testnek; ilyenkor nincs egyensúly.

A disszipációs egyenlőtlenség egyik alakja

$$-(T - T_a) \frac{q}{T} + (p - p_a) f \geq (\eta + \eta_a) f^2 \geq 0, \quad (12.4)$$

ahol egyenlőség pontosan akkor áll, ha $q(e, v, T_a, p_a) = 0$ és $f(e, v, T_a, p_a) = 0$. Másik alakja

$$\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_a} \right) (q - pf + \eta f^2) + \left(\frac{p}{T} - \frac{p_a}{T_a} \right) f \geq \left(\frac{\eta}{T} + \frac{\eta_a}{T_a} \right) f^2 \geq 0. \quad (12.5)$$

12.2. Entropikus test

A test és a környezet együtt „zárt” rendszert alkotnak, azaz összenergiájuk és osztérfogatuk állandó, vagyis a jelölések nyilvánvaló értelmével

$$E + E_a = \text{const}, \quad V + V_a = \text{const},$$

továbbá mind a test, mind a környezet részecskeszáma állandó.

A környezet entrópiája

$$S = \frac{E_a + p_a V_a - \mu_a N_a}{T_a};$$

a környezet hőmérséklete és nyomása állandó, ezért a kémiai potenciálja is állandó, így a fenti egyenlőségekből

$$S_a = -\frac{E + p_a V}{T_a} + \text{const}.$$

A test és a környezet entrópiájának összege az $E = Nv$ és $V = Nv$ egyenlőségek miatt

$$S + S_a = N \left(s - \frac{e + p_a v}{T_a} \right) + \text{const}.$$

Tehát az

$$(e, v) \mapsto \mathbf{L}(e, v) := \mathfrak{s}(e, v) - \frac{e + p_a v}{T_a} \quad (12.6)$$

függvény egy additív és egy multiplikatív állandótól eltekintve a rendszer – a test és a környezet együttese – összentrópiája, amely fontos szerepet kap vizsgálatainkban. A félreértések elkerülése érdekében hangsúlyozzuk: noha a test fajlagos adatai szerepelnek a (12.6) függvényben, ez bizonyos állandóktól eltekintve a test és környezet összentrópiája és nem fajlagos entrópiája; ez utóbbinak nincs is értelme.

Ha a test entropikus, akkor a reguláris tartományon

$$\frac{\partial \mathbf{L}}{\partial e} = \frac{1}{\overline{\mathbf{T}}} - \frac{1}{T_a}, \quad \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial v} = \frac{\mathbf{p}}{\overline{\mathbf{T}}} - \frac{p_a}{T_a},$$

vagyis az \mathbf{L} függvény parciális deriváltjai éppen a kanonikus termodinamikai erők.

12.3. Más változók

A dinamikai egyenletet korábban az általános megfontolások kifejtése érdekében a kanonikus változókra, az energiára és a térfogatra fogalmaztuk meg, így szerepelt az előzőekben is e és v . Azonban a konkrét feladatokban olykor célszerűbb a v és T változók használata, ami értelemszerű változtatást jelent a jelölésekben is: a dinamikai mennyiségeket $\mathfrak{q}(v, T, T_a, p_a)$ és $\mathfrak{f}(v, T, T_a, p_a)$ formába írjuk.

A $\dot{e} = \frac{\partial \mathfrak{e}}{\partial v} \dot{v} + \frac{\partial \mathfrak{e}}{\partial T} \dot{T}$ összefüggés és az állandó térfogaton vett fajhő definíciója értelmében ekkor a dinamikai egyenlet

$$\mathfrak{c}_v(v, T) \dot{T} = q - \left(\frac{\partial \mathfrak{e}}{\partial v} + p \right) f + \eta f^2, \quad (12.7)$$

$$\dot{v} = f, \quad (12.8)$$

feltéve persze, hogy a parciális deriváltak léteznek, azaz a folyamat a test anyagának reguláris tartományában fut, amit a továbbiakban mindig felteszünk.

A (v_o, T_o) állapot **pontosan akkor egyensúly**, ha

$$\mathfrak{q}(v_o, T_o, T_a, p_a) = 0, \quad \mathfrak{f}(v_o, T_o, T_a, p_a) = 0,$$

és értelemszerűen átírhatjuk a dinamikai mennyiségek egyensúlyi tulajdonságait, valamint a disszipációs egyenlőtlenséget is ezekre a változókra.

A (12.6) függvény helyett a

$$(v, T) \mapsto \mathcal{L}(v, T) := \mathfrak{s}(v, T) - \frac{\mathfrak{e}(v, T) + p_a v}{T_a} \quad (12.9)$$

függvényt is használjuk, amelyre entropikus test esetén

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial v} = \frac{\mathbf{p}}{\overline{\mathbf{T}}} - \frac{p_a}{T_a}, \quad \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial T} = \frac{\partial \mathfrak{e}}{\partial T} \left(\frac{1}{\overline{\mathbf{T}}} - \frac{1}{T_a} \right)$$

teljesül.

12.4. Izochoz folyamatok

A bevezető példák folyamataiban – a leves hűl, az ital melegszik – nem változik lényegesen a testek térfogata, azt jó közelítéssel állandónak vehetjük. Ezért most olyan rendszereket tárgyalunk, amelyekben a test térfogata állandó; v_o fogja jelölni a test állandó fajlagos térfogatát. A folyamatokat egyetlen mennyiség, a belső energia vagy a hőmérséklet változása adja meg.

12.4.1. A dinamikai egyenlet és az egyensúly

Ezekben a rendszerekben tehát $f = 0$, és a dinamikai egyenlet a belső energiával

$$\dot{e} = \mathbf{q}(e, v_o, T_a, p_a), \quad (12.10)$$

illetve a hőmérséklettel

$$c_v(v_o, T)\dot{T} = \mathbf{q}(v_o, T, T_a, p_a). \quad (12.11)$$

A dinamikai mennyiségek egyensúlyi tulajdonsága szerint

- e_o akkor és csak akkor egyensúly, ha $\Gamma(e_o, v_o) = T_a$,
- illetve T_o akkor és csak akkor egyensúly, ha $T_o = T_a$.

Ha létezik egyensúly, akkor az nyilvánvalóan egyértelmű.

Amint 12.1.-ben mondtuk, az egyensúly akkor létezik, ha (v_o, T_a) a test állapota, más szóval benne van a test anyagának konstitúciós tartományában!

Például van der Waals-anyagú test esetén, ha

$$\frac{2a(v_o - b)^2}{v_o^3} > kT_a,$$

akkor nincs az adott térfogat mellett egyensúly. Az állandó térfogatú folyamatnak csak addig van matematikai értelme, amíg a hőmérséklet nem csökken a fenti egyenlőtlenség bal oldalán álló érték alá. Ez elég jól tükrözi a fizikai valóságot. Hogyan biztosítjuk az állandó térfogatot? Azt szokás mondani, hogy merev falak közé zárjuk a testet. Ha növeljük a hőmérsékletét, térfogata állandó marad, miközben egyre nagyobb nyomást gyakorol a falakra. Ha csökkentjük a hőmérsékletét, akkor egy darabig tartja a falak által meghatározott állandó térfogatát, miközben egyre kisebb nyomást gyakorol a falakra. Elég alacsony hőmérsékleten azonban már csökken a térfogata; ha gáznemű volt a test, lecsapódik, ha folyadék, akkor összehúzódik, nem tölti ki egészen a falak határolta teret.

12.4.2. A legegyszerűbb eset

Használjuk a (v, T) változókat, és tegyük fel, hogy

- a hőátadást a $-\lambda(T - T_a)$ Newton-féle képlettel tudjuk megadni, úgy, hogy λ (a disszipációs egyenlőtlenség miatt pozitív) állandó,
- a test izochor fajhője állandó, értéke c_v (amely az egyik belső stabilitási feltétel miatt pozitív).

Ekkor a dinamikai egyenlet

$$c_v \dot{T} = -\lambda(T - T_a).$$

Tegyük fel, hogy létezik az egyensúly. A dinamikai egyenlet közvetlenül megoldható; ha a t_0 („kezdeti”) időpontban a test hőmérséklete T_0 , akkor a folyamat

$$t \mapsto T(t) = T_a + (T_0 - T_a)e^{-\frac{\lambda}{c_v}(t-t_0)}.$$

Világos, hogy miközben t tart a végtelenhez, $T(t)$ tart T_a -hoz: beáll az egyensúly, hiszen mind λ , mind c_v pozitív; az egyensúlyhoz tartás tehát a disszipációs egyenlőtlenség és az egyik belső stabilitási feltétel következménye.

12.4.3. A pszeudolineáris eset

Legyen most a hőtadás $-\lambda(T)(T - T_a)$ alakú, ahol λ a hőmérséklet függvénye. Az egyensúlyi tulajdonság miatt $\lambda(T) \neq 0$ ha $T \neq T_a$, a disszipációs tulajdonság miatt pedig λ nem negatív.

Tegyük le arról is, hogy a fajhő állandó; az $\alpha(T) := \frac{\lambda(T)}{c_v(v_o, T)}$ jelöléssel a dinamikai egyenlet

$$\dot{T} = -\alpha(T)(T - T_a).$$

A dinamikai egyenlet megoldását általában nem tudjuk expliciten előállítani. Mit tudhatunk ennek ellenére az egyensúly stabilitásáról?

Próbálkozzunk a linearizálás módszerével! A dinamikai egyenlet jobb oldalának lineáris része

$$\left. \frac{d(-\alpha(T)(T - T_a))}{dT} \right|_{T=T_a} = -\alpha(T_a) \leq 0.$$

Ha $\alpha(T_a) \neq 0$, azaz $\lambda(T_a) \neq 0$, akkor az egyensúly (ha létezik) aszimptotikusan stabil. Ha $\lambda(T_a) = 0$, akkor nem mondhatunk semmit.

12.4.4. Az általános eset

Tegyük fel, hogy a (12.11) dinamikai egyenletnek van egyensúlya, és vizsgáljuk az egyensúlyhoz tartást!

Tekintsük a

$$T \mapsto \Lambda(T) := -(T - T_a)^2$$

függvényt! Ennek szigorú maximuma van T_a -nál. Folytonosan differenciálható az egyensúly egy környezetében, és a dinamikai rendszer szerinti deriváltja

$$T \mapsto \dot{\Lambda}(T) = -2(T - T_a) \frac{\mathfrak{q}(v_o, T, T_a, p_a)}{c_v(v_o, T)},$$

amely T_a -ban nulla, azon kívül mindenütt pozitív a fajhő pozitivitása és a disszipációs egyenlőtlenség miatt, azaz szigorú lokális minimuma van T_a -ban.

Következésképp Λ Ljapunov-függvény az egyensúly aszimptotikusan stabilitására.

Az általános eset eredménye persze magában foglalja az előző két speciális esetét, amelyeket csak azért tárgyaltunk külön, hogy egy kicsit közelebbi képet kapjunk az egyensúlyhoz tartásról.

12.4.5. Entropikus test esete

Noha az előbbi eredményünk teljesen általános érvényű, érdemes külön kitérnünk az entropikus anyagú testre. Most a kanonikus változóiban felírt (12.10) dinamikai egyenletet tekintjük.

A $\mathbb{T}(e_o, v_o) = T_a$ által meghatározott e_o egyensúly aszimptotikus stabilitását az (12.6) függvényből származtatott

$$e \mapsto \Lambda(e) := L(e, v_o) = s(e, v_o) - \frac{e + p_a v_o}{T_a}$$

Ljapunov-függvény biztosítja. Ugyanis ez az egyensúly egy környezetében folytonosan differenciálható, és

$$\Lambda'(e) = \frac{1}{\mathbb{T}(e, v_o)} - \frac{1}{T_a}.$$

Ezért Λ első deriváltja e_o -ban nulla, továbbá

$$\Lambda''(e) = -\frac{1}{\mathbb{T}(e, v_o)^2} \frac{\partial \mathbb{T}(e, v_o)}{\partial e} < 0,$$

következésképpen Λ -nak szigorú lokális maximuma van e_o -ban.

Λ -nak a dinamikai egyenlet szerinti deriváltja

$$e \mapsto \dot{\Lambda}(e) = \left(\frac{1}{\mathbb{T}(e, v_o)} - \frac{1}{T_a} \right) \mathbf{q}(e, v_o, T_a, p_a),$$

amely a disszipációs egyenlőtlenség következtében csak az egyensúlyban vesz fel nulla értéket, a környezetében mindenütt pozitív; más szóval $\dot{\Lambda}$ -nak szigorú minimuma van e_o -ban.

12.5. Izobár folyamatok

A bevezető példák folyamataira – a leves hűl, az ital melegszik – úgy is tekinthetünk, hogy a testek nyomása nem változik lényegesen, mindig megegyezik a szoba levegőjének a nyomásával. Ezért most olyan rendszereket tárgyalunk, amelyekben a test nyomása állandóan a környezet p_a nyomásával egyenlő.

12.5.1. A dinamikai egyenlet és az egyensúly

Használjuk ismét a (v, T) változókat!

A folyamatokban v és T nem függetlenül változik, hiszen

$$\mathbf{p}(v, T) = p_a \tag{12.12}$$

kell, hogy teljesüljön. Mivel bármely fázisban a nyomás a fajlagos térfogatnak szigorúan monoton csökkenő függvénye, ebből az implicit kapcsolatból bármely fázisban a térfogat kifejezhető a hőmérséklet függvényében; ezt most az egyszerűség kedvéért $T \mapsto v(T)$ formában jelöljük.

Tehát a hőmérséklet változása meghatározza a térfogat változását is; ha $t \mapsto T(t)$ a hőmérséklet időbeli változása, akkor a térfogat változása $t \mapsto v(T(t))$.

Ezért elég egyetlen differenciálegyenlet a hőmérsékletre. Ezt a következőképpen állíthatjuk fel. Az (12.12) összefüggésből (a szokásos pongyola jelöléssel)

$$\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial v} \dot{v} + \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial T} \dot{T} = 0,$$

amiből

$$\dot{v} = \frac{\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial T}}{-\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial v}} \dot{T} \quad (12.13)$$

bármely folyamatra.

Ebből a (12.7) dinamikai egyenlet első tagjában f helyére – de f^2 helyére nem – a fenti jobb oldalt téve és az állandó nyomáson fett fajhő definícióját felhasználva azt kapjuk, hogy

$$\mathbf{c}_p(v(T), T) \dot{T} = \mathbf{q}(v(T), T, T_a, p_a) + \boldsymbol{\eta} \mathbf{f}(v(T), T, T_a, p_a)^2. \quad (12.14)$$

A dinamikai mennyiségek egyensúlyi tulajdonsága szerint

$$T_o \text{ akkor és csak akkor egyensúly, ha } T_o = T_a$$

és persze ekkor $\mathbf{p}(v(T_a), T_a) = p_a$.

Minden egyensúly tehát rajta van a p_a értékű izobár görbén és a T_a értékű izotermán. Az egyensúly egyértelműségével kapcsolatban az a kérdés, hány pontban találkozhat egy izobár görbe és egy izoterma. A van der Waals-modell jól mutatja, hogy általában több pontban is találkozhatnak, tehát az egyensúly általában nem egyértelmű.

Viszont tudjuk, hogy $v \mapsto \mathbf{p}(v, T_a)$ injektív minden fázisban, vagyis minden fázisban az egyensúly (ha létezik), egyértelmű. Ez jól ismert: adott nyomású és hőmérsékletű környezetben azonos anyagú, folyadék fázisú (például víz) test is és szilárd fázisú (például jég) test is lehet egyensúlyban.

Ezek szerint tehát bármely egyensúly lokálisan egyértelmű.

12.5.2. A legegyszerűbb eset

Tegyük fel, hogy

- a hőátadást a $-\lambda(T - T_a)$ Newton-féle képlettel tudjuk megadni, úgy, hogy λ (a disszipációs egyenlőtlenség miatt pozitív) állandó.
- a test izobár fajhője állandó, értéke c_p (amely normális hőtágulás esetén pozitív),
- munkavégzés ideális, azaz $\boldsymbol{\eta} = 0$.

Ekkor a dinamikai egyenlet a hőmérsékletre

$$c_p \dot{T} = -\lambda(T - T_a),$$

formailag ugyanolyan, mint a legegyszerűbb izochor esetben, megoldásáról, az egyensúlyhoz tartásról is ugyanaz mondható el.

12.5.3. A pszeudolineáris eset

Tegyük fel, hogy a dinamikai mennyiségek pszeudolineárisak! Minthogy a test nyomása állandóan a külső nyomással egyenlő, csak a hőmérsékletkülönbség jöhet számításba, tehát

$$\mathbf{q} = -\lambda_q(T)(T - T_a), \quad \mathbf{f} = -\lambda_f(T)(T - T_a);$$

a disszipáciús egyenlőtlenség szerint $\lambda_q \geq 0$.

A (12.14) dinamikai egyenlet most a

$$\dot{T} = \frac{-\lambda_q(T)(T - T_a) + \boldsymbol{\eta}(T)\lambda_f(T)^2(T - T_a)^2}{\mathbf{c}_p(v(T), T)} \quad (12.15)$$

alakú lesz.

Tegyük fel, hogy $\mathbf{c}_p(v(T_a), T_a) > 0$, ami teljesül, ha a test anyaga normális hőtágulású, és vizsgáljuk az egyensúly stabilitását a linearizálás módszerével!

A dinamikai egyenlet jobb oldalának a lineáris része, azaz T szerinti deriváltjának az értéke a T_a helyen

$$\frac{-\lambda_q(T_a)}{\mathbf{c}_p(v(T_a), T_a)} \leq 0.$$

Ha $\lambda_q(T_a) \neq 0$, akkor az egyensúly (ha létezik) aszimptotikusan stabil. Ha $\lambda_q(T_a) = 0$, akkor nem tudunk mondani semmit.

12.5.4. Entropikus test esete

Ha a dinamikai mennyiségek nem pszeudolineárisak, akkor általában – egyelőre – nincs eredményünk az egyensúlyhoz tartásról, kivéve két lehetőséget. Az egyik az, ha a veszteségi tényező nulla, azaz a munkavégzés ideális; ekkor az izochor esethez hasonlóan érvelhetünk (lásd a12.16. 1. feladatot).

A másik az, ha a test entropikus. Ezt tárgyaljuk most.

Mint az entrópiával kapcsolatban általában, a kanonikus változók adnak egyszerű formulákat. Ehhez azonban *fel kell tennünk*, hogy a $\mathbf{p}(e, v) = p_a$ összefüggésből ki tudjuk fejezni a fajlagos térfogatot a fajlagos belső energia függvényeként, ami nem feltétlenül lehetséges.

ekkor a dinamikai egyenlet a belső energiára

$$\dot{e} = (\mathbf{q}(e, v(T_a), T_a, p_a) - p_a \mathbf{f}(e, v(T_a), T_a, p_a) + \boldsymbol{\eta} \mathbf{f}(e, v(T_a), T_a, p_a)^2) \quad (12.16)$$

alakú.

A $\mathbb{T}(e_o, v(T_a)) = T_a$ által meghatározott e_o z egyensúly aszimptotikus stabilitását a (12.6) függvényel meghatározott

$$e \mapsto \Lambda(e) := \mathbb{L}(\mathbf{e}(v(T_a))) = \mathbf{s}(e, v(T_a)) - \frac{e + p_a v(T_a)}{T_a}$$

Ljapunov függvény biztosítja. Ugyanis ez az egyensúly egy környezetében folytonosan differenciálható, és

$$\Lambda'(e) = \frac{1}{\mathbb{T}(e, v_o)} - \frac{1}{T_a}.$$

Ezért Λ első deriváltja e_o -ban nulla, továbbá

$$\Lambda''(e) = -\frac{1}{\mathbb{T}(e, v(T_a))^2} \frac{\partial \mathbb{T}(e, v(T_a))}{\partial e} < 0,$$

következésképpen Λ -nak szigorú lokális maximuma van e_o -ban.

Λ -nak a dinamikai egyenlet szerinti deriváltja az

$$\dot{\Lambda}(e) = \left(\frac{1}{\mathbb{T}(e, v_o)} - \frac{1}{T_a} \right) \mathbf{a}(e),$$

ahol $\mathbf{a}(e)$ a (12.16) egyenlet jobb oldala, a disszipációs egyenlőtlenség következtében csak az egyensúlyban vesz fel nulla értéket, a környezetében mindenütt pozitív;

más szóval $\dot{\Lambda}$ -nak szigorú minimuma van e_o -ban.

12.6. Izoterm folyamatok

Vizsgáljuk most azokat a folyamatokat, amelyekben a test hőmérséklete állandó, értéke T_a ! Hogy képet kapjunk az ilyen folyamatokról, tekintsünk olyan anyagú testet (például ideális gázt), amelynek fajlagos belső energiája csak a hőmérséklettől függ. Az első főtétel szerint ekkor $0 = q + w$, vagyis akkor lesz izoterm a folyamat, ha mindig pontosan annyi vezetődik el a testből, amennyi munka végződik a testen.

12.6.1. A dinamikai egyenlet és az egyensúly

Most is célszerű a (v, T) változókat használni.

A (12.7)-ből az adódik, hogy

$$\mathfrak{q} = \left(\frac{\partial \mathfrak{e}}{\partial v} + \mathfrak{p} \right) \dot{v} + \eta \dot{T}^2,$$

ami annak a pontos kifejezése, hogyan kell a hőátadásnak és a munkavégzésnek összefüggnie, hogy a folyamat izotermikus legyen.

A folyamatok $t \mapsto (v(t), T_a)$ alakúak, vagyis a térfogat változása egyedül jellemzi a folyamatokat, ennek megfelelően a dinamikai egyenlet most

$$\dot{v} = \mathfrak{f}(v, T_a, T_a, p_a)$$

alakú lesz.

Az egyensúlyi tulajdonságok szerint

$$v_o \text{ pontosan akkor egyensúly, ha } \mathfrak{p}(v_o, T_a) = p_a.$$

Ugyanúgy, mint az előbb, csak azt állíthatjuk, hogy az egyensúly minden fázisban – ha egyáltalán létezik – egyértelmű.

Tehát bármely egyensúly lokálisan egyértelmű.

12.6.2. A pszeudolineáris eset

A dinamikai egyenlet ekkor

$$\dot{v} = \beta(v)(\mathfrak{p}(v, T_a) - p_a)$$

alakú, ahol $\beta \geq 0$ a disszipációs egyenlőtlenség miatt.

Vizsgáljuk egy v_o egyensúly stabilitását a linearizálás módszerével!

A dinamikai jobb oldalának lineáris része, azaz v szerinti deriváltjának az értéke a v_o helyen

$$\beta(v_o) \frac{\partial \mathfrak{p}}{\partial v}(v_o, T_a) \leq 0$$

a nyomásra vonatkozó belső stabilitási feltétel következtében.

Ha $\beta(v_o) > 0$, akkor az egyensúly (ha létezik) aszimptotikusan stabil. Ha $\beta(v_o) = 0$, akkor nem tudunk mondani semmit.

12.6.3. Az általános eset

A $v \mapsto \mathbf{p}(v, T_a)$ függvény értelmezve van a v_o egy környezetében, folytonosan differenciálható és szigorúan monoton csökken. Ezért a

$$v \mapsto \Lambda(v) := -(\mathbf{p}(v, T_a) - P_a)^2$$

függvénynek szigorú lokális maximuma van v_o -ban (az egyensúly lokális egyértelmősége miatt). Λ -nak a dinamikai egyenlet szerinti deriváltja

$$v \mapsto \dot{\Lambda}(v) = -2(\mathbf{p}(v, T_a) - P_a) \frac{\partial \mathbf{p}(v, T_a)}{\partial v} \mathfrak{f}(v, T_a, T_a, P_a);$$

ez az egyensúly lokális egyértelmősége, a disszipációs egyenlőtlenség, valamint a nyomásra vonatkozó belső stabilitási kritérium miatt az egyensúlyon kívül mindenütt pozitív, azaz szigorú lokális minimuma van v_o -ban.

Mindezeket összevetve, Λ Ljapunov-függvény az aszimptotikus stabilitásra.

12.6.4. Entropikus test esete

Noha az előző eredményünk általános érvényű, érdemes külön kitérünk az entropikus anyagú test esetére.

Most kivételesen entropikusság esetén is a (v, T) változókat használjuk.

Megmutatjuk, hogy az (12.9) függvényből származtatott

$$v \mapsto \Lambda(v) := \mathcal{L}(v, T_a) = \mathfrak{s}(v, T_a) - \frac{\mathfrak{e}(v, T_a) + p_a v}{T_a}$$

Ljapunov-függvény az aszimptotikus stabilitásra. Értelmezve van v_o egy környezetében, ott folytonosan differenciálható, és

$$\Lambda'(v) = \frac{\mathbf{p}(v, T_a) - p_a}{T_a}.$$

Ezért Λ első deriváltja v_o -ban nulla, továbbá

$$T_a \Lambda''(v) = \frac{\partial \mathbf{p}(v, T_a)}{\partial v} < 0,$$

következésképpen Λ -nak szigorú lokális maximuma van v_o -ban.

Λ -nak a dinamikai egyenlet szerinti deriváltja

$$v \mapsto \dot{\Lambda}(v) = \frac{\mathbf{p}(v, T_a) - p_a}{T_a} \mathfrak{f}(v, T_a, T_a, P_a).$$

Ez a függvény az egyensúly lokális egyértelmősége és a disszipációs egyenlőtlenség következtében csak v_o -ban vesz fel nulla értéket, a környezetében mindenütt pozitív; más szóval $\dot{\Lambda}$ -nak szigorú minimuma van v_o -ban.

12.7. Adiabatus folyamatok

Hőszigetelt és képlékeny falú edényben – vagy egy dugattyúval lezárt hengerben – levő gázt teszünk a levegőbe. Akár nagyobb volt kezdetben a gáz nyomása, mint a levegőé, akár kisebb, végül is a nyomása meg fog egyezni a levegő nyomásával. Ilyen folyamatokat írunk le most.

12.7.1. A dinamikai egyenlet és az egyensúly

A hőátadás nulla, ezért a (v, T) -változóiban a (12.7) egyenlet a

$$\mathbf{c}_v(v, T)\dot{T} = - \left(\frac{\partial \mathbf{e}}{\partial v} + p \right) f + \eta f^2$$

alakot ölti.

Minhogy $\dot{v} = f$, látható, hogy adiabatikus folyamatban a térfogat és a hőmérséklet változása nem független egymástól, a térfogat változása meghatározza a hőmérséklet változását is.

Adott f -fel írjuk át a fenti egyenletet

$$\mathbf{c}_v(v, T)\dot{T} = - \left(\frac{\partial \mathbf{e}}{\partial v} + p - \eta f \right) \dot{v}$$

formába. Ebből megállapíthatjuk, hogy a hőmérsékletet, mint a térfogat függvényét, amelyet az egyszerűség kedvéért $v \mapsto T(v)$ alakba írunk, a

$$\mathbf{c}_v(v, T) \frac{dT}{dv} = - \left(\frac{\partial \mathbf{e}(v, T)}{\partial v} + \mathbf{p}(v, T) + \boldsymbol{\eta} f(v, T, T_a, p_a) \right) \quad (12.17)$$

differenciálegyenlet határozza meg a folyamat $(v(t_0), T(t_0))$ kezdeti feltételével. Ennek a függvénynek az értékkészlete görbe a v - T -síkon, amelyet **általánosított adiabatának** hívunk (azért általánosított, mert a 4. fejezetben adiabatán mindig az ideális munkavégzésnek megfelelő görbét értettünk).

Így tehát a dinamikai egyenlet a fajlagos térfogatra

$$\dot{v} = \mathbf{f}(v, T(v), T_a, p_a).$$

A dinamikai mennyiségek egyensúlyi tulajdonsága miatt

$$(v_o, T(v_o)) \text{ akkor és csak akkor egyensúlyi, ha } \mathbf{p}(v_o, T(v_o)) = p_a,$$

vagyis minden egyensúly rajta van a p_a értékű izobár görbén.

Az egyensúly egyértelműségével kapcsolatban az a kérdés, hogy egy általánosított adiabatán hány egyensúly lehetséges; más szóval: egy általánosított adiabata és egy izobár görbe hány pontban találkozhat.

Később többször is felhasználjuk, hogy (12.17) és az egyensúly imént felsorolt valamint $\mathbf{f}(v_o, T(v_o), T_a, p_a) = 0$ tulajdonságából

$$\mathbf{c}_v(v_o, T(v_o)) \frac{dT}{dv}(v_o) = - \left(\frac{\partial \mathbf{e}}{\partial v} + \mathbf{p} \right) (v_o, T(v_o)), \quad (12.18)$$

aminek következtében

$$\left. \frac{d}{dv} \mathbf{p}(v, T(v)) \right|_{v=v_o} = \left(\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial v} - \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial T} \frac{\frac{\partial \mathbf{e}}{\partial v} + \mathbf{p}}{\mathbf{c}_v} \right) (v_o, T_o) < 0 \quad (12.19)$$

a nyomásra vonatkozó belső stabilitási feltétel valamint a normális hőtágulás (amit felteszünk) miatt.

Eleve feltettük, hogy a folyamatok a reguláris tartományban futnak, ezért egy $(v_o, T(v_o))$ egyensúly egy környezetében mind a szóban forgó általánosított

adiabata, mind az izobár görbe valóban görbe (egy dimenziós részsokaságok); $(v_o, T(v_o))$ -beli érintőik

$$\left(-\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial v}, \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial T}\right), \quad \text{illetve} \quad \left(\mathbf{c}_v, -\left(\frac{\partial \mathbf{e}}{\partial v} + \mathbf{p}\right)\right)$$

értéke a $(v_o, T(v_o))$ helyen. Ha

- $\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial T}(v_o, T(v_o)) \neq 0$,
- a test normális hőtágulási (lásd 3.9.),

akkor a két érintő nem párhuzamos egymással. Tegyük ugyanis fel ennek az ellenkezőjét, vagyis azt, hogy (az egyszerűségért elhagyva a $(v_o, T(v_o))$ helyettesítési értéket)

$$-\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial v} = \alpha \mathbf{c}_v, \quad \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial T} = -\alpha \left(\frac{\partial \mathbf{e}}{\partial v} + \mathbf{p}\right)$$

valamely nem nulla α számra. Az első egyenlőség miatt $\alpha > 0$. A második egyenlőséget beszorozva $\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial T}$ -vel viszont az adott feltételek mellett azt következtetjük, hogy $\alpha < 0$: ellentmondásra jutottunk.

Mivel a görbék érintői nem párhuzamosak egy metszéspontban, annak egy környezetében nem lehet másik metszéspont, azaz a fenti feltételek mellett bármely általánosított adiabatáján az egyensúly (ha létezik) lokálisan egyértelmű.

12.7.2. A pszeudolineáris eset

Mínt hogy hőszigetelés esetén a környezet hőmérséklete nem játszik szerepet a folyamatokban, pszeudolineáris esetben a hőmérsékletkülönbség együttthatója nulla, tehát a fajlagos térfogatra vonatkozó dinamikai egyenlet

$$\dot{v} = \beta(v)(\mathbf{p}(v, T(v)) - p_a)$$

alakú.

Vizsgáljuk a v_o egyensúly stabilitását a linearizálás módszerével!

A dinamikai egyenlet jobb oldalának a lineáris része, azaz v szerinti deriváltjának az értéke a v_o helyen (12.19) alapján

$$\beta(v_o) \left(\frac{d}{dv} \mathbf{p}(v, T(v))\right) \Big|_{v=v_o} \leq 0$$

normális hőtágulás esetén.

Ha $\beta(v_o) > 0$, akkor az egyensúly (ha létezik) aszimptotikusan stabil. Ha $\beta(v_o) = 0$, akkor nem tudunk mondani semmit.

12.7.3. Az általános eset

A (12.19) formulából azt származtatjuk, hogy a $v \mapsto \mathbf{p}(v, T(v))$ függvény deriváltja (amely folytonos) negatív a v_o egy környezetében.

A

$$v \mapsto \Lambda(v) := -(\mathbf{p}(v, T(v)) - p_a)^2$$

függvény értelmezve van a v_o egy környezetében, folytonosan differenciálható és szigorú lokális maximuma van v_o -ban (az egyensúly lokális egyértelmősége miatt). Λ -nak a dinamikai egyenlet szerinti deriváltja

$$v \mapsto \dot{\Lambda}(v) = -2(\mathbf{p}(v, T(v)) - p_a) \left(\frac{d}{dv} \mathbf{p}(v, T(v))\right) \mathbf{f}(v, T(v), T_a, p_a);$$

ez az egyensúly lokális egyértelmősége, (12.19) és a disszipációs egyenlőtlenség miatt az egyensúlyon kívül mindenütt pozitív, azaz Λ -nak szigorú lokális minimuma van v_o -ban.

Következésképpen Λ Ljapunov-függvény az egyensúly aszimptotikus stabilitására.

12.7.4. Entropikus test esete

Noha az előző eredményünk általános érvényű, érdemes külön kitérünk az entropikus anyagú test esetére.

Ismét a kanonikus változókat használjuk az entropikussággal kapcsolatban. A dinamikai egyenlet

$$\dot{e} = -pf + \eta f^2, \quad \dot{v} = f,$$

amiből az előzőekhez hasonló módon azt kapjuk, hogy a belső energia és a térfogat változása nem független egymástól, a térfogat változása meghatározza a belső energia változását is $\dot{e} = (-p + \eta f)\dot{v}$ formában. Ebből megállapíthatjuk, hogy a belső energiát mint a térfogat függvényét, amelyet az egyszerűség kedvéért $v \mapsto e(v)$ alakba írunk, a

$$\frac{de}{dv} = -\mathbf{p}(e, v) + \boldsymbol{\eta}f(e, v, T_a, p_a) \quad (12.20)$$

differenciálegyenlet határozza meg; ennek értékkészlete görbe a e - v -síkon, egy általánosított adiabatának az itteni képe.

A folyamatokat tehát az egyetlen

$$\dot{v} = \mathbf{f}(e(v), v, T_a, p_a)$$

egyenlet határozza meg., és

$$v_o \text{ akkor és csak akkor egyensúly, ha } \mathbf{p}(e(v_o), v_o) = p_a.$$

Az előzőekhez hasonlóan egy fent meghatározott görbén az egyensúly lokálisan egyértelmű.

Mínthogy a hőszigetelés miatt nem játszik szerepet a külső hőmérséklet, formálisan feltehetjük, hogy az éppen az egyensúlyi értékkel egyezik meg, azaz $T_a := \mathbf{T}(e(v_o), v_o)$.

Megmutatjuk, hogy

$$v \mapsto \Lambda(v) := \mathbf{L}(e(v), v) = \mathbf{s}(e(v), v) - \frac{e(v) + p_a v}{T_a}$$

Ljapunov-függvény az egyensúly aszimptotikus stabilitására. Értelmezve van v_o egy környezetében, ott folytonosan differenciálható; deriváltját a szokásos sor-oszlop-szorzással

$$\Lambda'(v) = \left(\mathbf{Ds}(e(v), v) - \left(\frac{1}{T_a}, \frac{p_a}{T_a} \right) \right) \cdot \begin{pmatrix} \frac{de}{dv} \\ 1 \end{pmatrix} \quad (12.21)$$

alakba írhatjuk, ahol természetesen

$$\mathbf{Ds} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial e} & \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial v} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\mathbf{T}} & \mathbf{p} \end{pmatrix}.$$

Világos, hogy $\Lambda'(v_o) = 0$.

A fenti mátrixalak azért előnyös, mert könnyen számíthatjuk a második deriváltat; a D^2s második derivált (5.9) mátrixalakjával

$$\Lambda''(v) = \begin{pmatrix} \frac{de}{dv} & 1 \end{pmatrix} \cdot D^2s(e(v), v) \cdot \begin{pmatrix} \frac{de}{dv} \\ 1 \end{pmatrix} + \left(Ds(e(v), v) - \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{p_a}{T_a} \end{pmatrix} \right) \cdot \begin{pmatrix} \frac{d^2e}{dv^2} \\ 0 \end{pmatrix}.$$

A v_o egyensúlyban a fenti kifejezés második tagja nulla, első tagja pedig a fajlagos entrópia második deriváltjának pozitív definitása miatt pozitív. Ezért Λ -nak szigorú lokális maximuma van v_o -ban.

Λ -nak a dinamikai egyenlet szerinti deriváltja – (12.21) kifejtésével –

$$\dot{\Lambda}(v) = \left(\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_a} \right) \frac{de}{dv} + \left(\frac{p}{T} - \frac{p_a}{T_a} \right) \right) f,$$

ahol $T := T(e(v), v)$, stb.

Mivel $\frac{de}{dv} f = -pf + \eta f^2$, $\dot{\Lambda}$, az egyensúly lokális egyértelműsége és a diszipációs egyenlőtlenség következtében csak v_o -ban vesz fel nulla értéket, a környezetében mindenütt pozitív; más szóval $\dot{\Lambda}$ -nak szigorú minimuma van v_o -ban.

12.8. Kényszer nélküli folyamatok

Az eddig tárgyalt rendszerekben valamely kényszer jelenléte miatt egyetlen mennyiség – csak a hőmérséklet (illetve belső energia) vagy csak a térfogat – változása jellemezte a folyamatokat. Most olyan rendszereket tekintünk, amelyben a test állapotát megadó két mennyiség egymástól függetlenül változhat; más szóval a test a környezettel egymástól független mechanikai és termikus kapcsolatban is áll.

12.8.1. A dinamikai egyenlet és az egyensúlyok

A mondottak szerint a következőkben a (12.1) dinamikai egyenletben q és f között semmiféle összefüggés nincs.

A dinamikai mennyiségek egyensúlyi tulajdonsága következtében (e_o, v_o) akkor és csak akkor egyensúly, ha

$$T(e_o, v_o) = T_a, \quad p(e_o, v_o) = p_a,$$

illetve a hőmérséklettel mint változóval, (v_o, T_o) akkor és csak akkor egyensúly, ha

$$T_o = T_a, \quad p(v_o, T_o) = p_a.$$

Világos, hogy csak akkor lehetséges egyensúly, ha T_a és p_a lehetséges hőmérséklete, illetve nyomása a testnek. Az egyensúly általában nem egyértelmű, viszont lokálisan egyértelmű, amint azt már az izoterm és izobár folyamatoknál is láttuk; közelebbről, minden fázisban az egyensúly (ha létezik) egyértelmű.

12.8.2. A pszeudolineáris eset

Használjuk a (v, T) változókat, és tegyük fel, hogy a dinamikai mennyiségek pszeudolineárisak:

$$\begin{aligned} \mathbf{q} &= -\lambda_q(T - T_a) + \beta_q(\mathbf{p} - p_a), \\ \mathbf{f} &= -\lambda_f(T - T_a) + \beta_f(\mathbf{p} - p_a), \end{aligned} \quad (12.22)$$

ahol az együtthatók a (v, T) folytonosan differenciálható függvényei.

Legyen (v_o, T_a) egyensúly, és vizsgáljuk a stabilitását a linearizáció módszerével. A feladat (noha minden további nélkül tárgyalható) teljes egészében meglehetősen bonyolult, ezért néhány természetesen tűnő egyszerűsítő feltétellel élünk.

A 10.8.4. pontban mondottak fényében ésszerű feltevésnek látszik, hogy egyensúly közelében a keresztthatások elenyészők, vagyis

$$\beta_q(v_o, T_a, T_a, p_a) = 0, \quad \lambda_f(v_o, T_a, T_a, p_a) = 0,$$

viszont a főegyütthatók nem:

$$\lambda_a := \lambda_q(v_o, T_a, T_a, P_a) > 0, \quad \beta_a := \beta_f(v_o, T_a, T_a, P_a) > 0.$$

Tegyük fel azt is, hogy a test normális hőtágulású.

Vezessük be

$$\begin{aligned} c_a &:= \mathbf{c}_v(v_o, T_a), \\ \nu_a &:= \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial v}(v_o, T_a) + p_a, \quad \xi_a := \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial T}(v_o, T_a), \quad \rho_a := -\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial v}(v_o, T_a) \end{aligned}$$

jelöléseket.

A (12.7) dinamikai egyenletet első tagját osszuk el \mathbf{c}_v -vel; az így nyert egyenlet jobb oldalának lineáris része (deriváltjának az értéke az egyensúlyban)

$$\begin{pmatrix} -\frac{\lambda_a + \nu_a \beta_a \xi_a}{c_a} & \frac{\nu_a \beta_a \rho_a}{c_a} \\ \beta_a \xi_a & -\beta_a \rho_a \end{pmatrix}.$$

A mátrix sajátértékeit meghatározó karakterisztikus polinom

$$x \mapsto x^2 + \left(\beta_a \rho_a + \frac{\lambda_a + \nu_a \xi_a \beta_a}{c_a} \right) x + \beta_a \rho_a \frac{\lambda_a}{c_a};$$

a feltételeinkből következően minden együttható pozitív, így a gyököknek, azaz a mátrix sajátértékeinek a valós része negatív.

Az adott feltételek mellett tehát az egyensúly aszimptotikusan stabil.

12.8.3. Entropikus test esete

Általában – a nem pszeudolineáris esetben – keveset tudunk mondani az egyensúlyhoz tartásról; kivétel, ha feltesszük, hogy a test entropikus.

Mint az entrópiával kapcsolatban szinte mindig, most is a kanonikus változókat használjuk.

Legyen (e_o, v_o) egyensúly, azaz $\mathbb{T}(e_o, v_o) = T_a$, $\mathbf{p}(e_o, v_o) = p_a$.

Megmutatjuk, hogy

$$(e, v) \mapsto \mathbb{L}(e, v) := \mathbf{s}(e, v) - \frac{e + p_a v}{T_a}$$

Ljapunov-függvény az aszimptotikus stabilitásra.

Valóban, első deriváltja nulla az egyensúlyban, második deriváltja pedig megegyezik a fajlagos entrópia második deriváltjával, amely negatív definit (lásd 5.2.); következésképpen L -nek szigorú lokális maximuma van (e_o, v_o) -ban.

L -nek a dinamikai egyenlet menti deriváltja

$$\begin{aligned} \dot{L}(e, v) := & \left(\frac{1}{T(e, v)} - \frac{1}{T_a} \right) (\mathbf{q}(e, v, T_a, p_a) - \mathbf{p}(e, v)f(e, v, T_a, p_a)) + \\ & + \left(\frac{\mathbf{p}(e, v)}{T(e, v)} - \frac{p_a}{T_a} \right) f(e, v, T_a, p_a). \end{aligned}$$

Ez a függvény az egyensúly lokális egyértelműsége és a disszipációs egyenlőtlenség következtében csak az egyensúlyban vesz fel nulla értéket, a környezetében mindenütt pozitív; más szóval \dot{L} -nak szigorú minimuma van (e_o, v_o) -ban.

12.9. Rugalmas burok

Most az eddigiektől elvileg lényegesen eltérő, de formailag hasonlóan tárgyalható rendszert tekintünk. Gondoljunk egy rugalmas tömlőben levő gázra (gumilabdára), amelyet adott környezetbe helyeztünk. Itt tulajdonképpen három test van: a gáz, a burok és a környezet. Azonban a burok nyomása nem homogén, amint azt az Előszó 2. pontjában megemlítettük. Ezért a burkot nem önálló testnek modellezzük; „végtelen” vékonynak gondoljuk el, amelyet azzal lehet jellemezni mindössze, hogy az általa a gázra kifejtett nyomás annál nagyobb, minél nagyobb a gáz térfogata. A szokásos adatokon (környezet és test) kívül adottnak veszünk tehát egy a fajlagos térfogatnak folytonosan differenciálható \mathbf{p} függvényét (a burok nyomását a bezárt térfogat függvényében), amelyre $\mathbf{p}' > 0$ teljesül (a burok nyomása szigorúan monoton nő a térfogattal). Formailag úgy járunk el, hogy

– a dinamikai egyenlet marad a szokásos alakú,

– a dinamikai mennyiségekre ugyanazokat a feltételeket rójuk ki (egyensúlyi tulajdonság, disszipációs egyenlőtlenség) mint eddig, csak bennük a környezet nyomása helyett mindenütt $p_a + \mathbf{p}$ -t írunk (mert egyensúlyban a test nyomása a külső nyomásnak és a burok nyomásának az összegével egyenlő).

Az előzőektől való elvi eltérést az jelenti, hogy itt nem igaz a „nulladik főtétel” (lásd a Bevezetést), azaz egyensúlyban a kölcsönható testek nyomásai nem egyenlők egymással. Persze nekünk a nulladik főtételt a dinamikai mennyiségek egyensúlyi tulajdonsága helyettesíti, amelyet formailag az eddigiekhez hasonlóan adtunk meg, csak éppen bizonyos helyeken nem egy nyomás, hanem két nyomás összege jelenik meg. Ezért (e_o, v_o) akkor és csak akkor egyensúly, ha

$$T(e_o, v_o) = T_a, \quad \mathbf{p}(e_o, v_o) = p_a + \mathbf{p}(v_o).$$

Az egyensúly (ha létezik) most is lokálisan – minden fázisban – egyértelmű.

Bebizonyíthatjuk, hogy ha a test entropikus, akkor a kényszermentes esetben a reguláris tartományban minden egyensúly aszimptotikusan stabil.

Jelölje ugyanis \mathbf{r} a \mathbf{p} egy primitív függvényét. Ekkor

$$(e, v) \mapsto \Lambda(e, v) := s(e, v) - \frac{e + p_a v + \mathbf{r}(v)}{T_a}$$

Ljapunov-függvény lesz.

Kétszer folytonosan differenciálható, a deriváltja

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial e} = \frac{1}{T} - \frac{1}{T_a}, \quad \frac{\partial \Lambda}{\partial v} = \frac{p}{T} - \frac{p_a + \mathbf{p}}{T_a}$$

nulla az egyensúlyban. Második deriváltja

$$D^2 \Lambda = D^2 s + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & -\frac{p'}{T_a} \end{pmatrix},$$

egy negatív definit és egy negatív szemidefinit mátrix összege, így $D^2 \Lambda$ negatív definit; következésképpen Λ -nak szigorú lokális maximuma van az egyensúlyban.

Λ -nak a dinamikai egyenlet szerinti deriváltja

$$\begin{aligned} \dot{\Lambda}(e, v) &= \\ &= \left(\frac{1}{T(e, v)} - \frac{1}{T_a} \right) \left(q(e, v, T_a, p_a + \mathbf{p}(v)) - p(e, v) f(e, v, T_a, p_a + \mathbf{p}(v)) \right) + \\ &\quad + \left(\frac{p(e, v)}{T(e, v)} - \frac{p_a + \mathbf{p}(v)}{T_a} \right) f(e, v, T_a, p_a + \mathbf{p}(v)). \end{aligned}$$

Ez a függvény az egyensúly lokális egyértelműsége és a disszipációs egyenlőtlenség következtében csak az egyensúlyban vesz fel nulla értéket, a környezetében mindenütt pozitív; más szóval $\dot{\Lambda}$ -nak szigorú lokális minimuma van (e_o, v_o) -ban.

12.10. Hőforrás

Egy másik, a korábbiaktól elvileg eltérő, de formailag hasonlóan tárgyalható rendszert tekintünk. Gondoljuk el, hogy az adott környezetben levő testet belülről fűtjük, például egy edény vizet egy merülőforralóval. Ezt úgy írjuk le, hogy a testben $q_s \neq 0$ állandó hőforrás működik. Ekkor a dinamikai egyenlet (a szokásos „laza” jelölésekkel)

$$\dot{e} = q_s + -pf + \eta f^2, \quad \dot{v} = f.$$

(v_o, T_o) nyugalmi állapot, azaz konstans megoldása a dinamikai egyenletnek, ha $f(v_o, T_o, T_a, p_a) = 0$ és $q_s + q(v_o, T_o, T_a, p_a) = 0$. Tehát $q(v_o, T_o, T_a, p_a) \neq 0$, ami azt jelenti, hogy nyugalmi állapot nem egyensúly, hanem stacionárius folyamat. Továbbá, ha a test hőszigetelve van ($q = 0$, adiabatikus folyamatok), akkor nem lehet nyugalmi állapot.

A nyugalmi állapot stabilitásáról a (12.22) pszeudolineáris esetben a következőt tudjuk mondani.

Könnyen látható, hogy (v_o, T_o) akkor stacionárius állapot, ha $p(v_o, T_o) = p_a$ és $T_o = T_a + \frac{q_s}{\lambda_q}$. Ez utóbbiból q_s -et kifejezve és beírva a dinamikai egyenletbe, ugyanolyan alakot kapunk, mint a 12.8. pontban, csak itt T_o szerepel T_a helyett. Ezért a linearizációs módszerrel ugyanazt az eredményt tudjuk származtatni, mint ott.

12.11. Két környezet

Egy harmadik, a korábbiaktól elvileg eltérő, de formailag hasonlóan tárgyalható rendszert tekintünk. Gondoljuk el, hogy egy test két környezettel is kapcsolatban áll, például egy ablaküveg a kinti hideg és a benti meleg levegővel. A közönséges termodinamikai modell csak akkor értelmes, ha a két környezet nyomása egyenlő vagy a test merev és rögzítve van (különben a test „átmenne” vagy „átnyomulna” az egyik környezetből a másikba).

Legyen a környezetek közös állandó nyomása p_0 , állandó hőmérsékletük pedig T_a , illetve T_b . Tegyük fel, hogy a test és a környezetek közötti hőátadások

$$q_a(v, T, T_a, p_0) = -\lambda_a(T - T_a), \quad q_b(v, T, T_b, p_0) = -\lambda_b(T - T_b)$$

alakúak, ahol λ_a és λ_b pozitív állandó.

Vegyük észre, hogy egyensúly nem létezik: ugyanis egyensúlyban minden dinamikai mennyiségnek külön-külön, tehát q_a -nak is, q_b -nek is nulla értéket kellene felvennie. Stacionárius folyamat azonban lehet: a (v, T) változókat használva (v_o, T_o) akkor és csak akkor nyugalmi állapot azaz stacionárius folyamat, ha

$$p(v_o, T_o) = p_0 \quad \text{és} \quad T_o = \frac{\lambda_a T_a + \lambda_b T_b}{\lambda_a + \lambda_b};$$

a test hőmérséklete a környezetek hőmérsékleteinek konvex kombinációja.

Tekintsük csak az izochór folyamatokat: legyen a test térfogata állandó, v_o . Ekkor a hőmérsékletre a

$$c_v(v_o, T)\dot{T} = -\lambda_a(T - T_a) - \lambda_b(T - T_b) = -(\lambda_a + \lambda_b)(T - T_o)$$

egyenlet adódik, amelyet a 12.4.2., illetve a 12.4.3. pontokból jól ismerünk.

Érdeemes megemlíteni, hogy a valóságban a két környezet közötti test hőmérséklet-eloszlása nem homogén: a téli ablaküveg hőmérséklete kintről befelé növekszik.

12.12. Összefoglaló megjegyzések

12.12.1. Az egyensúlyhoz tartás feltételei

Egyensúly (nyugalmi állapot) létezéséhez mindenképp szükséges, hogy az egyensúlyt meghatározó egyenleteknek legyen olyan megoldása, amely állapota a testnek.

Az egyensúlyhoz tartás – aszimptotikus stabilitás – alapvető eléséges feltételei minden esetben

- a **belső stabilitási kritériumok** (az anyagok tulajdonsága, amely a konstitúciós függvényekben jelenik meg),
- a **disszipációs egyenlőtlenség** (a kölcsönhatások jellemzője, amely a dinamikai mennyiségekben tükröződik).

A Ljapunov-függvényes módszer esetén

- a belső stabilitási kritériumokból a Ljapunov-függvény maximuma,
 - a disszipációs egyenlőtlenségből pedig a Ljapunov-függvény dinamikai rendszer szerinti deriváltjának minimuma következik,
- és ez a kettő együtt biztosítja az aszimptotikus stabilitást.

A belső stabilitási kritériumok magukban nem elegendők. Ezt azért érdemes hangsúlyozni, mert a szokásos termodinamikában dinamikai egyenlet nélkül olykor csupán a belső stabilitási kritériumokból vélik „levezetni” a stabilitást.

12.12.2. Az entrópia szerepe

Entropikus testre az eddig tárgyalt esetekben – kivéve a rugalmas burok esetét – a test és a környezet összentrópiája vehető Ljapunov-függvénynek az egyensúly aszimptotikus stabilitására.

Tehát:

Az összentrópia

- szigorúan maximális az egyensúlyban (stacionárius állapotban), ami a belső stabilitási kritériumok következménye,
- szigorúan monoton nő minden nem-egyensúlyi (nem-stacionárius) folyamatban, ami a disszipációs egyenlőtlenség következménye.

Nagyon világosan látszik, hogy **az összentrópia egyensúlyi maximális volta és nemegyensúlyi növekedése egymástól függetlenek** (lásd az Előszó 3. pontját).

A disszipációs egyenlőtlenségben szereplő mennyiség az összentrópiának a dinamikai rendszer szerinti deriváltja (entropikus test esetén); ezt az előzőek szerint érthető módon **entrópia-produkciónak** hívjuk.

12.12.3. Szélsőérték-tulajdonságok

Szokásos termodinamika-könyvekben egyes rendszerekre különféle függvények szélsőértékével azonosítják az egyensúlyt. Ezek a kijelentések általában formális számoláson alapulnak, és ha igazak is, épp azt az egyszerű tényt homályosítják el, hogy **mindig az összentrópiának van maximuma** egyensúlyban.

Például azt szokás mondani, hogy izotermikus folyamatok esetén az össz-szabadenergiának van minimuma egyensúlyban. Ez persze igaz, hiszen értelemszerű jelölésekkel az össz-szabadenergia izoterm folyamatok esetén

$$(E - T_a S) + (E_a - T_a S_a) = -T_a(S + S_a) + (E + E_a),$$

amely az additív $E + E_a$ és a multiplikatív T_a állandótól eltekintve megegyezik az összentrópia negatívjával.

Azt is mondják, hogy izobár folyamatok esetén az összentalpiának van minimuma egyensúlyban. Ez igaz, de semmitmondó, hiszen az izobár összentalpia

$$(E + P_a V) + (E_a + P_a V_a) = (E + E_a) + P_a(V + V_a)$$

állandó.

A szokásos megfogalmazások alapján gondolhatnánk arra is, hogy nem az össz-szabadenergiának, illetve nem az össz-entalpiának, hanem csupán a test szabadenergiájának, illetve entalpiájának van minimuma az egyensúlyban a megfelelő feltételek esetén. Ez azonban lehetetlen, hiszen a környezet tetszőlegesen megválasztható, így a környezettől függően bármely állapot lehet egyensúlyi.

12.12.4. „Végtelen lassú”, „végtelen gyors”

A térfogat rögzítése és a hőszigetelés (izochór, illetve adiabatikus folyamatok) olyan kényszer, amely a gyakorlatban könnyen megvalósítható (legalább is igen jó közelítéssel, hiszen tökéletesen merev test és tökéletes hőszigetelés nem létezik). Ellenben a hőmérséklet vagy a nyomás rögzítése valójában megvalósíthatatlan. Szokásos termodinamikai tárgyalásokban azt mondják, hogy

állandó hőmérsékletű „hőtartállyal” – azaz környezettel – termikus kapcsolatban levő test folyamatai izotermikusak, a test hőmérséklete megegyezik a hőtartály hőmérsékletével, ha a test térfogata „végtelen lassan” változik, vagy ha a hőátadás a test és a tartály között „végtelen gyors”. Vizsgáljuk meg egy egyszerű esetben, tudunk-e értelmet adni ezeknek a kijelentéseknek.

Legyen a test anyaga ideális gáz állandó c fajhővel, használjuk a (v, T) változókat. Továbbá legyen

$$q(v, T, T_a, p_a) := -\lambda(T - T_a), \quad f(v, T, T_a, p_a) := \beta(\mathbf{p}(v, T) - p_a),$$

ahol λ és β pozitív állandók, és tegyük fel, hogy a veszteségi tényező nulla. Ekkor a dinamikai egyenlet

$$c\dot{T} = -\lambda(T - T_a) - \beta\mathbf{p}(v, T)(\mathbf{p}(v, T) - p_a). \quad (12.23)$$

$$\dot{v} = \beta(\mathbf{p}(v, T) - p_a). \quad (12.24)$$

Tekintsük ennek egy $t \mapsto (v(t), T(t))$ megoldását. Tegyük fel, hogy a test hőmérséklete állandóan a környezet hőmérsékletével egyenlő, $T(t) = T_a$. Ekkor persze $\dot{T} = 0$, és így az első egyenletből $\mathbf{p}(v(t), T_a) - p_a = 0$; ez pedig a második egyenlet szerint azt jelenti, hogy $\dot{v} = 0$, azaz a térfogat is állandó, $v(t) = v_0$ és $\mathbf{p}(v_0, T_a) = p_a$. A folyamat pedig egyensúly, azaz semmi sem változik.

Tegyük most fel, hogy a térfogatváltozás „végtelen lassú”, azaz $\beta(\mathbf{p}(v, T) - p_a)$ „végtelen kicsi”, azaz nulla. Ekkor a térfogat nem változik, és az első egyenlet jobb oldalának második tagját elhagyva és figyelembe véve a $T(t_0) = T_a$ kezdeti feltételt, valóban azt kapjuk, hogy $T(t) = T_a$ minden t pillanatban. Ekkor is a folyamat egyensúly, azaz nem változik semmi. „Végtelen lassú” térfogatváltozással nem idézhetünk elő nem egyensúlyi izotermikus folyamatot. Jegyezzük meg, hogy a „végtelen lassú” térfogatváltozást formálisan úgy kaphatjuk meg, hogy β -val a nullához tartunk.

Tegyük most fel, hogy a hőátadás „végtelen gyors”, azaz λ „végtelen nagy”. Osszuk el a dinamikai egyenlet első tagját λ -val, majd tartsunk vele a végtelenhez; ekkor azt kapjuk, hogy $T = T_a$. Mindez a dinamikai egyenlet második tagját csak közvetve érinti: benne T helyett T_a -t kell írunk, de továbbra is érvényben marad, jó egyenlet lesz a térfogatváltozásra. Egy kicsit azonban oda kell figyelniünk: a $\lambda \rightarrow \infty$ határátmenet eredménye nem olyan egyszerű. A pontos megfogalmazáshoz a differenciálegyenletek elméletéből ismert tényt idézzük: a λ -val végigosztott első egyenlet jobb oldalának T szerinti deriváltja elég nagy λ -k esetén már negatív, ezért ha $t \mapsto (v_\lambda(t), T_\lambda(t))$ jelöli a dinamikai egyenlet $v_\lambda(t_0) = v_0, T_\lambda(t_0) = T_a$ kezdeti feltételt kielégítő megoldását, és $t \mapsto v(t)$ a

$$\dot{v} = \beta(\mathbf{p}(v, T_a) - p_a)$$

differenciálegyenletnek a v_0 kezdeti feltételt kielégítő megoldása, akkor

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} v_\lambda(t) = v(t), \quad \lim_{\lambda \rightarrow \infty} T_\lambda(t) = T_a$$

minden $t > t_0$ esetén.

Úgy képzelhetjük tehát el, hogy akkor lesz a folyamat izotermikus, ha a test és a hőtartály között „végtelen gyors” a hőátadás. Pontosabban: minél gyorsabb a hőátadás, annál jobb közelítéssel tekinthetjük a folyamatokat izotermikusnak.

A mondottak nagyon jól mutatják, mennyire kell vigyáznunk értelmesnek látszó képekkel. A „végtelen lassú” térfogatváltozást ugyanúgy el tudjuk képzelni,

mint a „végtelen gyors” hőátadást, az előbbinek azonban nem adható korrekt matematikai megfogalmazás, az utóbbinak igen.

Azt is mondhatjuk, jó az az elképzelés, hogy közel izotermikus a folyamat, ha – valamilyen értelemben – a hőátadás gyors a térfogatváltozáshoz képest, mert ennek értelmes határesetét tudjuk biztosítani azzal, hogy a hőátadás „végtelen gyors”. Viszont nem jó elképzelés az, hogy közel izotermikus a folyamat, ha – valamilyen értelemben – a térfogatváltozás lassú a hőátadáshoz képest, mert nem értelmes a „végtelen lassú” térfogatváltozás határesetete.

12.12.5. Állandó hőmérséklet, állandó nyomás

Mint említettük, szokásos termodinamikai tárgyalásokban az izotermikus, illetve izobár folyamatok úgy valósulnak meg, hogy a test hőmérséklete, illetve nyomása megegyezik egy „tartály” (a környezet) állandó hőmérsékletével, illetve állandó nyomásával. Mi is ilyen eseteket vizsgáltunk.

A félreértések elkerülése végett most egyszerű példákon bemutatjuk, hogy nem ez az egyetlen lehetőség.

Tekintsük ideális gázra a (12.23) egyenletet.

Tegyük fel, hogy a test hőmérséklete állandó, értéke $T_0 \neq T_a$, ahol T_a is állandó. Könnyű látni, hogy állandó környezeti nyomás esetén ez nem lehetséges. Próbálkozzunk változó környezeti nyomással, azaz egy $t \mapsto p_a(t)$ függvénnyel.

Ekkor tehát $p = \frac{kT_0}{v}$, és így az

$$\alpha := -\frac{\lambda(T_0 - T_a)}{kT_0}$$

jelöléssel az egyenlet első tagjából $\dot{v} = \alpha v$ adódik, amiből

$$v(t) = v(0)e^{\alpha t}, \quad \text{és ebből} \quad p(t) = p(0)e^{-\alpha t}.$$

Ezekből és az egyenlet második tagjából megkapjuk, hogyan kell függnie a környezet nyomásának az időtől:

$$p_a(t) = p(0)e^{-\alpha t} - \frac{\alpha v(0)}{\beta} e^{\alpha t}.$$

Tehát lehet egy test folyamata úgy izotermikus, hogy a test hőmérséklete nem egyenlő a környezet hőmérsékletével, viszont ekkor a környezet nyomása nem lehet állandó, és természetesen nem létezik egyensúly sem.

Teljesen hasonlóan a környezet hőmérsékletének alkalmas $t \mapsto T_a(t)$ függényt választva elérhető, hogy a test nyomása állandó, értéke $p_0 \neq p_a$ legyen, ahol p_a is állandó. A részletek kidolgozását az olvasóra bízuk; az eredmény az

$$\alpha := \beta(p_0 - p_a)$$

jelöléssel

$$v(t) = \alpha t + v(0), \quad \text{és} \quad T(t) = \frac{p_0}{k} \alpha t + T(0),$$

és végül

$$T_a(t) = \frac{\alpha p_0}{k} \left(t + \frac{c+k}{\lambda} \right) + T(0).$$

12.13. Hőerőgépek

12.13.1. A hőerőgép modellje

A hőerőgépek (és a hőszivattyúk, hűtőgépek) olyan szerkezetek, amelyek hőáramlást (hőátadást-átvételt) használnak fel mechanikai munka végzésére (illetve mechanikai munkavégzéssel hoznak létre hőáramlást). Noha a valóságos gépek általában bonyolult szerkezetek, és fázisátalakulásokat, kémiai reakciókat, elektromos jelenségeket stb. is felhasználnak, az eddig tárgyalt egyszerű folyamatok segítségével is kaphatunk egy durva képet a működésükről, amely egyéb tanulsággal is szolgál ¹.

A gépet egy állandó N részecskeszámú testtel modellezzük, amelynek, alkalmas környezettel kapcsolatban állva, **periodikus** $t \mapsto (v(t), T(t))$ folyamata jön létre. Vezessük be a

$$Q(t) := Nq(v(t), T(t), P(t), T_a(t), P_a(t)), \quad W(t) := Nw(v(t), T(t), T_a(t), P_a(t))$$

jelöléseket. Rögzítsünk egy $[t_1, t_2]$ intervallumot, amelyben a periódus, az úgynevezett **körfolyamat** megvalósul, és legyen

$$\tau^+ := \{t \in [t_1, t_2] \mid Q(t) > 0\}, \quad \tau^- := \{t \in [t_1, t_2] \mid Q(t) < 0\},$$

$$Q_c^+ := \int_{\tau^+} Q(t) dt, \quad Q_c^- := - \int_{\tau^-} Q(t) dt, \quad Q_c := \int_{t_1}^{t_2} Q(t) dt,$$

$$W_c := \int_{t_1}^{t_2} W(t) dt.$$

Mint hogy $t \mapsto Q(t)$ folytonos függvény, τ^\pm nyílt halmaz; következésképpen akkor és csak akkor nulla mértékű az időegyes Lebesgue-mértéke szerint, ha üres. $Q_c^\pm \geq 0$ és pontosan akkor nulla, ha τ^\pm üres.

Q_c^+ a gép által a körfolyamatban felvett hő, Q_c^- a leadott hő, Q_c a forgalmazott összhő, W_c pedig a gépen végzett munka, azaz $-W_c$ a gép által végzett munka. Nyilvánvaló továbbá, hogy $Q_c = Q_c^+ - Q_c^-$.

A gép állapota a periódus elején és végén ugyanaz, ezért a gép energiájának a megváltozása a körfolyamatban nulla, tehát az első főtételből azt kapjuk, hogy

$$0 = Q_c + W_c.$$

12.13.2. A hőforgalmazás jellemzése

A gép teljes entrópiája a folyamatban $t \mapsto S(t) := Ns(e(t), v(t))$. Tegyük fel, hogy a munkavégzés ideális és a gép entropikus. Ekkor a 5.2. pontban szereplő egyenlőségek alapján

$$\dot{S} = \frac{Q}{T},$$

¹Ez pont a C.Truesdell-S.Bharatha: *Classical Thermodynamics as a Theory of Heat Engines*, Springer, 1977 könyv alapján készült

amiből – mivel periodikus folyamatról van szó, $S(t_1) = S(t_2)$ –

$$0 = \int_{t_1}^{t_2} \frac{Q(t)}{T(t)} dt = \int_{\tau^+} \frac{Q(t)}{T(t)} dt + \int_{\tau^-} \frac{Q(t)}{T(t)} dt,$$

azaz

$$\int_{\tau^+} \frac{Q(t)}{T(t)} dt = \int_{\tau^-} \frac{-Q(t)}{T(t)} dt,$$

Ebből a

$$T^{+\uparrow} := \sup\{T(t) \mid t \in \tau^+\}, \quad T^{+\downarrow} := \inf\{T(t) \mid t \in \tau^+\},$$

$$T^{-\uparrow} := \sup\{T(t) \mid t \in \tau^-\}, \quad T^{-\downarrow} := \inf\{T(t) \mid t \in \tau^-\}$$

jelölésekkel a

$$\frac{Q_c^+}{T^{+\uparrow}} \leq \frac{Q_c^-}{T^{-\downarrow}}, \quad \frac{Q_c^+}{T^{+\downarrow}} \geq \frac{Q_c^-}{T^{-\uparrow}} \quad (12.25)$$

becsléseket kapjuk. Ezek azt mutatják, hogy Q_c^+ és Q_c^- vagy mindkettő nulla, vagy egyik sem, ami azt jelenti, hogy nem nulla munkavégzés esetén (amikor a hőforgalmazás sem nulla) hőt csak felvenni, illetve csak leadni nem lehet. Ez hőszivattyúkra nem sokat mond, de annál többet munkagépekre: **a gép csak hőfelvétellel nem végezhet munkát.**

12.13.3. A termikus hatásfok

A hőerőgép termikus hatásfoka a körfolyamatban a végzett munka és a felvett hő hányadosa:

$$\eta_g := \frac{-W_c}{Q_c^+} = \frac{Q_c^+ - Q_c^-}{Q_c^+} = 1 - \frac{Q_c^-}{Q_c^+}.$$

A hőszivattyú termikus hatásfoka a körfolyamatban végzett munka és a leadott hő hányadosa:

$$\eta_{sz} := \frac{W_c}{Q_c^-} = \frac{Q_c^- - Q_c^+}{Q_c^-} = 1 - \frac{Q_c^+}{Q_c^-}.$$

Az előbbi becslések alapján ideális munkavégzés és entropikus test esetén

$$\eta_g \leq 1 - \frac{T^{-\downarrow}}{T^{+\uparrow}}, \quad \eta_{sz} \leq 1 - \frac{T^{+\uparrow}}{T^{-\downarrow}}.$$

12.13.4. A Carnot-féle körfolyamat

Ha a hőmérséklet állandó τ^+ -on és τ^- -on is, azaz

$$T^{+\downarrow} = T^{+\uparrow} =: T^+, \quad T^{-\downarrow} = T^{-\uparrow} =: T^-,$$

akkor a (12.25) becslésekben egyenlőség áll,

$$\frac{Q_c^+}{T^+} = \frac{Q_c^-}{T^-}. \quad (12.26)$$

Munkagép esetén $W_c < 0$, tehát ekkor $Q_c^+ > Q_c^-$. Ez az előző egyenlőséggel csak úgy fér össze, hogy $T^+ > T^-$: a test hőmérséklete magasabb, amikor hőt vesz fel, mint amikor hőt ad le. Ekkor a termikus hatásfok eléri a lehető legjobb értékét:

$$\eta_g = 1 - \frac{T^-}{T^+}.$$

Hőszivattyú esetén $W_c > 0$, tehát ekkor $Q_c^+ < Q_c^-$. Ez az előző egyenlőséggel csak úgy fér össze, hogy $T^+ < T^-$: a test hőmérséklete alacsonyabb, amikor hőt vesz fel, mint amikor hőt ad le. Ekkor a termikus hatásfok:

$$\eta_{sz} = 1 - \frac{T^+}{T^-}.$$

Az általánosság megszorítása nélkül feltehetjük, hogy a körfolyamat periódusának az elején van τ^+ ; minthogy a hőmérséklet az időnek folytonos függvénye, τ^+ -t is, τ^- -t is egy olyan intervallum követi, amelyben a hőátadás nulla. Ez az úgynevezett **Carnot-féle körfolyamat**, amely tehát négy lépésből tevődik össze.

1. A testet T^+ állandó hőmérsékleten hagyjuk izotermikusan kitágulni (hőt vesz fel és munkát végez);
2. A testet hőszigeteljük, és hagyjuk tovább tágulni (adiabatikusan), míg le nem hűl a T^- hőmérsékletre (munkát végez);
3. A testet T^- állandó hőmérsékleten izotermikusan összenyomjuk (munka végződik rajta, és hőt ad le);
4. A testet hőszigeteljük, és összenyomjuk (adiabatikusan), míg fel nem melegszik a T^+ hőmérsékletre (munka végződik rajta).

12.13.5. A hatásfok

Érdemes megjegyezni, hogy munkagép szokásos hatásfoka, amely a (hasznos) munka és a befektetett energia hányadosa, általában kisebb, mint a termikus hatásfok, ugyanis a befektetett energia több, mint a gép által felvett hő. Nagyon jól mutatja ezt a Carnot-féle körfolyamat: energiát veszítünk azáltal, hogy

- kapcsolatban hozzuk a testet egy hőtartállyal,
- hőszigeteljük a testet, aztán eltávolítjuk a hőszigetelést,
- kapcsolatba hozzuk a testet egy másik hőtartállyal,
- megint hőszigeteljük a testet, majd eltávolítjuk a hőszigetelést.

12.14. Megjegyzések a második főtételről

A 12.12.2. pontban mondottak világosan mutatják, hogy a második főtétel olyan formái, miszerint „zárt rendszer egyensúlyában az entrópia maximális” és „nem egyensúlyi folyamatokban zárt rendszer entrópiája nő”, nincsenek összefüggésben egymással, egyikből sem következik a másik. Ezt majd a 13.11.2. pontban több test esetén is látjuk.

A Clausius-féle megfogalmazást, miszerint „a hő spontán mindig a melegebb helyről áramlik a hidegebbre”, a disszipációs egyenlőtlenség fejezi ki.

A „másodfajú perpetuum mobile lehetetlensége”, vagyis a második főtétel Kelvin–Planck-féle megfogalmazása, miszerint nincs olyan periodikusan működő gép, amely csupán hőfelvétellel munkát végezne, a 12.13.2. pontbeli eredményünk

alapján mindössze az entropikusságon (és az ideális munkavégzésen) múlik, nem használja a disszipációs egyenlőtlenséget, ezért semmiféle kapcsolatban sincs a második főtételnek a Clausius-féle értelmezésével.

Ez annyira meglepő, hogy érdemes alaposabban körüljárunk. Tegyük fel az egyszerűség kedvéért, hogy a hőerőgép állandó hőmérsékleten vesz fel és ad le hőt (Carnot-féle körfolyamat); ekkor, mint már említettük, a test hőmérséklete magasabb, amikor hőt vesz fel, mint amikor hőt ad le. Ebből szokták azt következtetni, hogy a hő magasabb hőmérsékletről áramlott az alacsonyabb felé, és közben munkát is végzett. Csakhogy ez nem igaz. A hő valahonnan áramlik a testbe és valahová áramlik a testből. Itt a képletekben *csak a test hőmérséklete jelenik meg*, és semmi sem utal a disszipációs egyenlőtlenségre, vagyis arra, milyen a hőmérséklete annak a közegnek, ahonnan a hő áramlik a gépbe (mi zárja ki, hogy alacsonyabb, mint a gépé?), és milyen a hőmérséklete annak a közegnek, ahová a hő áramlik a gépből (mi zárja ki, hogy magasabb, mint a gépé?). A szokásos érvelésben az tehát csak hallgatólagos megállapodás, hogy a gép hőfelvevő és hőleadó hőmérséklete azaz T^+ , illetve T^- megegyezik a géppel kapcsolatban levő közeg hőmérsékletével; erre a hallgatólagos megállapodásra vezethető vissza az a helytelen állítás, hogy a Kelvin–Planck-féle megfogalmazásból következik a Clausius-féle.

Foglaljuk össze, mit tudunk mondani a második főtételnek az Előszó 3. pontjában idézett a, b, c, és d alakjáról.

- c. Az entrópia-maximum a belső stabilitási feltételek következménye.
- d. Az entrópiánövekedés a disszipációs egyenlőtlenségből következik.
- b. A Clausius-féle megfogalmazást a disszipációs egyenlőtlenség tükrözi.
- a. A Kelvin–Planck-féle megfogalmazás mindössze az entropikusságból (és az ideális munkavégzésből) származtatható.

Tehát a. és b. nemhogy egyenértékűek, de függetlenek egymástól; ugyanígy, c. és d. is független egymástól; b. és d. szoros kapcsolatban áll egymással (nem egyenértékűek, mert a disszipációs egyenlőtlenségben a hőátadást tartalmazó tag önmagában nem szükségszerűen pozitív); a. független az összes többitől.

12.15. A negatív hőmérsékletről

Amit a negatív hőmérsékletről mondani szoktak, az az „egy test adott környezetben” tárgykörébe tartozik, de egy kissé távol esik az eddigiektől, mert mágnesezhető testekre vonatkozik, és mi ilyeneket nem tárgyaltunk. Nem is fogunk. A szokásos gondolatmenet tarthatatlansága enélkül is jól látható lesz.

Olyan testet tekintünk, amely

- molekulái önálló (mikroszkopikus) mágneses momentummal rendelkeznek,
- önmagában nem mutat megfigyelhető (makroszkopikus) mágneses tulajdonságot (mert a mikroszkopikus mágneses momentumok teljesen rendezetlenül irányulnak), ezért a test mágneses jelenségek híján úgy viselkedik, mint az eddig tárgyalt testek,

- mágneses mezőben mágneseződik (makroszkopikus mágneses momentum jön létre a mikroszkopikus mágnesekek rendeződése által).

A test állapotát a térfogata, hőmérséklete és mágneses momentuma jellemzi. A térfogat jelentéktelen szerepet játszik, figyelmen kívül hagyjuk (amint az szokásos is).

A T_a hőmérsékletű, B_a mágneses mezőjű környezetben a testnek (T_o, M_o)

egyensúlya áll be, ahol $T_o = T_a$, és „elég nagy” T_a esetén a Curie–Weiss-féle

$$M_o = \frac{\alpha}{T_a - \beta} B_a$$

(közelítő) formula teljesül, ahol $\alpha, \beta > 0$ állandó.

Jól értsük: ha a mágnesesen semleges testet **adott** hőmérsékletű és **adott** mágneses mezőjű környezetbe tesszük, akkor egy folyamat indul el, amelynek a **végén** – vagyis aszimptotikusan stabil egyensúlyban – a fenti összefüggés lesz a test mágneses momentuma és a külső mágneses mező között. Azt is látjuk, hogy rögzített mágneses mező mellett ha test egyensúlyi $T_o = T_a$ hőmérséklete nagyobb (kisebb), akkor az M_o egyensúlyi mágneses momentuma kisebb (nagyobb). Viszont szó sincs arról, hogy T_o -t és M_o -t, helyettesíthetjük a test bármely pillanatnyi T hőmérsékletével, illetve M mágneses momentumával (hiszen például a kezdeti pillanatban a test hideg és a mágneses momentuma nulla, a végén viszont a test forró és mágnesezett: mind a hőmérséklete, mind a mágneses momentuma nőtt).

A negatív hőmérsékletre vonatkozó szokásos érvelés egyik kiindulópontja az elektrodinamikának a mágneses energiára vonatkozó formulája. A következőkben a B_a külső mágneses mezőnek és a test M mágneses momentumának az iránya egy egyenesbe esik, ezért a mennyiségeket skalárként kezeljük, és úgy vesszük, hogy $M \geq 0$; B_a aszerint pozitív, illetve negatív, hogy azonos vagy ellentétes irányú M -mel.

Az elektrodinamika szerint, ha a test M mágneses momentummal rendelkezik, akkor a B_a külső mágneses mezőben a mágneses energiája $-MB_a$. Ezért:

- A1. *Ha M csökken (növekszik), akkor a test mágneses energiája*
- a) $B_a > 0$ esetén *növekszik (csökken),*
 - b) $B_a < 0$ esetén *csökken (növekszik).*

A szokásos érvelés beemel még egy gondolatot, amely a statisztikus fizikából ered; eszerint egy test entrópiája a (mikroszkopikus) rendezetlenség mértéke. Esetünkben minél kisebb a test makroszkopikus mágneses momentuma, annál nagyobb a mikroszkopikus rendezetlenség, ezért nagyobb kell legyen a rendezetlenséget mérő mennyiség értéke is. Tehát ezt mondják:

- A2. *Ha M csökken (növekszik), akkor a test entrópiája növekszik (csökken).*

Ezután az érvelés így hangzik: tegyük a testet a $B_a > 0$ mágneses mezőbe, várjuk meg, amíg kialakul az M_o egyensúlyi mágneses momentum. Ekkor fordítsuk meg hirtelen a külső mágneses mező irányát az ellenkezőjére, azaz legyen a mágneses mező $-B_a$. A testen semmi változás nem történt tehát maradt az M_o mágneses momentuma, amely most ellentétes a külső mezővel. Ez az állapot, ha egyensúly is, nem stabil: a mikroszkopikus mágneses momentumok igyekeznek beállni a mágneses mező irányába, tehát folyamat indul el, amelyben a kis mágnesestűk elfordulnak, véletlenszerűen erra-arra. A folyamat során ezért M csökken, egészen addig, amíg nulla nem lesz (aztán majd újra nő, de egyelőre azt tegyük félre).

Az érvelés így folytatódik: a termodinamika ismert összefüggése szerint a test S entrópiájára (állandó térfogat mellett)

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \quad (12.27)$$

áll fönn.

Az A1.a)-A2. esetben – amikor a külső mágneses mező és a test mágneses momentuma azonos irányú – az energia és az entrópia együtt növekszik vagy csökken, tehát $\frac{\partial S}{\partial E} > 0$ teljesül, a hőmérséklet pozitív.

Viszont az A1.b)-A2. esetben – amikor a külső mágneses mező és a test mágneses momentuma ellentétes irányú – épp ellenkezőleg, az energia csökkenése és az entrópia növekedése jár együtt, tehát $\frac{\partial S}{\partial E} < 0$ teljesül, a hőmérséklet negatív.

A negatív hőmérsékletek és a pozitív hőmérsékletek nem a nullán keresztül kapcsolódnak egymáshoz, mondják, hanem a végtelenen keresztül: ahogy a fordított állásban M csökken, úgy csökken a negatív hőmérséklet, mígnem az $M = 0$ esetben eléri a negatív végtelen hőmérsékletet, amely egyenlő a pozitív végtelen hőmérséklettel, hiszen a Curie–Weiss-formula szerint a nulla mágnesezettség a végtelen hőmérsékletnek felel meg.

Több helyen is sántít a szokásos érvelés. Érdeemes összefoglalni, miért és hogyan.

1. Az entrópia mint a rendezetlenség mértéke intuitíven, egzakt formula nélkül jelenik meg; ez a legkisebb hiba, talán még javítható is.

2. Amikor a megfordítjuk a külső mágneses mezőt, a testtel nem történik semmi, azaz állapota nem változik meg; az állapotát azonban nem csak az M_o mágneses momentuma, hanem $T_o = T_a$ hőmérséklete is jellemzi.

3. Egy test hőmérséklete a test önnön tulajdonsága (legalább is eddigi tudásunk alapján), a negatív hőmérséklet azonban a test és a környezet kölcsönös tulajdonsága volna, mert függ a mágnesezettség és a külső mező kölcsönös irányától. Semmi sem változik a testben, csak a külső mező vált irányt, és test hőmérséklete egyszerre negatív lesz?

4. Ha a test hőmérséklete függ a külső mágneses mezőtől is, akkor (12.27) szerint az entrópiának is függnie kell; az érvelésben viszont sehol sem jelenik meg (nem is jelenhet meg), hogy az entrópia, a rendezetlenséget mérő mennyiség is függnie a külső mezőtől. Hiszen a pillanatnyi rendezetlenség maga is független a külső mezőtől (a mágneses momentum M_o és 0 között bármi lehet)!

5. Öszekeverik az energiát és a belső energiát. A (12.27) képletben szereplő energia a test belső energiája. Az elektrodinamikából hozott formula a testnek külső mágneses mezőben levő helyzeti energiáját jelenti, nem a test belső energiáját, sőt még csak nem is a belső energiának a a mágnesezettségből adódó részét, amely a mikroszkopikus mágneses momentumok egymással való kölcsönhatásából adódik.

6. A végtelenen keresztül kapcsolódó negatív és pozitív hőmérsékletek szemléltetésénél kétszeresen helytelenül hivatkoznak a Curie–Weiss-formulára. Ugyanis, amint arra felhívtuk a figyelmet, a Curie-Weiss-formula egyrészt nem akármilyen hőmérsékletről és mágnesezettségről szól, hanem csak az adott külső hőmérsékletben beálló egyensúlyi mágnesezettségről; másrészt nem azt mondja, hogy a mágneses momentum csökkenése maga után vonja a hőmérséklet emelkedését, hanem azt, hogy a hőmérséklet emelkedése eredményezi a mágneses momentum csökkenését (és ismét: mindez csak az egyensúlyi értékekre vonatkozik!). Az érvelés szerint amely pillanatban a test mágnesezettsége nulla, abban a pillanatban a test hőmérséklete végtelen. Azonnal látszik ennek az abszurditása: ha egy mágnesezetlen testet beteszünk egy mágneses mezőbe, akkor a betetés pillanatában a hőmérséklete máris végtelen volna.

12.16. Feladatok

1. Tekintsünk ideális munkavégzés melletti izobár folyamatot! Mutassuk meg, hogy ekkor, feltéve, hogy az izobár fajhő pozitív, $T \mapsto -(T - T_a)^2$ Ljapunov-függvény az aszimptotikus stabilitásra!

2. Tekintsük ideális gáz olyan izotermikus folyamatait, amelyekben adott $\beta > 0$ állandóval $f(v, T, T_a, p_a) = \beta(p(v, T) - p_a)$. Adjuk meg a

$$\dot{v} = \beta \left(\frac{kT_a}{v} - p_a \right),$$

dinamikai egyenlet konkrét megoldását a $v(t_0) = v_0$ kezdeti feltétel mellett!

3. Mutassuk meg, hogy izotermikus folyamatok esetén nincs egyensúly, ha a testek hőmérséklete nem egyenlő a környezet hőmérsékletével, és a testek nincsenek hőszigetelve a környezettől!

4. Tárgyaljuk az izochor, adiabatikus, izoterm és izobár folyamatokat rugalmas burokban levő gázra!

5. Tárgyaljuk az izochor, izoterm és izobár folyamatokat nem nulla állandó hőforrás esetén, állandó környezetben! Hogyan realizálhatók az izoterm, illetve az izobár folyamatok?

6. Létezik-e stacionárius állapot, ha sem a hőforrás, sem a környezet nem állandó?

7. Tárgyaljuk a két környezettel kapcsolatban álló test izobár, illetve izoterm folyamatait, alkalmazva a linearizálás módszerét az aszimptotikus stabilitásra!

13. Két test adott környezetben

13.1. Általános formulák

A tányér forró ételt és a pohár hűtött italt egymás mellé tettük: nem csak a szoba levegőjével érintkeznek, hanem egymással is.

Ilyen folyamatok leírásával foglalkozunk most: két test adott környezetben van; a két test kölcsönhat egymással, a környezet hat a testekre, a testek nem hatnak a környezetre.

A bevezető példa helyett szemléletesebb a szokásos termodinamikai rendszert tekintenünk: egy hengert mindkét oldalán dugattyú zár le, és a belső teret is egy dugattyú osztja két részre; testek e két részben levő bizonyos gázmennyiségek. Bármelyik dugattyú – ha nincs éppen rögzítve – súrlódásmentesen mozoghat.

Sem a testek között, sem a testek és a környezet között részecske nem áramolhat, más szóval mindkét test részecskeszámuk állandó. A környezetet most is az állandó T_a hőmérsékletével és p_a nyomásával jellemezzük, ezeket szerepeltetjük a megfelelő dinamikai mennyiségekben.

Minden viszonylag könnyen általánosítható kettőnél több testre is, viszont a kölcsönhatás jelenléte miatt a tárgyalás jelentősen eltér az előző fejezetétől.

Ellentétben az előzőekkel, noha a részecskeszámok állandók, a két test különböző részecskeszámuk miatt most már a teljes energiát és a teljes térfogatot célszerű használni az állapotjellemezésre a fajlagos mennyiségek helyett. Ugyanis például, ha a két test együttes térfogata állandó (a külső dugattyúk nem mozdulhatnak el), akkor – értelemszerű jelöléssel – $V_1 + V_2 = \text{const}$ igen egyszerű összefüggés, míg az $N_1 v_1 + N_2 v_2 = \text{const}$ bonyolultabb és fölöslegesen tartalmazza a lényegtelen részecskeszámokat.

Viszont a részecskeszámok állandósága miatt eltekinthetünk attól, hogy a konstitúciós függvényekben és a dinamikai mennyiségekben expliciten feltüntetessük a részecskeszámoktól való függést. A teljes mennyiségek jelölésére a szokásos nagybetűket használva tehát például azt írjuk, hogy $\mathbf{p}(V, T)$ vagy $\mathbb{T}(E, V)$.

A testek kölcsönhatását leíró dinamikai mennyiségek

$$- Q_{12}, F_{12}, W_{12} := -\mathbf{p}_1 F_{12} + \boldsymbol{\eta}_1 F_{12}^2,$$

$$- Q_{21}, F_{21}, W_{21} := -\mathbf{p}_2 F_{21} + \boldsymbol{\eta}_2 F_{21}^2,$$

amelyek értelemszerűen a testek állapotának a függvényei, például $Q_{12}(E_1, V_1, E_2, V_2)$ és $Q_{21}(E_2, V_2, E_1, V_1)$ az adott állapotokban felvett értékek.

A környezet hatását leíró dinamikai mennyiségek

$$- Q_{1a}, F_{1a}, W_{1a} := -\mathbf{p}_1 F_{1a} + \boldsymbol{\eta}_1 F_{1a}^2,$$

$$- Q_{2a}, F_{2a}, W_{2a} := -\mathbf{p}_2 F_{2a} + \boldsymbol{\eta}_2 F_{2a}^2,$$

amelyek értelemszerűen a testek állapotának és a környezet jellemzőinek a függvényei, például $Q_{1a}(E_1, V_1, T_a, p_a)$ az adott állapotban felvett érték.

Használjuk az

$$A_{12} := Q_{12} + W_{12}, \quad A_{1a} := Q_{1a} + W_{1a}$$

jelölést, és természetesen hasonlókat az 1 és 2 index cseréjével.

A dinamikai mennyiségek kölcsönösségi tulajdonsága:

$$A_{12}(E_1, V_1, E_2, V_2) = -A_{21}(E_2, V_2, E_1, V_1),$$

$$F_{12}(E_1, V_1, E_2, V_2) = -F_{21}(E_2, V_2, E_1, V_1).$$

Célszerű a továbbiakban az a korábban is alkalmazott jelölés, hogy egyszerű betű mutatja a szóban forgó mennyiségek egy adott állapotban felvett értékét, tehát például

$$T_1 := T_1(E_1, V_1), \quad Q_{12} := Q_{12}(E_1, V_1, E_2, V_2).$$

Ezzel a dinamikai mennyiségek egyensúlyi tulajdonsága:

- $F_{12} = 0$, $Q_{12} \neq 0$ esetén $Q_{12} = 0$ akkor és csak akkor, ha $T_1 = T_2$,
- $Q_{12} = 0$, $F_{12} \neq 0$ esetén $F_{12} = 0$ akkor és csak akkor, ha $p_1 = p_2$,
- $F_{12} \neq 0$, $Q_{12} \neq 0$ esetén
 - * ha $F_{12} = 0$, akkor $p_1 = p_2$,
 - * ha $Q_{12} = 0$ és $p_1 = p_2$, akkor $T_1 = T_2$,
 - ** ha $T_1 = T_2$ és $p_1 = p_2$, akkor $Q_{12} = 0$ és $F_{12} = 0$,

és természetesen ugyanilyen összefüggések az 12 index helyett a 21, 1a és 2a indexekkel is.

A disszipációs egyenlőtlenségek:

$$\begin{aligned} -\frac{Q_{12}}{T_1}(T_1 - T_2) + F_{12}(p_1 - p_2) &\geq 0, \\ -\frac{Q_{21}}{T_2}(T_2 - T_1) + F_{21}(p_2 - p_1) &\geq 0, \\ -\frac{Q_{1a}}{T_1}(T_1 - T_a) + F_{1a}(p_1 - p_a) &\geq 0, \\ -\frac{Q_{2a}}{T_2}(T_2 - T_a) + F_{2a}(p_2 - p_a) &\geq 0, \end{aligned}$$

és mindenütt külön-külön pontosan akkor áll egyenlőség, ha az ottani dinamikai mennyiségek értékei mind nullák (így például az elsőben, ha $Q_{12}=0$ és $F_{12}=0$). Más alakban:

$$\begin{aligned} A_{12} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + F_{12} \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) &\geq 0, \\ A_{21} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + F_{21} \left(\frac{p_2}{T_2} - \frac{p_1}{T_1} \right) &\geq 0, \\ A_{1a} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_a} \right) + F_{1a} \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_a}{T_a} \right) &\geq 0, \\ A_{2a} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_a} \right) + F_{2a} \left(\frac{p_2}{T_2} - \frac{p_a}{T_a} \right) &\geq 0 \end{aligned}$$

(vegyük észre, hogy itt a második egyenlőtlenség megegyezik az elsővel a kölcsönösségi tulajdonság alapján).

A dinamikai egyenlet

$$\dot{E}_1 = Q_{1a} + Q_{12} + W_{1a} + W_{12} = A_{1a} + A_{12}, \quad (13.28)$$

$$\dot{V}_1 = F_{1a} + F_{12}, \quad (13.29)$$

$$\dot{E}_2 = Q_{2a} + Q_{21} + W_{2a} + W_{21} = A_{2a} + A_{21}, \quad (13.30)$$

$$\dot{V}_2 = F_{2a} + F_{21}. \quad (13.31)$$

Definíció szerint az $(E_{1o}, V_{1o}, E_{2o}, V_{2o})$ állapot akkor és csak akkor egyensúly, ha

$$Q_{12}(E_{1o}, V_{1o}, E_{2o}, V_{2o}) = 0, \quad F_{12}(E_{1o}, V_{1o}, E_{2o}, V_{2o}) = 0,$$

$$Q_{21}(E_{2o}, V_{2o}, E_{1o}, V_{1o}) = 0, \quad F_{21}(E_{2o}, V_{2o}, E_{1o}, V_{1o}) = 0,$$

$$Q_{1a}(E_{1o}, V_{1o}, T_a, P_a) = 0, \quad F_{1a}(E_{1o}, V_{1o}, T_a, P_a) = 0,$$

$$Q_{2a}(E_{2o}, V_{2o}, T_a, P_a) = 0, \quad F_{2a}(E_{2o}, V_{2o}, T_a, P_a) = 0.$$

13.2. Entropikus testek

A testek és a környezet együtt „zárt” rendszert alkotnak, azaz összenergiájuk és osztérfogatuk állandó:

$$E_1 + E_2 + E_a = \text{const}, \quad V_1 + V_2 + V_a = \text{const}.$$

A környezet entrópiája a szokásos jelölésekkel

$$S_a = \frac{E_a + p_a V_a - \mu_a N_a}{T_a};$$

a környezet hőmérséklete és nyomása állandó, ezért a kémiai potenciálja is állandó, és persze a részecskeszám is állandó, így

$$S_a = -\frac{E_1 + E_2 + p_a(V_1 + V_2)}{T_a} + \text{const}.$$

Tehát az

$$\begin{aligned} (E_1, V_1, E_2, V_2) &\mapsto \mathbf{L}(E_1, V_1, E_2, V_2) := \\ &:= S_1(E_1, V_1) + S_2(E_2, V_2) - \frac{E_1 + E_2 + p_a(V_1 + V_2)}{T_a}, \end{aligned} \quad (13.32)$$

függvény egy additív állandó erejéig a rendszer – a testek és a környezet együttese – összentrópiája, amely fontos szerepet kap vizsgálatainkban.

Ha a testek entropikusak, akkor a reguláris tartományokon

$$\frac{\partial \mathbf{L}}{\partial E_1} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_a}, \quad \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial V_1} = \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_a}{T_a},$$

$$\frac{\partial \mathbf{L}}{\partial E_2} = \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_a}, \quad \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial V_2} = \frac{p_2}{T_2} - \frac{p_a}{T_a},$$

vagyis az \mathbf{L} függvény parciális deriváltjai éppen a testek és a környezet közötti kanonikus termodinamikai erők.

13.3. Más változók

A dinamikai egyenletet korábban és most is az általános megfontolások kifejtése érdekében a kanonikus változókra, az energiára és a térfogatra fogalmazzuk meg, így szerepelt az előzőekben is (E_1, V_1, E_2, V_2) . Azonban a konkrét feladatokban olykor célszerűbb az energia helyett a hőmérséklet használata, ami értelemszerű változtatást jelent a jelölésekben is: a dinamikai mennyiségeket $\mathcal{Q}_{12}(V_1, T_1, V_2, T_2)$ stb. formába írjuk.

Állandó N részecskeszám esetén $\dot{E} = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \dot{V} + \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \dot{T}$ áll fönn, amit átírhatunk

$$\dot{E} = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial v} \dot{V} + N c_v \dot{T}$$

alakba; természetesen ez az összefüggés mindkét testre igaz a mennyiségeket 1, illetve 2 indexszel ellátva (E_1, V_1, T_1) , stb).

A dinamikai egyenlet alakja ennek értelmében változik, az egyes konkrét esetekben pontosan le is írjuk, hogyan.

A (13.32) függvény helyett a

$$\begin{aligned} (V_1, T_1, V_2, T_2) &\mapsto \mathcal{L}(V_1, T_1, V_2, T_2) := \\ &:= \mathcal{S}_1(V_1, T_1) + \mathcal{S}_2(V_2, T_2) - \frac{\mathcal{E}_1(V_1, T_1) + \mathcal{E}_2(V_2, T_2) + p_a(V_1 + V_2)}{T_a}, \end{aligned} \quad (13.33)$$

függvényt is használjuk, amelyre entropikus testek esetén

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial V_1} &= \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_a}{T_a}, & \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial T_1} &= \frac{\partial \mathcal{E}_1}{\partial T_1} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_a} \right), \\ \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial V_2} &= \frac{p_2}{T_2} - \frac{p_a}{T_a}, & \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial T_2} &= \frac{\partial \mathcal{E}_2}{\partial T_2} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_a} \right) \end{aligned}$$

teljesül.

13.4. A rendszerek sokfélesége

Ellentétben az egytest-esettel, ahol az érdeklődés szempontjából számot tevő rendszerek száma öt, és mindet meg is tárgyaltuk (izochor, izoterm, izobár, adiabatikus és kényszermentse), a kéttest-esetben lényegesen több a lehetőség; például

- rögzített össztérfogat és egyedi hőszigetelések,
- egyedi hőszigetelések,
- rögzített össztérfogat és állandó hőmérséklet,
- állandó nyomás,
- állandó nyomás és együttes hőszigetelés,
- rögzített össztérfogat és a testek közötti hőszigetelés,
- a testek közötti hőszigetelés,
- rögzített egyedi térfogatok és a testek közötti hőszigetelés,
- az egyik test térfogata rögzített,
- az egyik test hőszigetelt,
- az egyik test és a környezet között hőszigetelés van.

Még folytathatnánk a sort. A következőkben, azért, hogy közelebbi képet kapjunk kéttest-rendszerek vizsgálatáról, és lássuk, miként működik itt az egensúlyhoz tartás, tárgyalunk a felsorolásban nem szereplő néhány rendszert.

13.5. Rögzített egyedi térfogatok

A bevezető példa folyamataiban – az egymás mellé tett leves és hűtött ital a szoba levegőjében – nem változik lényegesen a testek térfogata, azokat jó közelítéssel állandónak vehetjük. A szokásos szemléltető példában ez azt jelenti, hogy mindhárom dugattyú rögzítve van.

Most tehát olyan rendszereket tárgyalunk, amelyekben a testek térfogata állandó:

$$V_1 = V_{1o} = \text{extconst}, \quad V_2 = V_{2o} = \text{const.}$$

A folyamatokat két mennyiség, a belső energiák vagy a hőmérsékletek változása adja meg.

13.5.1. A dinamika egyenlet és az egyensúly

A térfogatok nem változnak, azaz

$$F_{1a} = F_{2a} = F_{12} = F_{21} = 0. \quad (13.34)$$

A dinamikai egyenlet a belső energiákkal

$$\dot{E}_1 = Q_{1a} + Q_{12}, \quad \dot{E}_2 = Q_{2a} + Q_{21},$$

ahol a szokásos jelölésünknek megfelelően $Q_{1a} = Q_{1a}(E_1, V_{1o}, T_a, p_a)$, $Q_{12} = Q_{12}(E_1, V_{1o}, E_2, V_{2o})$, stb, illetve a hőmérsékletekkel

$$c_1(T_1)\dot{T}_1 = Q_{1a} + Q_{12}, \quad c_2(T_2)\dot{T}_2 = Q_{2a} + Q_{21}, \quad (13.35)$$

ahol $c_1(T_1) := N_1 c(V_{1o}/N_1, T_1)$ (fajhő) és $Q_{12} = Q_{12}(V_{1o}, T_1, V_{2o}, T_2)$, stb.

Érdemes megjegyezni, hogy (13.34) miatt a kölcsönösségi tulajdonságból most

$$Q_1 = -Q_{21} \quad (13.36)$$

adódik.

A dinamikai mennyiségek egyensúlyi tulajdonsága szerint

– (E_{1o}, E_{2o}) akkor és csak akkor egyensúly, ha

$$T_1(E_{1o}, V_{1o}) = T_2(E_{2o}, V_{2o}) = T_a,$$

– illetve (T_1, T_2) akkor és csak akkor egyensúly, ha

$$T_1 = T_2 = T_a.$$

Természetesen itt is, mint az egyetlen test esetén, egyensúly csak akkor létezik, ha a szóban forgó értékek – (V_{1o}, T_1) és (V_{2o}, T_2) a testek lehetséges állapotai. A mondottak szerint az egyensúly, ha létezik, egyértelmű.

13.5.2. A legegyszerűbb eset

Használjuk a hőmérsékleteket változónak, és tegyük fel, hogy

- a fajlagos hőátadásokat a Newton-féle képlettel tudjuk megadni,
- a testek izochor fajhőit állandóknak,

tehát a dinamikai egyenlet

$$c_1 \dot{T}_1 = -\lambda_{1a}(T_1 - T_a) - \lambda_{12}(T_1 - T_2),$$

$$c_2 \dot{T}_2 = -\lambda_{2a}(T_2 - T_a) - \lambda_{21}(T_2 - T_1),$$

ahol c_1 és c_2 a (belső stabilitási kritérium szerint pozitív) állandók, λ_{1a} , λ_{2a} és $\lambda_{12} = \lambda_{21}$ a (disszipációs egyenlőtlenség szerint pozitív és (13.36) szerint egyenlő) állandók.

A $\Theta_1 := T_1 - T_a$ és $\Theta_2 := T_2 - T_a$ jelöléssel a dinamikai egyenletet átírhatjuk

$$\dot{\Theta}_1 = -\frac{\lambda_{1a} + \lambda_{12}}{c_1} \Theta_1 - \frac{\lambda_{12}}{c_1} \Theta_2,$$

$$\dot{\Theta}_2 = -\frac{\lambda_{12}}{c_2} \Theta_1 - \frac{\lambda_{2a} + \lambda_{12}}{c_2} \Theta_2$$

alakba. Ez lineáris differenciálegyenlet-rendszer; adott kezdeti feltétel mellett az ismert módszerrel megoldható. A jobb oldal együttható-mátrixának sajátértékei negatívak, tehát mind $\Theta_1(t)$, mind $\Theta_2(t)$ nullához tart, miközben t tart a végtelenhez: beáll az egyensúly.

Azért, hogy konkrét megoldást is lássunk, tekintsük azt a legegyszerűbb esetet, amikor $\lambda_{1a} = \lambda_{2a} =: \lambda_a$ és $c_1 = c_2 =: c$; ekkor a $\lambda_{12} = \lambda_{21} =: \lambda$ jelölést alkalmazva a fenti két egyenlet összeadásával és kivonásával két különálló egyenletet kapunk:

$$(\Theta_1 + \Theta_2)' = -(\lambda_a + 2\lambda)(\Theta_1 + \Theta_2),$$

$$(\Theta_1 - \Theta_2)' = -\lambda_a(\Theta_1 - \Theta_2).$$

Ezeknek a t_0 pillanatbeli Θ_{10} és Θ_{20} kezdeti feltétellel való megoldásából

$$\Theta_1(t) = (\Theta_{10} - \Theta_{20})e^{-\frac{\lambda_a}{c}(t-t_0)} + (\Theta_{10} + \Theta_{20})e^{-\frac{\lambda_a+2\lambda}{c}(t-t_0)},$$

$$\Theta_2(t) = (\Theta_{20} - \Theta_{10})e^{-\frac{\lambda_a}{c}(t-t_0)} + (\Theta_{10} + \Theta_{20})e^{-\frac{\lambda_a+2\lambda}{c}(t-t_0)}.$$

13.5.3. A pszeudolineáris eset

Tekintsük a pszeudolineáris esetet, vagyis a hőátadások legyenek Fourier-félék, de a hővezetési együtthatók függjenek a hőmérséklettől! Vezessük be az $\alpha_{1a}(T_1) := \frac{\lambda_{1a}(T_1)}{c_1(T_1)}$ és értelemszerűen hasonló jelöléseket; ezekkel a dinamikai egyenlet

$$\dot{T}_1 = -\alpha_{1a}(T_1)(T_1 - T_a) - \alpha_{12}(T_1)(T_1 - T_2),$$

$$\dot{T}_2 = -\alpha_{2a}(T_1)(T_2 - T_a) - \alpha_{21}(T_2)(T_2 - T_1)$$

alakú lesz.

Vizsgáljuk az egyensúly stabilitását a linearizálás módszerével! A dinamikai egyenlet jobb oldalának lineáris része (a T_1 és T_2 szerinti parciális deriváltjának az értéke a T_a helyen)

$$\begin{pmatrix} -\alpha_{1a}(T_a) - \alpha_{12}(T_a) & \alpha_{12}(T_a) \\ \alpha_{21}(T_a) & -\alpha_{2a}(T_a) - \alpha_{21}(T_a) \end{pmatrix}.$$

Ennek a mátrixnak a karakterisztikus polinomja, az egyszerűség kedvéért a T_a kiírásának elhagyásával

$$x \mapsto x^2 + (\alpha_{1a} + \alpha_{12} + \alpha_{2a} + \alpha_{21})x + \alpha_{1a}\alpha_{2a} + \alpha_{1a}\alpha_{21} + \alpha_{2a}\alpha_{21}.$$

Az együttthatók nem-negatívak, ugyanis a fajhők és a hővezetési együttthatók tulajdonsága miatt $\alpha_{ik}(T_i) > 0$, ha $T_i \neq T_a$ ($i = 1, 2$, $i \neq k = a, 1, 2$); ha a fent szereplő szorzatok közül legalább az egyik nem nulla, akkor minden együtttható pozitív, ami azt jelenti, hogy a mátrix sajátértékei negatívak. Ebben az esetben az egyensúly (persze, ha létezik), aszimptotikusan stabil.

13.5.4. Entropikus testek esete

Tegyük fel, hogy a két test entropikus; ekkor az energiákkal felírt dinamikai egyenletet tekintjük.

A $\mathbb{T}_1(E_{1o}, V_{1o}) = T_a$ és $\mathbb{T}_2(E_{2o}, V_{2o}) = T_a$ által meghatározott (E_{1o}, E_{2o}) egyensúly aszimptotikus stabilitását az (13.32) függvényből származtatott

$$\begin{aligned} (E_1, E_2) \mapsto \Lambda(E_1, E_2) &:= \mathbb{L}(E_1, E_2, V_{1o}, V_{2o}) = \\ &= S_1(E_1, V_{1o}) + S_2(E_2, V_{1o}) - \frac{E_1 + E_2}{T_a} + \text{const} \end{aligned}$$

Ljapunov-függvény biztosítja. Ugyanis az egyensúly egy környezetében folytonosan differenciálható, és

$$\frac{\partial \Lambda(E_1, E_2)}{\partial E_i} = \frac{1}{\mathbb{T}_i(E_i, V_{io})} - \frac{1}{T_a} \quad (i = 1, 2).$$

Ezért Λ első deriváltja az egyensúlyban a nulla értéket veszi fel.

Második deriváltjára egyszerű számolással azt kapjuk, hogy

$$D^2\Lambda(E_1, E_2) = \begin{pmatrix} -\left(\frac{1}{\mathbb{T}_1^2} \frac{\partial \mathbb{T}_1}{\partial E_1}\right)(E_1, V_{1o}) & 0 \\ 0 & -\left(\frac{1}{\mathbb{T}_2^2} \frac{\partial \mathbb{T}_2}{\partial E_2}\right)(E_2, V_{2o}) \end{pmatrix},$$

amely nyilvánvalóan negatív definit. Ezért Λ -nak szigorú maximuma van az egyensúlyban.

Λ -nak a dinamikai egyenlet szerinti deriváltját a szokásos egyszerűsítő jelölésekkel

$$\dot{\Lambda} = \left(\frac{1}{\mathbb{T}_1} - \frac{1}{T_a}\right)(Q_{1a} + Q_{12}) + \left(\frac{1}{\mathbb{T}_2} - \frac{1}{T_a}\right)(Q_{2a} + Q_{21})$$

formában foglalhatjuk össze. Ezt átrendezve azt kapjuk, hogy

$$\dot{\Lambda} = \left(\frac{1}{\mathbb{T}_1} - \frac{1}{T_a}\right)Q_{1a} + \left(\frac{1}{\mathbb{T}_2} - \frac{1}{T_a}\right)Q_{2a} + \left(\frac{1}{\mathbb{T}_1} - \frac{1}{\mathbb{T}_2}\right)Q_{12},$$

ahol felhasználtuk a kölcsönösségi tulajdonságot.

A fenti kifejezés, értelemszerűen az (E_1, E_2) függvényeként, az egyensúly egyértelműsége és a disszipációs egyenlőtlenség következtében csak az egyensúlyban vesz fel nulla értéket, a környezetében mindenütt pozitív; más szóval $\dot{\Lambda}$ -nak szigorú minimuma van (E_{1o}, E_{2o}) -ban.

13.5.5. Rögzített egyedi térfogatok és együttes hőszigetelés

Olyan rendszert vizsgálunk, amelyben a testek csak egymással és csak termikus kapcsolatban állnak. A szemléltető példánkban mindhárom dugattyú legyen rögzítve, és a henger fala és végeken levő dugattyúk legyenek hőszigetelve.

Mint az előbbi rendszerben, a testek térfogata állandó:

$$V_1 = V_{1o} = \text{const}, \quad V_2 = V_{2o} = \text{const},$$

állandó. továbbá a hőszigetelés miatt a testek összenergiája állandó,

$$E_1 + E_2 =: E_s = \text{const}.$$

Ezért a folyamatokat egyetlen mennyiség, mondjuk az első test belső energiájának vagy hőmérsékletének a változása adja meg.

13.5.6. A dinamikai egyenlet és az egyensúly

Az előző (13.34) egyenlőségek mellett most

$$Q_{1a} = Q_{2a} = 0 \quad (13.37)$$

is teljesül.

A dinamikai egyenlet az első test belső energiájával

$$\dot{E}_1 = Q_{12}(E_1, V_{1o}, E_s - E_1, V_{2o})$$

hőmérsékletével pedig

$$c_1(T_1)\dot{T}_1 = Q_{12}(V_{1o}, T_1, V_{2o}, T_2(E_s - \mathcal{E}_1(T_1, V_{1o})), V_{2o}).$$

A hőátadás egyensúlyi tulajdonsága miatt

– E_{1o} akkor és csak akkor egyensúly, ha

$$T_1(E_{1o}, V_{1o}) = T_2(E_s - E_{1o}, V_{2o}),$$

– illetve T_{1o} akkor és csak akkor egyensúly, ha

$$T_{1o} = T_2(E_s - \mathcal{E}_1(T_{1o}, V_{1o}), V_{2o}).$$

Ezen összefüggések szerint az egyensúly, ha létezik, akkor egyértelmű.

13.5.7. A nem legegyszerűbb eset

Az eddigiek mintájára azt gondolnánk, hogy az állandó együtthatós Newton-féle hőátadás és az állandó fajhő szolgáltatja a legegyszerűbb esetet. Ez azonban nincs így; a

$$c_1 \dot{T}_1 = -\lambda(T_1 - T_2(E_s - \mathcal{E}_1(T_1, V_{1o})), V_{2o})$$

egyenlet meglehetősen bonyolult, ezért nem is foglalkozunk vele. Természetesen a ugyanez áll a pszeudolineáris esetre.

13.5.8. Az általános eset

Megmutatjuk, hogy

$$E_1 \mapsto \Lambda(E_1) := -(\mathbb{T}_1(E_1, V_{1o}) - \mathbb{T}_2(E_s - E_1, V_{2o}))^2$$

Ljapunov-függvény az aszimptotikus stabilitásra.

Ugyanis az egyensúlyban szigorú lokális maximuma van, a dinamikai rendszer szerinti deriváltja pedig a $T_1 := \mathbb{T}_1(E_1, V_{1o})$ stb szokásos egyszerűsítő jelöléssel

$$-2(T_1 - T_2)(N_1 c_1(T_1) + N_2 c_2) Q_{12}.$$

Ennek, értelemszerűen az E_1 függvényeként, szigorú maximuma van az egyensúlyban a disszipációs egyenlőtlenség miatt.

13.5.9. Entropikus testek esete

Noha az előbbi eredményünk teljesen általános érvényű, érdemes külön kitérnünk az entropikus anyagú testekre. Ekkor az (13.32) függvényből származó

$$E_1 \mapsto \Lambda(E_1) := \mathbb{L}(E_1, V_{1o}, E_s - E_1, V_{2o}) = \mathbb{S}_1(E_1, V_{1o}) + \mathbb{S}_2(E_s - E_1, V_{2o}) + \text{const}$$

is Ljapunov-függvény az aszimptotikus stabilitásra.

Ugyanis első deriváltja

$$\Lambda'(E_1) = \frac{1}{\mathbb{T}_1(E_1, V_{1o})} - \frac{1}{\mathbb{T}_2(E_s - E_1, V_{2o})}$$

nulla az egyensúlyban, második deriváltja pedig

$$\Lambda''(E_1) = -\left(\frac{1}{\mathbb{T}_1^2} \frac{\partial \mathbb{T}_1}{\partial E_1}\right)(E_1, V_{1o}) - \left(\frac{1}{\mathbb{T}_2^2} \frac{\partial \mathbb{T}_2}{\partial E_2}\right)(E_s - E_1, V_{2o}),$$

amely mindenütt negatív, tehát Λ -nek szigorú maximuma van az egyensúlyban.

Λ -nak a dinamikai egyenlet szerinti deriváltját a szokásos egyszerűsítő jelölésekkel

$$\dot{\Lambda} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) Q_{12}$$

formában foglalhatjuk össze, értelemszerűen az E_1 függvényeként. Ez az egyensúly egyértelműsége és a disszipációs egyenlőtlenség következtében csak az egyensúlyban vesz fel nulla értéket, a környezetében mindenütt pozitív; más szóval $\dot{\Lambda}$ -nak szigorú minimuma van (E_{1o}, E_{2o}) -ban.

13.6. Rögzített együttes térfogat

Olyan rendszert vizsgálunk, amelyben a testek a környezettel csak termikus kapcsolatban állnak, egymással mind mechanikai, mind termikus kapcsolatban. A szemléltető példánkban a környezet felőli dugattyúk legyenek rögzítve.

A testek együttes térfogata állandó,

$$V_1 + V_2 =: V_s = \text{const.}$$

Ekkor tehát a folyamatokat három mennyiség, az egyik – mondjuk az 1-es indexű – test térfogata és a belső energiák vagy a hőmérsékletek változása adja meg.

13.6.1. A dinamikai egyenlet és az egyensúly

A térfogatok a környezet felé nem változnak, azaz

$$F_{1a} = F_{2a} = 0. \quad (13.38)$$

A dinamikai egyenlet

$$\begin{aligned} \dot{E}_1 &= Q_{1a} + Q_{12} + W_{12}, & \dot{E}_2 &= Q_{2a} + Q_{21} + W_{21}, \\ \dot{V}_1 &= F_{12}, \end{aligned}$$

ahol a szokásos jelölésünknek megfelelően $Q_{1a} = \mathbf{Q}_{1a}(E_1, V_1, T_a, p_a)$, $Q_{2a} = \mathbf{Q}_{2a}(E_2, V_s - V_1, T_a, p_a)$, $Q_{12} = \mathbf{Q}_{12}(E_1, V_1, E_2, V_s - V_1)$, stb. A hőmérsékletekkel kifejezve a dinamikai egyenlet sokkal bonyolultabb, ezért nem is foglalkozunk vele.

A dinamikai mennyiségek egyensúlyi tulajdonsága szerint

(E_{1o}, V_{1o}, E_{2o}) akkor és csak akkor egyensúly, ha

$$\mathbf{T}_1(E_{1o}, V_{1o}) = \mathbf{T}_2(E_{2o}, V_s - V_{1o}) = T_a, \quad \mathbf{p}_1(E_{1o}, V_{1o}) = \mathbf{p}_2(E_{2o}, V_s - V_{1o}).$$

A nyomásokra vonatkozó feltételt a hőmérsékletekre vonatkozó alapján átírhatjuk

$$\mathbf{p}_1(V_{1o}, T_a) = \mathbf{p}_2(V_s - V_{1o}, T_a)$$

alakba. Adott fázisokban a $V_1 \mapsto \mathbf{p}_1(V_1, T_a)$ függvény szigorúan monoton csökken, a $V_1 \mapsto \mathbf{p}_2(V_s - V_1, T_a)$ függvény szigorúan monoton nő, ezért egyetlen pontban vehetnek fel egyező értéket, azaz V_{1o} egyértelműen meghatározott. A hőmérsékletek a belső energiák szigorúan monoton növekvő függvényei, ezért E_{1o} és E_{2o} is egyértelmű.

Megállapíthatjuk tehát, hogy a testek adott fázisaiban az egyensúly, ha létezik, egyértelmű. Más szóval az egyensúly lokálisan egyértelmű.

13.6.2. Entropikus testek esete

A (pseudo)lineáris dinamikai mennyiségek feltételezése legfeljebb akkor ad kezelhető vizsgálatokat, ha a hőmérsékleteket használjuk változóknak, amit elvetettünk a dinamikai egyenletek bonyolultsága miatt. Marad annak a feltételezése, hogy a testek entropikusak.

Megmutatjuk, hogy a (13.32) függvényből származó

$$\begin{aligned} (E_1, V_1, E_2) \mapsto \Lambda(E_1, V_1, E_2) &:= L(E_1, V_1, E_2, V_s - V_1) = \\ &= S_1(E_1, V_1) + S_2(E_2, V_s - V_1) - \frac{E_1 + E_2}{T_a} + \text{const} \end{aligned}$$

Ljapunov-függvény az aszimptotikus stabilitásra.

Ugyanis

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Lambda(E_1, V_1, E_2)}{\partial E_1} &= \frac{1}{T_1(E_1, V_1)} - \frac{1}{T_a}, & \frac{\partial \Lambda(E_1, V_1, E_2)}{\partial E_2} &= \frac{1}{T_2(E_2, V_s - V_1)} - \frac{1}{T_a}, \\ \frac{\partial \Lambda(E_1, V_1, E_2)}{\partial V_1} &= \frac{p_1(E_1, V_1)}{T_1(E_1, V_1)} - \frac{p_2(E_2, V_s - V_1)}{T_2(E_2, V_s - V_1)}, \end{aligned}$$

amiből látható, hogy Λ első deriváltja nulla az egyensúlyban.

Második deriváltjára egyszerű számolással azt kapjuk, hogy

$$D^2 \Lambda(E_1, V_1, E_2) = \begin{pmatrix} D^2 S_1(E_1, V_1) & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & C^* D^2 S_2(E_2, V_s - V_1) C \end{pmatrix},$$

ahol

$$C := \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix},$$

és a csillag a transzponálást jelenti. Ez két negatív szemidefinit mátrix összege; az elsőnek a magját $(0, 0, 1)$, a másodikét $(1, 0, 0)$ feszíti ki; következésképpen a két mátrix összege negatív definit. Ezért L -nek szigorú maximuma van az egyensúlyban.

Λ -nak a redukált dinamikai egyenlet szerinti deriváltját a korábban használt

$$A_{1a} := Q_{1a}, \quad A_{2a} := Q_{2a},$$

$$A_{12} := Q_{12} + W_{12}, \quad A_{21} := Q_{21} + W_{21}$$

jelölésekkel írhatjuk fel egyszerűen:

$$\dot{\Lambda} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_a} \right) (A_{1a} + A_{12}) + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) F_{12} + \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_a} \right) (A_{2a} + A_{21}).$$

Ezt átrendezhetjük az $A_{21} = -A_{12}$ kölcsönösségi tulajdonság felhasználásával:

$$\dot{\Lambda} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_a} \right) A_{1a} + \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) A_{12} + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) F_{12} + \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_a} \right) A_{2a}.$$

Ez, értelemszerűen az (E_1, V_1, E_2) függvényeként, az egyensúly lokális egyértelműsége és a disszipációs egyenlőtlenség következtében csak az egyensúlyban vesz fel nulla értéket, a környezetében mindenütt pozitív; más szóval $\dot{\Lambda}$ -nak szigorú minimuma van (E_{10}, V_{10}, E_{20}) -ban.

13.7. Rögzített együttes térfogat és együttes hőszigetelés

Olyan rendszert vizsgálunk, amelyben a testek a környezettel semmilyen kapcsolatban nem állnak, egymással pedig mind mechanikai, mind termikus kapcsolatban. A szemléltető példánkban a környezet felőli dugattyúk legyenek rögzítve és hőszigetelve, és a henger fala is hőszigetelve.

Ekkor tehát a környezet teljesen érdektelen,
Állandó a testek együttes térfogata,

$$V_1 + V_2 =: V_s = \text{const},$$

valamint összenergiája,

$$E_1 + E_2 =: E_s = \text{const}.$$

Ezért a folyamatokat két mennyiség, mondjuk az 1-es indexű test belső energiájának és térfogatának a változása adja meg.

13.7.1. A dinamikai egyenlet és az egyensúly

Az előző (13.38) egyenlőségek mellett most

$$Q_{1a} = Q_{2a} = 0$$

is teljesül.

A dinamikai egyenlet

$$\begin{aligned} \dot{E}_1 &= Q_{12} + W_{12} =: A_{12}, \\ \dot{V}_1 &= F_{12}, \end{aligned}$$

ahol a szokásos jelölésünknek megfelelően, $Q_{12} = Q_{12}(E_1, V_1, E_s - E_1, V_s - V_1)$, stb. A hőmérsékletekkel kifejezve a dinamikai egyenlet sokkal bonyolultabb, ezért nem is foglalkozunk vele.

A dinamikai mennyiségek egyensúlyi tulajdonsága szerint

$$\begin{aligned} &(E_{1o}, V_{1o}) \text{ akkor és csak akkor egyensúlyi, ha} \\ &\mathsf{T}_1(E_{1o}, V_{1o}) = \mathsf{T}_2(E_s - E_{1o}, V_s - V_{1o}), \quad \mathsf{p}_1(E_{1o}, V_{1o}) = \mathsf{p}_2(E_s - E_{1o}, V_s - V_{1o}). \end{aligned}$$

Az egyensúly egyértelműségéről közvetlenül nem tudunk mit mondani; csak azt tudjuk, amit a következők magukban foglalnak.

13.7.2. Entropikus testek esete

Az előzőhöz hasonlóan, most is csak arra térünk ki, amikor a testek entropikusak.

Megmutatjuk, hogy a (13.32) függvényből származó

$$\begin{aligned} (E_1, V_1) \mapsto \Lambda(E_1, V_1) &:= \mathsf{L}(E_1, V_1, E_s - E_1, V_s - V_1) = \\ &= \mathsf{S}_1(E_1, V_1) + \mathsf{S}_2(E_s - E_1, V_s - V_1) + \text{const} \end{aligned}$$

Ljapunov-függvény az aszimptotikus stabilitásra.

Ugyanis

$$\frac{\partial \Lambda(E_1, V_1)}{\partial E_1} = \frac{1}{T_1(E_1, V_1)} - \frac{1}{T_2(E_s - E_1, V_s - V_1)},$$

$$\frac{\partial \Lambda(E_1, V_1)}{\partial V_1} = \frac{p_1(E_1, V_1)}{T_1(E_1, V_1)} - \frac{p_2(E_s - E_1, V_s - V_1)}{T_2(E_s - E_1, V_s - V_1)},$$

amiből látható, hogy Λ első deriváltja nulla az (E_{1o}, V_{1o}) egyensúlyban.

Összefoglaló formulában

$$D\Lambda(E_1, V_1) = DS_1(E_1, V_1) - DS_2(E_s - E_1, V_s - V_1),$$

amiből azonnal látjuk, hogy Λ második deriváltja

$$D^2S_1(E_1, V_1) + D^2S_2(E_s - E_1, V_s - V_1),$$

amely két negatív definit mátrix összegeként negatív definit; következésképpen Λ -nak szigorú maximuma van (E_{1o}, V_{1o}) -ban. A mondottak maguk után vonják azt is, hogy az egyensúly lokálisan egyértelmű.

L -nak a dinamikai egyenlet szerinti deriváltját a szokás szerinti egyszerűsítő jelölésekkel

$$\dot{\Lambda} = - \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) A_{12} + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) F_{12}$$

formában írhatjuk Ez, értelemszerűen az (E_1, V_1) függvényeként, az egyensúly lokális egyértelműsége és a disszipációs egyenlőtlenség következtében csak az egyensúlyban vesz fel nulla értéket, a környezetében mindenütt pozitív; más szóval $\dot{\Lambda}$ -nak szigorú minimuma van (E_{1o}, V_{1o}) -ban.

13.8. Együttes hőszigetelés

Olyan rendszert vizsgálunk, amelyben a testek a környezettel csak mechanikai kapcsolatban állnak, egymással pedig mind mechanikai, mind termikus kapcsolatban. A szemléltető példánkban a henger falai valamint a végeken levő dugattyúk legyenek hőszigetelve.

13.8.1. Megoldatlan feladat

A hőszigetelés mint kényszer eggyel csökkenti a független változók számát. Azonban a hőszigetelést kifejező

$$Q_{1a} = Q_{2a} = 0$$

feltétel nem mond semmit arról, hogyan választható meg három független változó. Jól mutatja ezt, hogy a négy változóban gondolkodva $(E_{1o}, V_{1o}, E_{2o}, V_{2o})$ pontosan akkor egyensúly, ha

$$T_1(E_{1o}, V_{1o}) = T_2(E_{2o}, V_{2o}) \quad p_1(E_{1o}, V_{1o}) = p_2(E_{2o}, V_{2o}) = P_a.$$

Nem tudunk más összefüggést, ez pedig csak három egyenlet a négy ismeretlenre.

Az egyensúlyok egyértelműségének és stabilitásának a kérdése ebben az esetben még megválaszolatlan.

13.9. Állandó hőmérséklet

Vizsgáljuk most azokat a folyamatokat, amelyekben a testek hőmérséklete állandó és egyenlő! Szemléltető példánkban a henger falai és a dugattyúk „végtelen gyorsan” vezetik a hőt; a testek állandó hőmérséklete megegyezik a környezet hőmérsékletével.

A folyamatokat két mennyiség, a testek térfogata jellemzi.

13.9.1. A dinamikai egyenlet és az egyensúly

Most célszerű a belső energia helyett a hőmérsékletet használni állapotjellemzésre. A dinamikai egyenlet

$$\dot{V}_1 = F_{1a} + F_{12}, \quad \dot{V}_2 = F_{2a} + F_{21},$$

ahol a szokásos jelölésünknek megfelelően $F_{1a} = \mathcal{F}_{1a}(V_1, T_a, T_a, p_a)$, $F_{12} = \mathcal{F}_{12}(V_1, T_a, V_2, T_a)$, stb.

(V_{1o}, V_{2o}) akkor és csak akkor egyensúly, ha

$$p_1(V_{1o}, T_a) = p_2(V_{2o}, T_a) = p_a.$$

Nyilvánvaló, hogy a testek bármely fázisában az egyensúly, ha létezik, egyértelmű.

13.9.2. A pszeudolineáris eset

Tegyük fel, hogy a dinamikai mennyiségek pszeudolineárisak; ekkor

$$\dot{V}_1 = \beta_{1a}(p_1 - p_a) + \beta_{12}(p_1 - p_2),$$

$$\dot{V}_2 = \beta_{2a}(p_2 - p_a) + \beta_{21}(p_2 - p_1),$$

ahol β_{1a} a V_1 függvénye, β_{12} a V_1 és V_2 függvénye, stb; továbbá a kölcsönösségi tulajdonság miatt $\beta_{12} = \beta_{21}$. Azt is tudjuk az egyensúlyi tulajdonságokból, hogy a β -k azt egyensúlyon kívül mindenütt pozitívak.

Vizsgáljuk az egyensúly stabilitását a linearizálás módszerével!

Vezessük be az egyszerűség kedvéért a $\beta_{1a}(o) := \beta_{1a}(V_{1o})$, stb. jelölést, valamint legyen

$$a_1 := \frac{\partial p_1}{\partial V_1}(V_{1o}, T_a), \quad a_2 := \frac{\partial p_2}{\partial V_2}(V_{2o}, T_a).$$

A dinamikai egyenlet jobb oldalának lineáris része (a V_1 és V_2 szerinti paricális deriváltjának az értéke a V_{1o} , illetve a V_{2o} helyen)

$$\begin{pmatrix} (\beta_{1a}(o) + \beta_{12}(o))a_1 & -\beta_{12}(o)a_2 \\ -\beta_{21}(o)a_1 & (\beta_{2a}(o) + \beta_{21}(o))a_2 \end{pmatrix}.$$

Könnyű meggyőződni arról, mint a 13.5.3. pontban, hogy ha a különböző β -k szorzata közül legalább az egyik nem nulla, akkor a fenti mátrix sajátértékei negatívak. Ebben az esetben az egyensúly (persze, ha létezik), aszimptotikusan stabil.

13.9.3. Entropikus testek esete

Most kivételesen entropikusság esetén is a hőmérsékletet használjuk változóként a belső energia helyett.

Megmutatjuk, hogy a (13.33) függvényből származó

$$(V_1, V_2) \mapsto \Lambda(V_1, V_2) := \mathcal{L}(V_1, T_a, V_2, T_a)$$

Ljapunov-függvény az aszimptotikus stabilitásra.

Első deriváltja, a változói szerint parciális deriváltak együttese,

$$D\Lambda(V_1, V_2) = \frac{1}{T_a} (\mathfrak{p}_1(V_1, T_a) - p_a, \mathfrak{p}_2(V_2, T_a) - p_a),$$

amely nulla az egyensúlyban, második deriváltja

$$D^2\Lambda = \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathfrak{p}_1}{\partial V_1} & 0 \\ 0 & \frac{\partial \mathfrak{p}_2}{\partial V_2} \end{pmatrix}$$

negatív definit; tehát Λ -nak szigorú maximuma van az egyensúlyban.

L -nek a dinamikai egyenlet menti deriváltja (a szokásos egyszerűsítő jelöléssel)

$$\begin{aligned} \dot{\mathcal{L}} &= \frac{1}{T_a} ((p_1 - p_a)(F_{1a} + F_{12}) + (p_2 - p_a)(F_{2a} + F_{21})) = \\ &= \frac{1}{T_a} ((p_1 - p_a)F_{1a} + (p_1 - p_2)F_{12} + (p_2 - p_a)F_{2a}), \end{aligned}$$

amelynek az egyensúly lokális egyértelműsége és a disszipációs egyenlőtlenség miatt szigorú minimuma van az egyensúlyban.

13.10. Kényszer nélküli folyamatok

Olyan rendszert vizsgálunk, amelyben a testek egymással és a környezettel is mind mechanikai, mind termikus kapcsolatban állnak; a testek állapotát jellemző négy mennyiség egymástól függetlenül változhat.

13.10.1. A dinamikai egyenlet és az egyensúly

A dinamikai egyenlet most a legáltalánosabb (13.28) alakú.

A dinamikai mennyiségek egyensúlyi tulajdonsága alapján $(E_{1o}, V_{1o}, E_{2o}, V_{2o})$ akkor és csak akkor egyensúly, ha

$$T_1(E_{1o}, V_{1o}) = T_2(E_{2o}, V_{2o}) = T_a, \quad \mathfrak{p}_1(E_{1o}, V_{1o}) = \mathfrak{p}_2(E_{2o}, V_{2o}) = P_a.$$

Világos, hogy csak akkor lehetséges egyensúly, ha (T_a, P_a) benne van (T_1, \mathfrak{p}_1) és (T_2, \mathfrak{p}_2) értékkészletében. A hőmérséklet-nyomás függvény injektív a fázisokon, ezért igaz, hogy a testek bármely fázisában az egyensúly (ha létezik) egyértelmű.

13.10.2. Entropikus testek esete

A (pszeudo)lineáris dinamikai mennyiségek csak jelentős egyéb megszorító feltételezés mellett (mint egy test esetén) adnak kezelhető, de akkor is túlságosan bonyolult vizsgálatokat. Marad annak a feltételezése, hogy a testek entropikusak.

Megmutatjuk, hogy (13.32) Ljapunov-függvény az aszimptotikus stabilitásra. Első deriváltja nyilvánvalóan nulla az egyensúlyban, második deriváltja pedig

$$D^2L(E_1, V_1, E_2, V_2) = \begin{pmatrix} D^2S_1(E_1, V_1) & 0 \\ 0 & D^2S_2(E_2, V_2) \end{pmatrix},$$

amely negatív definit. Következésképpen L-nek szigorú lokális maximuma van $(E_{1o}, V_{1o}, E_{2o}, V_{2o})$ -ban.

L-nek a dinamikai egyenlet szerinti deriváltját a szokásos egyszerűsítő jelölésekkel

$$\begin{aligned} \dot{L} &= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_a} \right) (A_{1a} + A_{12}) + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_a}{T_a} \right) (F_{1a} + F_{12}) + \\ &\quad \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_a} \right) (A_{2a} + A_{21}) + \left(\frac{p_2}{T_2} - \frac{p_a}{T_a} \right) (F_{2a} + F_{21}) \end{aligned}$$

formában foglalhatjuk össze. Az $A_{21} = -A_{12}$ és $F_{21} = -F_{12}$ kölcsönösségi tulajdonságok felhasználásával átrendezve azt kapjuk, hogy

$$\begin{aligned} \dot{L} &= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_a} \right) A_{1a} + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_a}{T_a} \right) F_{1a} + \\ &\quad \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_a} \right) A_{2a} + \left(\frac{p_2}{T_2} - \frac{p_a}{T_a} \right) F_{2a} + \\ &\quad \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) A_{12} + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) F_{12}. \end{aligned}$$

Ez a kifejezés, értelemszerűen az (E_1, V_1, E_2, V_2) függvényeként, az egyensúly lokális egyértelműsége és a disszipációs egyenlőtlenség következtében csak az egyensúlyban vesz fel nulla értéket, a környezetében mindenütt pozitív; tehát L-nek szigorú lokális minimuma van $(E_{1o}, V_{1o}, E_{2o}, V_{2o})$ -ban.

13.11. Összefoglaló megjegyzések

13.11.1. Az egyensúlyhoz tartás feltételei

Ugyanúgy, mint 12.12.1. pontban, most is hangsúlyozzuk, hogy az aszimptotikus stabilitást mindig a reguláris tartományokban levő egyensúlyokra bizonyítottuk, egyéb esetleges apró feltételeken túl (normális hőtágulás, a hővezetési együttható sehol sem nulla volta stb.) lényegében kétféle feltétel alapján, amelyek

- a **belső stabilitási kritériumok** (az anyagok tulajdonsága, amely a konstitúciós függvényekben jelenik meg),
- a **disszipációs egyenlőtlenség** (a kölcsönhatások jellemzője, amely a dinamikai mennyiségekben tükröződik).

A Ljapunov-függvényes módszer esetén

- a belső stabilitási kritériumokból a Ljapunov-függvény maximuma,
 - a disszipációs egyenlőtlenségből pedig a Ljapunov-függvény dinamikai rendszer szerinti deriváltjának minimuma következik,
- és ez a kettő együtt biztosítja az aszimptotikus stabilitást.

A belső stabilitási kritériumok magukban nem elegendők. Ezt azért érdemes hangsúlyozni, mert a szokásos termodinamikában dinamikai egyenlet nélkül olykor csupán a belső stabilitási kritériumokból vélik „levezetni” a stabilitást.

13.11.2. Az entrópia szerepe

Egy test esetén a kényszermentes folyamatokat leszámítva igen általános feltételek mellett nem-entropikus testekre is tudtuk bizonyítani az aszimptotikus stabilitást. Két test esetén viszont kevés kivétellel csak entropikus testekre; a kivételes esetekben róttuk ki a legtöbb kényszert. Úgy látszik, minél több a „szabadsági fok”, annál inkább csak az entropikus biztosság biztosítja az aszimptotikus stabilitást.

A tárgyalt esetek bármelyikében (a 13.8. pontbeli kivétellel, amelyet nem tudunk kezelni), ha a testek entropikusak, a testek és a környezet összentrópiája vehető Ljapunov-függvénynek az egyensúly aszimptotikus stabilitására.

Tehát:

Az összentrópia

- szigorúan maximális az egyensúlyban (stacionárius állapotban), ami a belső stabilitási kritériumok következménye,
- szigorúan monoton nő minden nem-egyensúlyi (nem-stacionárius) folyamatban, ami a disszipációs egyenlőtlenség következménye.

Ismét nagyon világosan látszik, hogy **az összentrópia egyensúlyi maximális volta és nemegyensúlyi növekedése egymástól függetlenek** (lásd az Előszó 3. pontját).

A disszipációs egyenlőtlenségben szereplő mennyiség az összentrópiának a dinamikai rendszer szerinti deriváltja (entropikus test esetén); ez az **entrópia-produkció**.

13.11.3. Szélsőérték-tulajdonságok

Hangsúlyozzuk, hogy mindig **az összentrópiának van maximuma egyensúlyban**. Mint a 12.12.3. pontban említettük, szokásos termodinamika-könyvekben egyes rendszerekre különféle függvények szélsőértékével azonosítják az egyensúlyt.

Érdeemes most rendszerezni az erre vonatkozó ismereteinket. Mit láttuk, az alapvető tény az, hogy

- a környezet és a testek összentrópiájának maximuma van az egyensúlyban.

Tudjuk továbbá, hogy

- a környezet és a testek összenergiája állandó.

Könnyen kapjuk, mint egy test esetén, hogy

- állandó hőmérséklet esetén a környezet és a testek össz-szabadenergiájának minimuma van az egyensúlyban,

- állandó nyomás esetén a környezet és a testek összentalpiája állandó.

Most azonban, ellentétben az egy test esetével, már értelmes csupán a két test együttes mennyiségeinek (entrópia, energia, szabadenergia, entalpia) a szélsőértékeit vizsgálni.

Eredményeink alapján világos (a szokásos szimbolikus jelöléseket alkalmazva), hogy

- a testek rögzített együttes térfogata (V_s) és együttes energiája (E_s) esetén a testek együttes entrópiájának maximuma van az egyensúlyban,

hiszen ekkor a 13.2. pontban szereplő (*) kifejezés az

$$S_1 + S_2 - \frac{E_s + P_a V_s}{T_a}$$

alakot ölti, amely egy additív állandótól eltekintve a testek együttes entrópiája;

– **a testek rögzített együttes térfogata (V_s) és együttes entrópiája (S_s) esetén a testek együttes energiájának minimuma van az egyensúlyban,** hiszen ekkor a 13.2. (*) kifejezés T_a -szorosa

$$T_a S_s - E_1 - E_2 - P_a V_s,$$

amely egy additív állandótól eltekintve a testek energiája összegének a negatívja;

– **állandó hőmérséklet (T_a) és rögzített együttes térfogat (V_s) esetén a két test együttes szabadenergiájának minimuma van az egyensúlyban,** hiszen ekkor a 13.2. pontbeli (*) kifejezés T_a -szorosa

$$T_a S_1 + T_a S_2 - E_1 - E_2 - P_a V_s,$$

amely egy additív állandótól eltekintve a testek szabadenergiája összegének a negatívja;

– **állandó nyomás (P_a) és rögzített együttes entrópia (S_s) esetén a két test együttes entalpiájának minimuma van az egyensúlyban,** hiszen ekkor a 13.2. pontbeli (*) kifejezés T_a -szorosa

$$T_a S_s - E_1 - E_2 - P_a (V_1 + V_2),$$

amely egy additív állandótól eltekintve a testek entalpiája összegének a negatívja.

Nagyon fontos, hogy állandó hőmérséklet esetén az együttes térfogat rögzítése, állandó nyomás esetén az együttes entrópia rögzítése el nem hagyható feltétel; ezt azért fontos hangsúlyozni, mert ezt sokszor nem mondják ki.

A termodinamika-könyvekben a fenti négy szélsőérték-tulajdonságot szokás megemlíteni. Ezek közül a második és a negyedik legfeljebb elméleti jelentőségű, hiszen az együttes entrópia állandó értéken való tartása gyakorlatilag megvalósíthatatlan. Ugyanakkor láttuk, hogy számos más érdekes eset lehetséges, amelyekről nem szólnak.

Nem érdemes a sok eset közül négyet kiragadni és azokra az egyensúlyt a testek különféle együttes mennyiségeinek szélsőérték-tulajdonságával megfogalmazni; inkább azt lássuk magunk előtt, hogy **az egyensúlyt a környezet és a testek összentrópiájának maximuma jellemzi** (bizonyos jól körülhatárolható feltételek mellett).

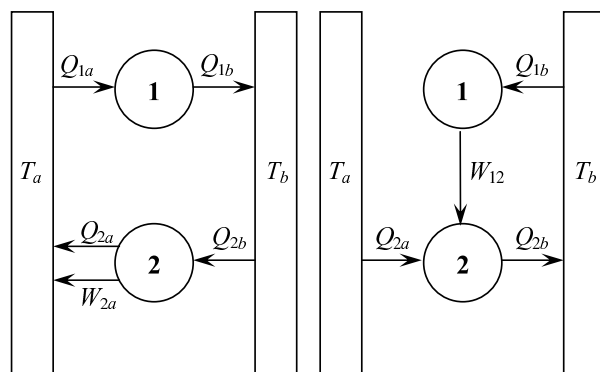
13.12. Ismét a második főtételről

Most szemügyre vesszünk egy szokásos „bizonyítást”, amellyel megmutatják, hogy egyenértékű a második főtétel Kelvin–Planck-féle megfogalmazása ²,

„Nincs olyan folyamat, amelynek egyetlen eredménye az, hogy hő teljes egészében munkává alakult,”

és Clausius-féle megfogalmazása,

²C. J. Adkins: *Equilibrium Thermodynamics*, Cambridge University Press, 1983, 3rd edition



13.1 Ábra

„Nincs olyan folyamat, amelynek egyetlen eredménye az, hogy hő jutott át egy hidegebb testről egy melegebbre”.

Íme a „bizonyítás”.

Vegyünk egy T_a hőmérsékletű és egy T_b hőmérsékletű hőtartályt (környezetet), legyen $T_a < T_b$! Vegyünk továbbá két testet, amelyek egymással mechanikai, a hőtartályokkal termikus és mechanikai kapcsolatban állhatnak! Ekkor

$$\dot{E}_1 = Q_{1a} + Q_{1b} + W_{1a} + W_{1b} + W_{12},$$

$$\dot{E}_2 = Q_{2a} + Q_{2b} + W_{2a} + W_{2b} + W_{21}.$$

A megfogalmazásokban az „egyetlen eredménye” azt jelenti, hogy a folyamat végén a testek állapota (tehát belső energiája és térfogata) ugyanaz, mint a folyamat elején. Minthogy a folyamat időtartamáról nincs szó, tekinthetünk akármilyen rövidet, ami azt jelenti, hogy $\dot{E}_1 = \dot{E}_2 = 0$ lehető (szokásosan a folyamatbeli teljes megváltozásokat vesszük, ami a folyamat intervallumára vett integráloknak felel meg; ekkor a bal oldalak nullák, a jobb oldalon pedig a mennyiségek integráljai szerepelnek; ez lényegtelen különbség, csak egyszerűbb a dolgunk, ha nem kell új jeleket bevezetni az integrált mennyiségekre).

Tegyük fel, hogy a Clausius-féle megfogalmazás nem igaz! Ekkor van olyan test („gép”), legyen az 1-es, amelyre $W_{1a} = W_{1b} = W_{12} = 0$ és

$$0 = Q_{1a} + Q_{1b}, \quad \text{és} \quad Q_{1b} < 0.$$

Legyen a 2-es test független az 1-estől, azaz $W_{12} = W_{21} = 0$, továbbá teljesüljön rá, hogy $W_{2b} = 0$, és

$$0 = Q_{2a} + Q_{2b} + W_{2a}, \quad \text{és} \quad Q_{2b} = -Q_{1b} > 0, \quad Q_{2a} < 0, \quad W_{2a} < 0$$

(lásd a 13.1 ábrát). Összeadva ezt a két egyenlőséget azt kapjuk, hogy

$$0 = (Q_{1a} + Q_{2a}) + W_{2a}.$$

A két testet egy rendszernek tekintve látjuk, nem történik más, minthogy a T_a hőtartályból hőt vesznek fel, és azzal egyenértékű munkát végeznek, azaz nem igaz a Kelvin–Planck-féle megfogalmazás.

Tegyük most fel, hogy a Kelvin–Planck-féle megfogalmazás nem igaz! Ekkor van olyan test („gép”), legyen az 1-es, amelyre $Q_{1a} = 0$, $W_{1a} = W_{1b} = 0$, és

$$0 = Q_{1b} + W_{12}, \quad \text{és} \quad Q_{1b} > 0.$$

Legyen a 2-es test úgy kapcsolva az 1-eshez, hogy $W_{12} = -W_{21}$, továbbá legyen $W_{2a} = W_{2b} = 0$, és

$$0 = Q_{2a} + Q_{2b} - W_{12}, \quad \text{és} \quad Q_{2a} > 0$$

(lásd a 13.1 ábrát). Összeadva ezt a két egyenlőséget azt kapjuk, hogy

$$0 = Q_{2a} + (Q_{1b} + Q_{2b}) \quad \text{és} \quad Q_{2a} > 0.$$

Ha tehát a két testet egy rendszernek tekintjük, akkor semmi más nem történik, mint hogy a testek Q_{2a} hőt felvesznek a T_a hőtartályból, és ugyanannyit le is adnak a T_b hőtartálynak: hő áramlik a hidegebből a melegebbre, azaz nem igaz a Clausius-féle megfogalmazás. Ezzel a „bizonyítás” véget is ért.

Azért tettük idézőjelbe a bizonyítás szót, mert hiba van benne, hiszen az 12.14. pontban láttuk, a két megfogalmazás lényegében független. Nem azonnal látszik azonban, hogy hol a hiba. De már az gyanút kelthet, hogy a Kelvin–Planck-féle megfogalmazás nem utal hőmérsékletre, amely viszont alapvető a Clausius-féle megfogalmazásban.

Nézzük a „bizonyítás” első részét ugyanazokkal a hőátadásokkal és munkavégzéssel, csak legyen $T_a > T_b$! Ekkor az 1-es test folyamata nem mond ellent a Clausius-féle megfogalmazásnak, hiszen magasabb hőmérsékletű testről áramlik a hő az alacsonyabb hőmérsékletűre. A végkövetkeztetés viszont a hőfelvételre és munkavégzésre ugyanaz, mint az előbb; tehát a Kelvin–Planck-féle megfogalmazás tagadása kijött a Clausius-félének tagadása nélkül is.

Akit nem hagy nyugton ez a bizonyítási balszerencse, elkezdheti végigbongészni a formulákat, és örömmel fedezi fel, hogy $T_a > T_b$ esetén „baj van” azzal, amit mondtunk: ha $Q_{2a} < 0$ és $Q_{2b} > 0$, akkor a gép úgy végez munkát, hogy közben a hidegebb tartályból vesz fel hőt, és a melegebbnek ad le, ilyen pedig nincs! Nincs? Honnan tudjuk, hogy nincs? Sehonnan. Vagyis ez tapasztalati tény, de a szokásos elméletben sehol sincs megfogalmazva. A szokásos egyenértékűségi „bizonyításoknál” hallgatólagosan felhasználják azt, ami legalább olyan erős, mint akármelyik megfogalmazás:

„Van olyan gép, amely úgy végez munkát, hogy melegebb testről vesz fel és hidegebb testnek ad le hőt, viszont nincs olyan gép, amely úgy végez munkát, hogy hidegebb testről vesz fel és melegebb testnek ad le hőt.”

Nézzük most a „bizonyítás” második részét úgy, hogy maradjon $T_a < T_b$, viszont a szereplő hőátadások és munkavégzés mellett az 1-es test adjon le Q_{1a} hőt a T_a hőmérsékletű tartálynak. Ekkor az 1-es test folyamata nem mond ellent a Kelvin–Planck-féle megfogalmazásnak (sőt még az előbb említett tapasztalati ténynek sem). A két test együttesére pedig

$$0 = (Q_{1a} + Q_{2a}) + (Q_{1b} + Q_{2b}),$$

és semmi sem zárja ki, hogy $Q_{1a} + Q_{2a} > 0$ legyen, vagyis hő áramlik a hidegebből a melegebbre; tehát a Clausius-féle megfogalmazás tagadása kijött a Kelvin–Planck-félének a tagadása nélkül is.

Aki nem nyugszik bele ebbe, megkérdezheti: valóban semmi sem zárja ki a $Q_{1a} + Q_{2a} > 0$ lehetőséget? A válaszhoz segítségül hívhatjuk a Carnot-féle körfolyamatot (amely persze független mindenféle második főtételtől): (12.26) szerint ideális esetben $Q_{1a} = -\frac{T_a}{T_b} Q_{1b}$ és $Q_{2b} = -\frac{T_b}{T_a} Q_{2a}$; Q_{1b} -re és Q_{2a} -ra nincs további megszorítás, tehát $-\frac{T_a}{T_b} Q_{1b} + Q_{2a} > 0$ lehetséges.

13.13. Feladatok

1. Miért nem tudjuk az entropikusság feltételezése nélkül bebizonyítani, hogy rögzített együttes térfogat és együttes hőszigetelés esetén az egyensúly lokálisan egyértelmű?
2. Miért nem jó $(E_1, E_2) \mapsto -(\mathbb{T}_1(E_1, V_{1o}) - T_a)^2 - (\mathbb{T}_2(E_2, V_{2o}) - T_a)^2$ Ljapunov-függvénynek rögzített egyedi térfogatok esetén?
3. Mutassuk meg, hogy izotermikus folyamatok esetén nincs egyensúly, ha a testek hőmérséklete nem egyenlő a környezet hőmérsékletével, és a testek nincsenek hőszigetelve a környezettől!
4. Tárgyaljunk néhányat a 13.4. alfejezetben felsorolt rendszerek közül!
5. Vizsgáljuk meg azt a rendszert, amelyben a testek és a környezet között hőszigetelés van, és a testek hőmérséklete állandó! Hogy lehet ilyen rendszert megvalósítani?
5. Tegyük fel, hogy mindkét test térfogata rögzítve van, és a 13.5.2. pont feltételei teljesülnek! Legyen mindkét testben egy-egy állandó hőforrás, Q_{1s} és Q_{2s} !

Mutassuk meg, hogy létezik (nemegyensúlyi) stacionárius állapot, amelyet

$$T_{1o} = T_a + \frac{(\lambda + \lambda_2)Q_{1s} + \lambda Q_{2s}}{\lambda\lambda_1 + \lambda\lambda_2 + \lambda_1\lambda_2},$$

$$T_{2o} = T_a + \frac{(\lambda + \lambda_1)Q_{2s} + \lambda Q_{1s}}{\lambda\lambda_1 + \lambda\lambda_2 + \lambda_1\lambda_2}$$

határoz meg!

Adjuk meg a dinamikai egyenlet megoldását analitikus alakban a 13.5.2. pontban is használt egyszerű feltételek mellett!

IV. NÉHÁNY EGYSZERŰ RENDSZER RÉSZECSKECSERÉVEL

14. Diffúziós folyamatok és fázisátalakulások

Ebben a részben adott környezetből és vele azonos anyagú testekből álló speciális rendszereket vizsgálunk, amelyekben a testek között, valamint a testek és a környezet között mechanikai, termikus és anyagi kölcsönhatás lehetséges; ez utóbbi diffúzió, ha a testek fázisa megegyezik, és fázisátalakulás, ha a fázisok különbözők.

Ha különböző anyagú testek között jön létre részecskecsere, akkor összetett (keverék) anyagú testek keletkeznek; gondoljunk például arra, hogy só oldódik vízben: az eredmény só vizes oldata. Minthogy ebben a könyvben nem tárgyalunk összetett anyagokat, csak olyan rendszereket vizsgálunk, amelyekben minden test és a környezet anyaga is ugyanaz.

A diffúzióra tipikus példa az, amikor egy felfújott gumilabdából levegő-molekulák furakodnak át a gumiköpenyen, és így puhul meg a labda. Diffúzióknak foghatjuk fel azt a jelenséget is, amikor a rosszul záródó ablak résein a szoba levegője ki-, a külső levegő pedig beszivárog. Mindkét esetben az a fontos, hogy a tömegcsere folyamatában a testeket homogéneknek tekinthessük; általában nem ilyen a helyzet például, ha nem résen szivárog, hanem nyitott ablakon keresztül áramlik a levegő.

A 12. és 13. fejezet vizsgálatai jól mutatják, hogy minél nagyobb a rendszerek szabadsági foka (minél több független változó írja le a rendszert), annál erősebb feltételek mellett tudjuk csak bizonyítani egyensúlyhoz tartást (aszimptotikus stabilitást).

Azonkívül, hogy most még több a változó (a részecskeszám is változik), lényeges különbség az előzőekhez képest, hogy többnyire az egyensúly nem egyértelmű lokálisan sem, ezért egy egyensúly aszimptotikus stabilitása helyett az egyensúlyok halmazának együttes aszimptotikus stabilitása a kérdés. Ez bonyolítja a matematikai vizsgálatokat; például Ljapunov módszere nem használható minden további nélkül. Korábban láttuk, hogy entropikus testek esetén az összentrópia mint Ljapunov-függvény mindig biztosította az egyensúlyhoz tartást. Az összentrópia most is alkalmazható volna, de matematikailag másképpen és sokkal nehezebben; olyan ismereteket követelne meg, amelyek meghaladják e könyv kereteit.

Csak a linearizálás módszerét alkalmazzuk a Függelék 8.3.4 tételre hivatkozva. Ezért kevés és egyszerű rendszert tárgyalunk, valamint pszeudolineáris dinamikai mennyiségekre korlátozódunk.

15. Diffúzió egy test és adott környezet között

15.1. Általános formulák

Adott környezetből és vele azonos anyagú egyetlen testből álló rendszer olyan folyamatait vizsgáljuk, amelyek a test és a környezet azonos fázisában futnak, a test a környezettel a korábbiakban vizsgált mechanikai és termikus kapcsolaton kívül anyagi kapcsolatban is áll, azaz a test és a környezet között tömegcsere (diffúzió) lép fel.

A környezetet most is az állandó T_a hőmérsékletével és p_a nyomásával jellemezzük.

A dinamikai mennyiségeket pszeudolineárisnak vesszük, és csak a nem-nulla részecskeszámú állapotokat tekintjük.

15.2. Állandó hőmérséklet

Gondoljunk arra, hogy egy felfújt gumilabda vagy kerékpártömlő „ereszt”, levegő szívárog ki belőle. Úgy vehetjük, hogy e folyamat során a test hőmérséklete állandó, megegyezik a külső hőmérséklettel. A gumiburok persze nyomást gyakorol a bent levő levegőre, tekintsünk most el ettől. Még jobb, ha egy szokásos szemléltető példát tekintünk: egy henger egyik vége le van zárva, a másik oldalon egy dugattyú mozoghat súrlódásmentesen, és a hengeren vagy a dugattyún egy vagy több picinyke lyuk van.

15.2.1. A dinamikai egyenlet és az egyensúlyok

A hőmérséklet állandósága miatt a térfogat és a részecskeszám változása már jellemzi a folyamatokat, tehát a dinamikai egyenlet (pszeudolineáris mennyiségekkel)

$$\begin{aligned}\dot{V} &= \beta_F(p - p_a) - \vartheta_F(\mu - \mu_a), \\ \dot{N} &= \beta_G(p - p_a) - \vartheta_G(\mu - \mu_a),\end{aligned}$$

ahol a szokásos egyszerűsítő jelöléseket használtuk: $p := \mathfrak{p}(V/N, T_a)$, stb.

(V_o, N_o) akkor és csak akkor egyensúly, ha

$$\mathfrak{p}(V_o/N_o, T_a) = p_a,$$

hiszen egy fázisban a hőmérséklet és nyomás már egyértelműen meghatározza a kémiai potenciált is. Ez az egyenlet egyértelműen megadja a $v_o := V_o/N_o$ hányadost, vagyis az egyensúlyi fajlagos térfogatot, de teljes térfogatot és a részecskeszámot nem. Látható, hogy a részecskeszám tetszőleges nem-negatív szám lehet, tehát az egyensúlyok összessége egy „félegyenes”:

$$\{N_o v_o, N_o \mid N_o \geq 0\}.$$

15.2.2. Az egyensúlyhoz tartás

Emlékezzünk a

$$\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial V} = \frac{1}{N} \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial v},$$

$$\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial N} = -\frac{v}{N} \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial v}$$

összefüggésekre, és ugyanilyenekre \mathbf{p} helyett $\boldsymbol{\mu}$ -re.

Tegyük fel, hogy, a test entropikus; ekkor

$$\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial v} = v \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial v}$$

is fennáll.

Ezek alapján a dinamikai egyenlet jobb oldalának lineáris része egy v_o és N_o értékkel jellemzett egyensúlyban, a

$$\rho_a := -\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial v}(v_o, T_a),$$

$$\alpha_o := \beta_F(v_o, T_a, N_o) - v_o \vartheta_F(v_o, T_a, N_o),$$

$$\zeta_o := -\beta_G(v_o, T_a, N_o) + v_o \vartheta_G(v_o, T_a, N_o)$$

jelölésekkel

$$\frac{\rho_a}{N_o} \begin{pmatrix} -\alpha_o & v_o \alpha_o \\ \zeta_o & -v_o \zeta_o \end{pmatrix}. \quad (15.1)$$

A dinamikai egyenlet jobb oldalának lineáris része az itt szereplő mátrix pozitív többszöröse, ezért elég e mátrix sajátértékeit vizsgálnunk.

A mátrix sajátértékei 0 és $-(\alpha_o + v_o \zeta_o)$.

Ha nincs keresztteffektus – nincs térfogatváltozás a kémiai potenciálok különbözősége miatt, és nincs részecskeszám változása a nyomáskülönbség miatt –, azaz $\vartheta_F = 0$ és $\beta_G = 0$, akkor a disszipációs egyenlőtlenségből $\beta_F \geq 0$ és $\vartheta_G \geq 0$. Általában feltehetjük, hogy a keresztteffektusok „kicsik”, azaz $\alpha_o \geq 0$ és $\zeta_o \geq 0$. Ha még az is igaz, hogy $\alpha_o + v_o \zeta_o > 0$, akkor a mátrix nemnulla sajátértéke negatív.

Míntehogy ekkor két különböző sajátérték van, a sajátértékek – főként a nulla sajátérték – algebrai és geometriai multiplicitása megegyezik.

A nulla sajátértékhez tartozó sajátvektor $(v_o, 1)$, tehát a sajátaltér – a mátrix magja – ennek tetszőleges számszorosaiból áll, ezért tartalmazza az egyensúlyok halmazát.

Eredményünk alapján – az adott feltételek mellett – az egyensúlyok halmaza együttesen aszimptotikusan stabil.

15.3. Feladatok

1. Tárgyaljuk azt a diffúziós rendszert, amelyben a test térfogata állandó, illetve azt, amelyben a test nyomása állandó!
2. Tegyük fel, hogy a testben állandó anyagforrás működik! Mit tudunk mondani a stacionárius állapotról? Vizsgáljuk meg külön a rögzített térfogat esetét!

16. Diffúzió két test között adott környezetben

16.1. Általános formulák

Adott környezetből és vele azonos anyagú két testből álló rendszer olyan folyamatait vizsgáljuk (az egyszerűség kedvéért), amelyekben csak a testek között lehetséges részecskecsere (a testek és a környezet között nem), és a testek fázisa megegyezik.

Szemléltető példánk a korábbi dugattyúkkal ellátott henger és a hengerrészekben levő azonos anyagú gáz, de most a két térrészt elválasztó dugattyún gázz részecskék áthatolhatnak, például apró lyukakon keresztül.

A környezetet most is az állandó T_a hőmérsékletével és p_a nyomásával jellemezzük.

A dinamikai mennyiségeket pszeudolineárisnak vesszük.

A testek állapotjellemezésére az $(E_1, V_1, N_1, E_2, V_2, N_2)$ vagy $(V_1, T_1, N_1, V_2, T_2, N_2)$ mennyiségeket használjuk. Fontos, hogy a két test anyaga azonos, tehát azonos konstitúciós függvények szerepelnek mindkét testre vonatkozóan, tehát $\mathsf{T}(E_1, V_1, N_1) = \mathsf{T}(E_1/N_1, V_1/N_1)$ és $\mathsf{T}(E_2, V_2, N_2) = \mathsf{T}(E_2/N_2, V_2/N_2)$, stb. fog megjelenni. Most is csak a nem-nulla részecskeszámú állapotokat tekintjük.

Mínt hogy a testek és a környezet között nem lép fel diffúzió, a két test összrészecskeszáma állandó,

$$N_1 + N_2 =: N_s = \text{const.}$$

16.2. Állandó hőmérséklet és rögzített együttes térfogat

A szemléltető példánkban a környezet felé a dugattyúk rögzítve vannak, és a hőátadás „végtelen gyors”.

A testek hőmérséklete tehát a környezet T_a hőmérsékletével megegyezik, továbbá

$$V_1 + V_2 =: V_s = \text{const.}$$

16.2.1. A dinamikai egyenlet és az egyensúlyok

A folyamatokat két mennyiség, mondjuk az első test térfogata és részecskeszáma már jellemzi, tehát a dinamikai egyenlet (pszeudolineáris mennyiségekkel)

$$\begin{aligned} \dot{V}_1 &= \beta_F(p_1 - p_2) - \vartheta_F(\mu_1 - \mu_2), \\ \dot{N}_1 &= \beta_G(p_1 - p_2) - \vartheta_G(\mu_1 - \mu_2), \end{aligned}$$

ahol a szokásos egyszerűsítő jelöléseket használtuk: $p_1 := \mathfrak{p}(V_1/N_1, T_a)$, $p_2 := \mathfrak{p}((V_s - V_1)/(N_s - N_1), T_a)$, stb.

(V_{1o}, N_{1o}) akkor és csak akkor egyensúly, ha

$$\mathfrak{p}(V_{1o}/N_{1o}, T_a) = \mathfrak{p}((V_s - V_{1o})/(N_s - N_{1o}), T_a),$$

hiszen egy fázisban a hőmérséklet és nyomás már egyértelműen meghatározza a kémiai potenciált is.

Mint ahogy egy fázisban $v \mapsto \mathbf{p}(v, T_a)$ injektív, ez azt jelenti, hogy

$$\frac{V_{1o}}{N_{1o}} = \frac{V_s - V_{1o}}{N_s - N_{1o}} =: v_o.$$

Az első egyenlőség egyszerű átalakításával azt kapjuk, hogy

$$v_o = \frac{V_s}{N_s},$$

vagyis a testek közös egyensúlyi fajlagos térfogata egyértelműen meg van határozva. Viszont az első test részecskeszáma tetszőleges lehet, tehát az egyensúlyok összessége egy „szakasz”:

$$\{N_{1o}v_o, N_{1o}\} \mid 0 < N_{1o} < N_s\}.$$

16.2.2. Az egyensúlyhoz tartás

Meglehetősen pongyola, de rövid jelöléssel $\frac{\partial p_2}{\partial V_1} = -\frac{\partial p_1}{\partial V_1}$ stb., tehát felhasználva a 15.2.2. pontban idézett összefüggéseket azt kapjuk, hogy a dinamikai egyenlet jobb oldalának lineáris része egy v_o és N_{1o} értékkel jellemzett egyensúlyban, a

$$\rho_a := -\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial v}(v_o, T_a),$$

$$\alpha_o := \beta_F(v_o, T_a, N_{1o}) - v_o \vartheta_F(v_o, T_a, N_{1o}),$$

$$\zeta_o := -\beta_G(v_o, T_a, N_{1o}) + v_o \vartheta_G(v_o, T_a, N_{1o})$$

jelölésekkel a 15.1 mennyiség kétszerese.

Következésképpen mindent elismételhetünk, amit ott mondtunk.

16.3. Rögzített egyedi térfogatok és együttes hőszigetelés

A szemléltető példánkban minden dugattyú rögzítve van, és a környezet felé a henger és a dugattyúk hőszigetelve; más szóval a két test teljesen el van zárva a környezettől, a környezet nem hat a testekre.

Tehát

$$V_1 = V_{1o} = \text{const}, \quad V_2 = V_{2o} = \text{const},$$

továbbá a hőszigetelés miatt a testek belső energiájának az összege állandó,

$$E_1 + E_2 =: E_s = \text{const}.$$

16.3.1. A dinamikai egyenlet és az egyensúlyok

A folyamatokat két mennyiség, mondjuk az első test belső energiája és részecskeszáma már jellemzi, tehát a dinamikai egyenlet (pszeudolineáris mennyiségekkel)

$$\begin{aligned} \dot{E}_1 &= -\lambda_A(T_1 - T_2) + \beta_A(p_1 - p_2) - \vartheta_A(\mu_1 - \mu_2), \\ \dot{N}_1 &= -\lambda_G(T_1 - T_2) + \beta_G(p_1 - p_2) - \vartheta_G(\mu_1 - \mu_2), \end{aligned}$$

ahol a szokásos egyszerűsítő jelöléseket használtuk: $T_1 := T(E_1/N_1, V_{1o}/N_1)$, $T_2 := T((E_s - E_1)/(N_s - N_1), V_{2o}/(N_s - N_1))$, stb.

(E_{1o}, N_{1o}) akkor és csak akkor egyensúly, ha

$$T(E_{1o}/N_{1o}, V_{1o}/N_{1o}) = T((E_s - E_{1o})/(N_s - N_{1o}), V_{2o}/(N_s - N_{1o}))$$

és

$$p(E_{1o}/N_{1o}, V_{1o}/N_{1o}) = p((E_s - E_{1o})/(N_s - N_{1o}), V_{2o}/(N_s - N_{1o})),$$

hiszen egy fázisban a hőmérséklet és nyomás már egyértelműen meghatározza a kémiai potenciált is.

Mínt hogy egy fázisban a hőmérséklet és a nyomás egyértelműen jellemzi az állapotot, ez azt jelenti, hogy

$$\frac{E_{1o}}{N_{1o}} = \frac{E_s - E_{1o}}{N_s - N_{1o}} =: e_o = \frac{E_s}{N_s},$$

$$\frac{V_{1o}}{N_{1o}} = \frac{V_s - V_{1o}}{N_s - N_{1o}} =: v_o = \frac{V_{1o} + V_{2o}}{N_s},$$

vagyis a testek közös egyensúlyi fajlagos belső energiája és térfogata egyértelműen meg van határozva. Viszont az első test részecskeszámát tetszőleges lehet, tehát az egyensúlyok összessége egy „szakasz”:

$$\{N_{1o}e_o, N_{1o}v_o \mid 0 < N_{1o} < N_s\}.$$

16.3.2. Az egyensúlyhoz tartás

Ez egy egyszerű rendszer, hiszen csak két változóval kell foglalkoznunk az általánosan lehetséges öt helyett. Mégis a szóban forgó dinamikai egyenlet jobb oldalának lineáris részét öles kifejezés adja meg. Még akkor is, ha a lehetséges keresztteffektusokat nullának vesszük, azaz $\beta_A = 0$, $\lambda_G = 0$ és $\beta_G = 0$. Ezért nem is írjuk le (de az olvasó veheti magának a fáradságot). Az együthetőkra az előbbiekhöz hasonló ésszerű feltevések mellett bebizonyítható, hogy az egyensúlyok halmaza együttesen aszimptotikusan stabil.

Azért érdekes ez a rendszer, mert kapcsolatos egy, a következőkben ismertetett híres kísérlettel.

16.3.3. Gay-Lussac kísérlete

A most tárgyalt rendszerrel végzett kísérletet Gay-Lussac. Egy merev falú, hőszigetelt edényt ketté osztott egy szintén merev fallal, amelyen elzárható kis csap volt. Zárt csap mellett az egyik részből kiszívatta a levegőt, majd megnyitotta a csapot. A levegő a teli részből átszivárgott az üresbe is. Gay-Lussac a levegő hőmérsékletét a folyamat elején és végén ugyanannak találta. Ebből azt állapította meg, hogy a levegő belső energiája nem függ a térfogatától.

Könnyen átláthatjuk érvelését, ha fordítva okoskodunk: hogyan függ a hőmérséklet a térfogattól. Legyen V_{1o} a teli edény térfogata, V_{2o} az üresé. A levegő belső energiája nem változott az átszivárgás alatt, hiszen a két edény együttesen teljes mértékben el volt szigetelve a környezetétől. Tehát a gáz hőmérséklete folyamat kezdetén $T(E, V_{1o}, N)$, a végén $T(E, V_{1o} + V_{2o}, N)$. Ha ez a kettő egyenlő,

akkor a hőmérséklet nem függ a térfogattól (az adott energiaérték mellett). Ma már tudjuk, hogy ez az eredmény csak jó közelítés elég nagy fajlagos térfogat mellett, de ez minden gázra igaz; ezért is fogadjuk el, hogy az ideális gáz belső energiája nem függ a térfogattól.

Gay-Lussac kísérletét szokták felhozni tipikus példaként „nem reverzibilis” folyamatra. Ugyanis a termodinamika szokásos formalizmusával az első főtételt

$$dE = \delta Q + \delta W$$

alakban írják, ahol δQ az „elemi hőátadás”, δW az „elemi munkavégzés”. Ugyanakkor az entropikusságból azt származtatják, hogy

$$dE = TdS - pdV \quad (16.2)$$

(hallgatólagosan feltéve, hogy a részecskeszám állandó). A reverzibilis folyamatot éppen azzal jellemzik, hogy $\delta Q = TdS$ és $\delta W = -pdV$.

Gay-Lussac kísérletében a gáz energiája állandó, hőt nem vesz fel, munkát nem végez (a két edény együtt hőszigetelt és merev falú), tehát $dE = 0$, $\delta Q = 0$ és $\delta W = 0$, azonban $dV \neq 0$, hiszen a gáz tágul, és így $dS \neq 0$ szintén, tehát a folyamat „nem reverzibilis”.

Ez azonban téves érvelés, mert a (16.2) formula csak homogén testre érvényes (amikor is mind a T hőmérséklet, mind a p nyomás ugyanaz az érték a test minden pontjában), és ha a két edényben levő gázt egy testnek tekintjük, akkor a test nem homogén.

Akkor járunk el helyesen, ha a kísérletet két homogén testre vonatkoztatjuk. Ekkor a szokásos összefüggések a következő formában érvényesek:

$$dE_1 = T_1 dS_1 - p_1 dV_1 + \mu_1 dN_1, \quad dE_2 = T_2 dS_2 - p_2 dV_2 + \mu_2 dN_2$$

és

$$dE_1 = \delta Q_1 + \delta W_1 + \delta L_1, \quad dE_2 = \delta Q_2 + \delta W_2 + \delta L_2.$$

Továbbá

$$dE_1 + dE_2 = 0, \quad dV_1 = 0, \quad dV_2 = 0, \quad dN_1 + dN_2 = 0,$$

amiből $\delta W_1 = 0$, $\delta W_2 = 0$ és

$$0 = (\delta Q_1 + \delta Q_2) + (\delta L_1 + \delta L_2).$$

Mínthogy a folyamat során a két test kémiai potenciálja nem egyenlő (épp emiatt történik diffúzió), $\delta L_1 \neq -\delta L_2$, amiből következik, hogy $\delta Q_1 + \delta Q_2 \neq 0$, vagyis téves a szokásos érvelésben szereplő $\delta Q = 0$ a hőszigetelés kifejezésére.

16.4. Feladatok

Tárgyaljuk a következő diffúziós kéttest-rendszereket, amelyekben a a környezet felé nincs részecskeszere:

- a testek hőmérséklete állandó (izoterm folyamatok),
- a testek nyomása állandó (izobár folyamatok).

17. Elsőrendű fázisátalakulások

17.1. Általános formulák

Elsőrendű fázisátalakulásokban (halmazállapot-változásokban) a testek részecskeszáma dinamikai mennyiség, amely változik az időben. Ezért az ilyen folyamatok a diffúziókkal mutatnak rokonságot.

Azonos anyagú két testből és (lényegtelen anyagú) környezetből álló speciális rendszerek olyan folyamatait vizsgáljuk, amelyekben az egyes testek folyamatai egymással elsőrendű kapcsolatban álló fázisokban futnak, a testek között részecskeátadás lehetséges (fázisátalakulás történhet), viszont a testek és a környezet között nem lehetséges.

A környezetet most is az állandó T_a hőmérsékletével és p_a nyomásával jellemezzük.

Eleve feltesszük, hogy a két test két különböző fázisban van, ezért most a jobb szemléltethetőség kedvéért a testeket az 1 és 2 index helyett az f (folyadék) és g (gáz) indexszel különböztetjük meg.

Az adott feltétel szerint a két test összrészecskeszáma állandó,

$$N_g + N_f =: N_s = \text{const.}$$

17.2. Izobár fázisátalakulás adott környezetben

Gondoljunk arra, hogy szobahőmérsékletű vödör vízbe egy jégdarabot dobunk! A jég olvad, a víz hűl. Feltehetjük, hogy mind a víz, mind a jég nyomása az egész folyamat alatt megegyezik a levegő nyomásával. Az iménti folyadék-gáz jelöléseinkkel jobb összhangban van, de nem hétköznapi folyamat: egy képlékeny falú edényben levő forró vízgőz mellé beöntünk egy adag hideg vizet.

A testek együttes részecskeszámának állandósága mellett tehát,

$$p(v_g, T_g) = p(v_f, T_f) = p_a,$$

ami azt jelenti, hogy három független változó van. Célszerű a hőmérsékleteket és az egyik test részecskeszámát választjuk független változóknak.

17.2.1. A dinamikai egyenlet és az egyensúlyok

A mondottak szerint értelemszerű, elnagyolt jelöléssel bármely testre $\dot{E} = \dot{N}\epsilon + N\mathbf{c}_p\dot{T}$ áll fenn; pszeudolineáris dinamikai mennyiségek esetén tehát a hőmérsékletváltozást a szokásos termodinamikai erők bizonyos kombinációi határozzák meg, vagyis a dinamikai egyenlet

$$\dot{T}_g = -\alpha_{gf}(T_g - T_f) - \alpha_{ga}(T_g - T_a) - \gamma_{gf}(\mu_g - \mu_f), \quad (17.3)$$

$$\dot{T}_f = -\alpha_{fg}(T_f - T_g) - \alpha_{fa}(T_f - T_a) - \gamma_{fg}(\mu_f - \mu_g), \quad (17.4)$$

$$\dot{N}_g = -\xi_{gf}(T_g - T_f) - \xi_{ga}(T_g - T_a) - \zeta_{gf}(\mu_g - \mu_f), \quad (17.5)$$

alakú lesz, ahol $\mu_g := \mu_g(T_g, p_a)$, $\mu_f := \mu_f(T_f, p_a)$, és most természetesen az együtthatók a (T_g, T_f, N_g) függvényei, és eleve úgy írtuk az előjeleket, hogy nemnegatív mennyiségek.

A testek nem nulla részecskeszámú egyensúlyában a hőmérsékletük értékének, a nyomásuk értékének és a kémiai potenciáljuk értékének meg kell egyezniük. Csak olyan folyamatokat tekintve, amelyek a nulladrendű fáziskapcsolatot elkerülik, ez azt jelenti, hogy a testek egyensúlyi értékei elsőrendű kapcsolatban állnak egymással. Mindezeket összefoglalva (szokásosan o -val utalva az egyensúlyra):

$$\begin{aligned} & (T_{go}, T_{fo}, N_{go}) \text{ akkor és csak akkor egyensúly, ha} \\ & T_{go} = T_{fo} = T_a, \quad \mu_g(T_a, p_a) = \mu_f(T_a, p_a), \end{aligned}$$

A részecskeszámra semmi kikötés nincs, tehát a nemnulla részecskeszámú egyensúlyok összessége

$$\{(T_a, T_a, N_{go} \mid 0 < N_{go} < N_s\}.$$

17.2.2. Az egyensúlyhoz tartás

Entropikus anyagra egyensúlyban a dinamikai egyenlet jobb oldalának lineáris része (6.11) szerint

$$\begin{pmatrix} -\alpha_{gf}(o) - \alpha_{ga}(o) + \gamma_{gf}(o)\mathbf{s}_g(o) & \alpha_{gf}(o) - \gamma_{gf}(o)\mathbf{s}_f(o) & 0 \\ \alpha_{fg}(o) - \beta_{fg}(o)\mathbf{s}_g(o) & -\alpha_{fg}(o) - \alpha_{fa}(o) + \gamma_{fg}(o)\mathbf{s}_f(o) & 0 \\ -\xi_{gf}(o) - \xi_{ga}(o) + \zeta_{ga}(o)\mathbf{s}_g(o) & \xi_{gf}(o) - \zeta_{ga}(o)\mathbf{s}_f(o) & 0 \end{pmatrix},$$

ahol az o jel az egyensúlyi értékre utal; például $\alpha_{gf}(o) := \alpha_{gf}(T_a, T_a, N_{go})$ és $\mathbf{s}_g(o) := \mathbf{s}_g(T_a, p_a)$. Ennek sajátértékei 0, és két másik, különböző sajátérték. Ha keresztteffektusok „kicsik”, azaz eltűnnek az egyensúlyban, $\gamma_{gf}(o) = \gamma_{fg}(o) = 0$, akkor a nemnulla a sajátértékeket meghatározó karakterisztikus polinom

$$\begin{aligned} x \mapsto x^2 + (\alpha_{gf}(o) + \alpha_{ga}(o) + \alpha_{fg}(o) + \alpha_{fa}(o))x + \\ + \alpha_{fg}(o)\alpha_{ga}(o) + \alpha_{gf}(o)\alpha_{fa}(o) + \alpha_{fa}(o)\alpha_{ga}(o). \end{aligned}$$

Mínt hogy három különböző sajátérték van, a sajátértékek – főként a nulla sajátérték – algebrai és geometriai multiplicitása megegyezik.

A nulla sajátáltérhez tartozó sajátvektor $(0, 0, 1)$, tehát a sajátáltér – a mátrix magja – ennek tetszőleges számszorosaiból áll. Az egyensúlyok összessége benne van ennek az áltérnek az eltoltjában.

Eredményünk alapján – az adott feltételek mellett – az egyensúlyok halmaza együttesen aszimptotikusan stabil.

17.3. Izoterm fázisátalakulás adott környezetben

Ilyen folyamatokkal a cseppfolyósítás folyamatát modellelhetjük. Adott „hideg” környezetben a gázt összenyomjuk úgy, hogy a gáz és a környezet között „végtelen gyors” a hőátadás.

A testek együttes részecskeszámának állandósága mellett tehát mindkét test hőmérséklete állandó, ami azt jelenti, hogy három független változó van: a térfogatok és az egyik test részecskeszáma.

17.3.1. A dinamikai egyenlet és az egyensúlyok

A mondottak szerint a dinamikai egyenlet (pszeudolineáris mennyiségekkel):

$$\dot{V}_g = \beta_{gf}(p_g - p_f) + \beta_{ga}(p_g - p_a) - \vartheta_{gf}(\mu_g - \mu_f), \quad (17.6)$$

$$\dot{V}_f = \beta_{fg}(p_f - p_g) + \beta_{fa}(p_f - p_a) - \vartheta_{fg}(\mu_f - \mu_g), \quad (17.7)$$

$$\dot{N}_g = \xi_{gf}(p_g - p_f) + \xi_{ga}(p_g - p_a) - \zeta_{gf}(\mu_g - \mu_f), \quad (17.8)$$

ahol $p_g := \mathbf{p}_g(V_g, T_a)$, $\mu_g := \boldsymbol{\mu}_g(V_g, T_a)$ stb, és természetesen az együtthatók a (V_g, V_f, N_g) függvényei, és eleve úgy írtuk az előjeleket, hogy nemnegatív mennyiségek.

A testek nem nulla részecskeszámú egyensúlyában a hőmérsékletük értékének, a nyomásuk értékének és a kémiai potenciáljuk értékének meg kell egyezniük. Csak olyan folyamatokat tekintve, amelyek a nulladrendű fáziskapcsolatot elkerülik, ez azt jelenti, hogy a testek egyensúlyi értékei elsőrendű kapcsolatban állnak egymással. Mindezeket összefoglalva (szokásosan o -val utalva az egyensúlyra):

$$\begin{aligned} & (V_{go}, V_{fo}, N_{go}) \text{ akkor és csak akkor egyensúly, ha} \\ & \mathbf{p}(v_{go}, T_a) = \mathbf{p}(v_{fo}, T_a) = p_a, \quad \mu_g(T_a, p_a) = \mu_f(T_a, p_a), \end{aligned}$$

ahol célszerűen a $v_{go} := V_{go}/N_{go}$ és $v_{fo} := V_{fo}/(N_s - N_{go})$ fajlagos térfogatokat írtuk ki. A fenti egyenlőségek a fajlagos térfogatokat a fázisokban egyértelműen meghatározzák, a részecskeszámra viszont semmi kikötés nincs; tehát a nemnulla részecskeszámú egyensúlyok összessége

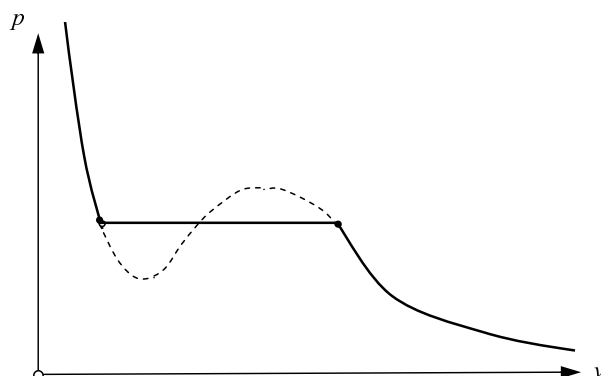
$$\{(V_{go}, V_{fo}, N_{go} \mid 0 < N_{go} < N_s\}.$$

Nem térünk ki az egyensúlyok összességének együttes aszimptotikus stabilitására, amely az előzőekhez hasonlóan vizsgálható. Ez a fázisátalkulás azért érdekes, mert rámutat egy szokásos téves megfogalmazásra.

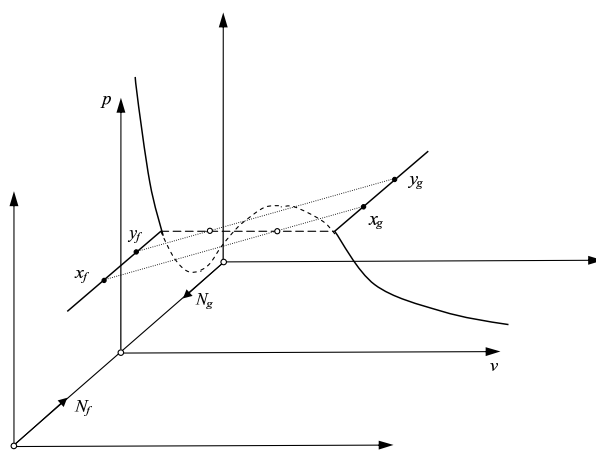
17.3.2. „Az izotermák vízszintes része”

Termodinamika-könyvekben, mikor megállapítják a Maxwell-szabályt a van der Waals-anyagra (lásd 7.7.), behúznak a binodális görbék megfelelő pontjai közé egy egyenest, és azt mondják, hogy a valójában az izotermák a „kacs-karingó” helyett ezeken az egyeneseken haladnak (17.1). Egy ilyen egyenes nagy része a konstitúciós tartományon kívül esik; mi értelme lehet a szokásos állításnak?

Tekintsünk egy van der Waals-anyagból álló, gázfázisú test T_a hőmérsékletű izoterm összenyomását! Jelölje v_{go} azt fajlagos gáztérfogatot, amelyre (v_{go}, T_a) a B_g binodális görbe eleme, és hasonlóan legyen (v_{fo}, T_a) a B_f binodális görbe eleme. Amíg a test v_g fajlagos térfogatára $v_g < v_{go}$, a test folyamata a T_a izotermán halad állandó részecskeszámmal. Amikor v_g eléri a v_{go} értéket, akkor (lényegében akkor, leszámítva a túlhűtést, lásd a következő fejezetet) megkezdődik a fázisátalakulás, a lecsapódás, vagyis megjelenik egy folyadékfázisú test. A két test együttes folyamatában (közelítőleg) állandó v_{go} fajlagos térfogat mellett a



17.1 Ábra A téves izoterma



17.2 Ábra Az izoterm fázisátalakulás diagramja

gáz-test részecskeszám csökken, (közelítőleg) állandó v_{f_0} fajlagos térfogat mellett a folyadék-test részecskeszám nő. Ez így megy, amíg a gáztest el nem fogy; azután a folyadék-test folyamata a T_a izotermán halad. A 17.2 ábra mutatja két test folyamatát oly módon, hogy a két koordináta-rendszer az N_s részecskeszámú síkjával találkozik.

A görbe vonalak különböző pontjai különböző egytest-állapotnak felel meg. Ezzel szemben az egyenes szakaszok x_g és x_f pontja, y_g és y_f pontja, stb., azaz két pont együtt reprezentál egy kéttest-állapotot. Az egymásnak megfelelő ilyen pontokat összekötő egyenesek metszik az N_s síkot; ezeknek a metszéspontoknak az x_s , y_s stb. összessége adja az N_s síkon azt a vízszintes vonalat, amelyet a 17.1 ábra mutat.

A hibát a szokásos gondolatban az okozza, hogy nem választják szét a tst és az anyag fogalmát, továbbá hallgatólagosan mindig homogén testre fogalmazzák meg a formulákat, és aztán ezeket alkalmazzák nem-homogén testekre is. Már pedig egy gázállapotú test és egy folyadékállapotú test együttese nem homogén. Ezért egyetlen $p-v$ diagrammal nem lehet helyesen tükrözni az állapotait. A 17.1 ábra a helyes 17.2 ábrának egy vetülete csak.

Emlékezzünk, a Gay–Lussac-kísérlet szokásos magyarázatánál is az a hiba, hogy nem-homogén testre alalmazzák a homogén formulákat.

17.4. Túlhűtés, túlhevítés

Jól ismert tény, hogy nagyon tiszta vizet óvatosan le lehet hűteni fagypontra alá anélkül, hogy megfagyana, illetve fel lehet melegíteni a forrpontra fölé, anélkül, hogy felforrna. Ha azonban valami zavar – például rázkódás – éri a túlhűtött vagy túlhevített vizet, azonnal „drámai erővel” megindul a fagyás, illetve a forrás.

Ezeket a jelenségeket úgy tudjuk tárgyalni az ismertetett kereteken belül, hogy az eddigiektől eltérően, nem hagyjuk figyelmen kívül azokat a folyamatokat, amelyekben valamilyen test részecskeszámája nulla.

17.4.1. Nulla részecskeszámú egyensúlyok

Tekintsük az adott környezetben végbemenő fázisátalakulásokat az (17.3) egyenlet szerint, és engedjük meg, hogy a g test részecskeszámája nulla legyen! Tegyük fel, hogy a $(T_g, T_f, 0)$ állapotban minden együttható, amely a két test kapcsolatát jellemzi (a g_f indexűek), értéke nulla; vagyis csak $\alpha_{ga}(T_g, T_f, 0) \neq 0$ és $\xi_{ga}(T_g, T_f, 0) \neq 0$. Ez esetben, ha úgy indul egy folyamat, hogy a g test részecskeszámája nulla, akkor úgy is halad tovább. Formailag megkapjuk egy test izobár folyamataira vonatkozó

$$\dot{T}_f = \alpha_{ga}(T_g, T_f, 0)(T_f - T_a) \quad (17.9)$$

egyenletet.

A 12.5. alfejezetbeli eredményünk szerint a $T_f = T_a$ egyensúly aszimptotikusan stabil. Ott, az idézett alfejezetben nem vizsgáltuk, még nem vizsgálhattuk az egyensúly kérdését a fázisátalakulások fényében. Most látjuk: az egyensúly csak az $N_g = 0$ folyamatokat tekintve aszimptotikusan stabil. Ez at jelenti, hogy ha az egyensúlyt úgy zavarjuk meg, hogy $N_g = 0$ marad – azaz csak az f test hőmérsékletét változtatjuk meg egy kicsit –, akkor a test állapota visszatér az eredeti egyensúlyába, vagyis a folyamat során a g test részecskeszámája nulla marad, az f test felveszi a környezet hőmérsékletét.

Most viszont épp az a kérdés, mi történik, ha az egyensúlyt a g test részecskeszámájának megváltoztatásával zavarjuk meg.

Vizsgáljuk először azokat a folyamatokat, amelyek kezdetén egyik test részecskeszámája sem nulla, és a testek hőmérséklete egyenlő a környezet hőmérsékletével.

Legyen a környezet hőmérséklete és nyomása olyan, hogy $\mu_g(T_a, p_a) = \mu_f(T_a, p_a)$, vagyis feleljen meg a két fázis elsőrendű kapcsolatának. Ekkor (17.3) szerint semmi sem történik, vagyis az adott kezdeti értékű egyensúlyi (konstans) folyamat valósul meg, amelyről az előbb azt láttuk be, hogy stabil: ha egy kicsit megváltoztatjuk akármelyik fázisban levő test részecskeszámát, újra egyensúly lesz.

Legyen a környezet hőmérséklete és nyomása olyan, hogy $\mu_g(T_a, p_a) > \mu_f(T_a, p_a)$. Ekkor (17.3) szerint induló folyamatban a g test részecskeszámája fogy, egészen addig, amíg el nem éri a nulla értéket (és természetesen az f test részecskeszámája N_s). Hétköznapi szóval: ha T_a kisebb, mint 373 K, a gőz mind lecsapódik.

Legyen a környezet hőmérséklete és nyomása olyan, hogy $\mu_g(T_a, p_a) < \mu_f(T_a, p_a)$. Ekkor (17.3) szerint induló folyamatban a g test részecskeszáma nő, egészen addig, amíg el nem éri az N_s értéket (és természetesen az f test részecskeszáma nulla lesz). Hétköznapi szóval: ha T_a nagyobb, mint 373 K, a víz mind elpárolog.

Most tekintsük azokat a folyamatokat, amelyek kezdetén a g test részecskeszáma nulla, az f test hőmérséklete egyenlő a környezet hőmérsékletével. Láttuk, hogy ez egyensúly.

Legyen $\mu_g(T_a, p_a) > \mu_f(T_a, p_a)$, és zavarjuk meg az egyensúlyt úgy, hogy egy „kis” $N_g \neq 0$ induló értéket engedünk meg. Ekkor a fentiek szerint olyan folyamat indul meg, amelynek a végén $N_g = 0$ lesz, vagyis beáll az eredeti egyensúly. Tehát az eredeti egyensúly stabil.

Legyen $\mu_g(T_a, p_a) < \mu_f(T_a, p_a)$, és zavarjuk meg az egyensúlyt úgy, hogy egy „kis” $N_g \neq 0$ induló értéket engedünk meg. Ekkor a fentiek szerint olyan folyamat indul meg, amelynek a végén $N_g = N_s$ lesz, vagyis a folyamat messze eltávolodik a kezdeti állapottól. Tehát az eredeti egyensúly instabil.

Ez utóbbi felel meg a túlhevített folyadékállapotnak. Ha a folyadék nem érintkezik a gőzével, forrponton túl is hevíthető úgy, hogy nem párolog (nem forr). Azonban ez a túlfűtött állapot instabil: ha valami zavar – például rázkódás – azt eredményezi, hogy megjelenik egy „kicsinyke” részecskeszámú test a gázfázisból, az már elég ahhoz, hogy az egyensúly felboruljon, a folyadék elforrjon.

Természetesen a folyadék- és gázfázis szerepét megfelelően felcserélve kapjuk a túlhűtött gázállapotokat.

Érdemes itt megemlíteni, hogy míg a (természetben valóságosan) stabilis állapotok leírására a homogén modell megfelelő leírást ad, addig az instabilis állapotokra már kevésbé; éppen azért mert azokban az inhomogenitásoknak nagy szerep juthat. Ismert a Brown-mozgás: a valóságban az egyensúly sem eseménytelen. Fluktuációk mindig vannak, stabil állapotban azonban ezek nem eredményezhetik az egyensúly felborulását. Instabil állapotban, ha a fluktuáció túllép egy „kicsinyke” határon, az egyensúly felborul.

17.4.2. „Metastabilitás”

A szokásos irodalomban gyakran azt állítják, hogy a fázisátalakulások „szorosan kapcsolódnak a belső stabilitási feltételek sérüléséhez”, „ha a belső stabilitási feltételek nem teljesülnek, akkor a rendszer két vagy több részre szakad; ezt a szétválást nevezzük fázisátalakulásnak”.¹ Ez azonban nem helyes megállapítás.

Ami a másodrendű fázisátalakulásokat illeti,

- nincs instabilitás az Ehrenfest-típusú fázisátalakulásban,
- instabilitás lehetséges, de nem szükségszerű a Tisza-típusú fázisátalakulásban²

A van der Waals-anyagok jól tükrözik a valódi anyagok gáz- és folyadékfázisának jellegét. Emlékezzünk vissza a 7.7. pontban mondottakra, valamint a 7.3 ábrára.

Nyilvánvaló, hogy elsőrendű fázisátalakulásban szó sincs a belső stabilitás sérüléséről: az elsőrendű fázis kapcsolat (a „binodális görbék”) a reguláris tartományban van.

Szokás a túlhűtött, illetve túlhevített állapotokat metastabil jelzővel illetni, anélkül, hogy a metastabilitás fogalmát pontosan meghatároznák; ezzel azt akarják kifejezni, hogy a testek ezeknek megfelelő állapotai instabilak, noha itt

¹H. B. Callen: *Thermodynamics*, John Wiley and Sons NY, 1985, pp. 136, 146

²T. Matolcsi, ZAMP **47** (1996) 858-879

a belső stabilitási kritériumok teljesülnek. A „stabil-metastabil-instabil” zavar az „állapot” szó pontatlan használatából ered. Nevezetesen abból, hogy (v, T) egy anyag állapota, míg egy test állapota (v, T, N) .

Hangsúlyozzuk, hogy ha (v, T) egy anyag fázisának bármely eleme (állapota), akkor

(i) (v, T) -ben teljesülnek a belső stabilitási feltételek (amelyeket nevezhetnénk akár anyagi stabilitási feltételeknek is),

(ii) viszont egy test (v, T, N) állapota

- stabil, ha (v, T) a binodális görbe felett van,
- instabil, ha (v, T) a binodális görbe alatt van.

A legfontosabb összefüggések táblázata

1. Egyszerű anyagok

1. Formális jelek

e a fajlagos belső energia,

v a fajlagos térfogat,

T a hőmérséklet,

p a nyomás,

μ a kémiai potenciál,

$s := \frac{e + pv - \mu}{T}$ a fajlagos entrópia,

$h := e + pv = \mu + Ts$ a fajlagos entalpia,

$f := e - Ts = \mu - pv$ a fajlagos szabadenergia.

Az entropikuság feltétele:

$$Tds = de + pdv.$$

A Gibbs–Duhem-reláció (ekvivalens az entropikuság feltételével):

$$d\mu = vdp - sdT.$$

2. Függvények jelölése

	(v, T) változóiban	(e, v) változóiban	(T, p) változóiban
fajlagos belső energia	e	e	e
fajlagos térfogat	v	v	v
hőmérséklet	T	T	T
nyomás	p	p	p
kémiai potenciál	μ	μ	μ
fajlagos entrópia	s	s	s
fajlagos entalpia	h	h	h
fajlagos szabadenergia	f	f	f

3. Összefüggések a (v, T) -változóiban illetve az (e, v) -változóiban megadott függvények parciális deriváltjai között (a \bullet jel arra figyelmeztet, hogy az egyik oldali jelölés más változókra utal, mint a másik oldali jelölés):

$$\begin{aligned}\frac{\partial T}{\partial e} &= \frac{1}{\frac{\partial \epsilon}{\partial T}} \bullet, & \frac{\partial T}{\partial v} &= -\frac{\frac{\partial \epsilon}{\partial v}}{\frac{\partial \epsilon}{\partial T}} \bullet, \\ \frac{\partial p}{\partial e} &= \frac{\frac{\partial p}{\partial T}}{\frac{\partial \epsilon}{\partial T}} \bullet, & \frac{\partial p}{\partial v} &= \left(\frac{\partial p}{\partial v} - \frac{\partial p}{\partial T} \frac{\frac{\partial \epsilon}{\partial v}}{\frac{\partial \epsilon}{\partial T}} \right) \bullet,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial \epsilon}{\partial T} &= \frac{1}{\frac{\partial T}{\partial e}} \bullet, & \frac{\partial \epsilon}{\partial v} &= -\frac{\frac{\partial T}{\partial v}}{\frac{\partial T}{\partial e}} \bullet, \\ \frac{\partial p}{\partial T} &= \frac{\frac{\partial p}{\partial e}}{\frac{\partial T}{\partial e}} \bullet, & \frac{\partial p}{\partial v} &= \left(\frac{\partial p}{\partial v} - \frac{\partial p}{\partial e} \frac{\frac{\partial T}{\partial v}}{\frac{\partial T}{\partial e}} \right) \bullet.\end{aligned}$$

4. Összefüggések (egy fázisra vonatkozóan) a (v, T) -változóban illetve a (T, p) -változóban megadott függvények parciális deriváltjai között:

$$\begin{aligned}\frac{\partial v}{\partial p} &= \frac{1}{\frac{\partial p}{\partial v}} \bullet, & \frac{\partial v}{\partial T} &= -\frac{\frac{\partial p}{\partial T}}{\frac{\partial p}{\partial v}} \bullet, \\ \frac{\partial e}{\partial p} &= \frac{\frac{\partial e}{\partial v}}{\frac{\partial p}{\partial v}} \bullet, & \frac{\partial e}{\partial T} &= \left(\frac{\partial e}{\partial T} - \frac{\partial e}{\partial v} \frac{\frac{\partial p}{\partial T}}{\frac{\partial p}{\partial v}} \right) \bullet,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial p}{\partial v} &= \frac{1}{\frac{\partial v}{\partial p}} \bullet, & \frac{\partial p}{\partial T} &= -\frac{\frac{\partial v}{\partial T}}{\frac{\partial v}{\partial p}} \bullet, \\ \frac{\partial \epsilon}{\partial v} &= \frac{\frac{\partial e}{\partial v}}{\frac{\partial v}{\partial p}} \bullet, & \frac{\partial \epsilon}{\partial T} &= \left(\frac{\partial e}{\partial T} - \frac{\partial e}{\partial p} \frac{\frac{\partial v}{\partial T}}{\frac{\partial v}{\partial p}} \right) \bullet.\end{aligned}$$

5. A belső stabilitási feltételek

– a (v, T) -változóban:

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial T} > 0, \quad \frac{\partial p}{\partial v} < 0;$$

– az (e, v) -változóban:

$$\frac{\partial T}{\partial e} > 0, \quad \frac{\partial p}{\partial v} \frac{\partial T}{\partial e} - \frac{\partial p}{\partial e} \frac{\partial T}{\partial v} = \det D(T, p) < 0.$$

6. Az entropikuság feltétele

– a (v, T) -változóban:

$$T \frac{\partial s}{\partial T} = \frac{\partial \epsilon}{\partial T}, \quad T \frac{\partial s}{\partial v} = \frac{\partial \epsilon}{\partial v} + p;$$

– az (e, v) -változóban:

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

Az entropikusággal egyenértékű Gibbs–Duhem-reláció

– a (v, T) -változóban:

$$\frac{\partial \mu}{\partial v} = v \frac{\partial p}{\partial v}, \quad \frac{\partial \mu}{\partial T} = -s + v \frac{\partial p}{\partial T};$$

– a (T, p) -változóban (egy fázisban):

$$\frac{\partial \mu}{\partial T} = -s, \quad \frac{\partial \mu}{\partial p} = v.$$

7. Az entropikuság szükséges feltétele kétszer differenciálhatóság esetén

– a (v, T) -változóban:

$$T \frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\partial e}{\partial v} + p;$$

– az (e, v) -változóban:

$$\frac{\partial T}{\partial v} = p \frac{\partial T}{\partial e} - T \frac{\partial p}{\partial e}.$$

8. Entropikus anyagra a fajlagos entrópia második deriváltja az (e, v) -változóban

$$D^2 s = -\frac{1}{T^2} \begin{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial e} & \frac{\partial T}{\partial v} \\ p \frac{\partial T}{\partial e} - T \frac{\partial p}{\partial e} & p \frac{\partial T}{\partial v} - T \frac{\partial p}{\partial v} \end{pmatrix}.$$

Ebből

$$\det(D^2 s) = -\frac{1}{T^3} \det D(T, p) < 0.$$

9. A normális hőtágulási tulajdonság:

$$\left(\frac{\partial e}{\partial v} + p \right) \frac{\partial p}{\partial T} \geq 0.$$

10. A fajhők:

$$c_v = \frac{\partial e}{\partial T}, \quad c_p = c_v + \left(\frac{\partial e}{\partial v} + p \right) \frac{\frac{\partial p}{\partial T}}{-\frac{\partial p}{\partial v}} = c_v + T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)^2}{-\frac{\partial p}{\partial v}};$$

a harmadik egyenlőség entropikus testre érvényes.

11. Nevezetes összefüggések bizonyos parciális deriváltakra entropikus anyag esetén:

– a (v, T) -változóban:

$$\frac{\partial f}{\partial v} = -p, \quad \frac{\partial f}{\partial T} = -s,$$

$$e = f - T \frac{\partial f}{\partial T};$$

– a (T, p) -változóban (egy fázisban):

$$\frac{\partial h(T, p)}{\partial T} = c_p(T, p),$$

$$h = \mu - \frac{\partial \mu}{\partial T}.$$

2. Egyszerű testek

1. Formális jelek:

$$\begin{aligned}
 N & \text{ a részecskeszám,} \\
 E = Ne & \text{ a (teljes) belső energia,} \\
 V = Nv & \text{ a (teljes) térfogat,} \\
 S := Ns = \frac{E+pV-\mu N}{T} & \text{ a (teljes) entrópia,} \\
 H := Nh = E + pV = \mu N + TS & \text{ a (teljes) entalpia,} \\
 F := Nf = E - TS = \mu N - pV & \text{ a (teljes) szabadenergia.}
 \end{aligned}$$

Az entropikuság feltételéből:

$$TdS = dE + pdV - \mu dN.$$

2. Függvények jelölése (a felkiáltó jel arra hívja fel a figyelmet, hogy ugyanaz a betű két különböző függvényt jelöl):

– a (V, T, N) -változóban:

$$\begin{array}{ll}
 \mathcal{E} \text{ belső energia,} & \mathcal{E}(V, T, N) = N\epsilon(V/N, T) \\
 \mathbf{p} \text{ nyomás,} & \mathbf{p}(V, T, N) = \mathbf{p}(V/N, T) (!) \\
 \boldsymbol{\mu} \text{ kémiai potenciál,} & \boldsymbol{\mu}(V, T, N) = \boldsymbol{\mu}(V/N, T) (!) \\
 \mathcal{S} \text{ entrópia,} & \mathcal{S}(V, T, N) = N\mathfrak{s}(V/N, T) \\
 \mathcal{H} \text{ entalpia,} & \mathcal{H}(V, T, N) = N\mathfrak{h}(V/N, T) \\
 \mathcal{F} \text{ szabadenergia,} & \mathcal{F}(V, T, N) = N\mathfrak{f}(V/N, T)
 \end{array}$$

– az (E, V, N) -változóban:

$$\begin{array}{ll}
 T \text{ hőmérséklet,} & T(E, V, N) = T(E/N, V/N) (!) \\
 \mathbf{p} \text{ nyomás,} & \mathbf{p}(E, V, N) = \mathbf{p}(E/N, V/N) (!) \\
 \boldsymbol{\mu} \text{ kémiai potenciál,} & \boldsymbol{\mu}(E, V, N) = \boldsymbol{\mu}(E/N, V/N) (!) \\
 \mathcal{S} \text{ entrópia,} & \mathcal{S}(E, V, N) = N\mathfrak{s}(E/N, V/N) \\
 \mathcal{H} \text{ entalpia,} & \mathcal{H}(E, V, N) = N\mathfrak{h}(E/N, V/N) \\
 \mathcal{F} \text{ szabadenergia,} & \mathcal{F}(E, V, N) = N\mathfrak{f}(E/N, V/N)
 \end{array}$$

3. Parciális deriváltak a (V, T, N) -változóban (kétértelmű jelöléssel: a bal oldalon (V, T, N) a változó, a jobb oldalon (v, T) és N , ahol $v := V/N$):

$$\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial V} = \frac{1}{N} \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial v}, \quad \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial N} = \frac{1}{N} \left(-v \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial v} \right),$$

és hasonló igaz $\boldsymbol{\mu}$ -re is;

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} = \frac{\partial \epsilon}{\partial v}, \quad \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} = N \frac{\partial \epsilon}{\partial T}, \quad \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial N} = \epsilon - v \frac{\partial \epsilon}{\partial v},$$

és hasonló összefüggések állnak fenn \mathcal{S} -re, \mathcal{F} -re és \mathcal{H} -ra is.

Entropikus testre:

$$T \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial V} = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} + \mathbf{p}, \quad T \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial T} = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}, \quad T \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial N} = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial N} - \boldsymbol{\mu},$$

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial V} = -p, \quad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} = -S, \quad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial N} = \mu,$$

$$\mathcal{E} = \mathcal{F} - T \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T}.$$

4. Parciális deriváltak az (E, V, N) -változóban (kétértelmű jelöléssel: a bal oldalon (E, V, N) a változó, a jobb oldalon (e, v) és N , ahol $e := E/N$ $v := V/N$):

$$\frac{\partial T}{\partial E} = \frac{1}{N} \frac{\partial T}{\partial e}, \quad \frac{\partial T}{\partial V} = \frac{1}{N} \frac{\partial T}{\partial v}, \quad \frac{\partial T}{\partial N} = \frac{1}{N} \left(-e \frac{\partial T}{\partial e} - v \frac{\partial T}{\partial v} \right),$$

és hasonló igaz p -re is, μ -re is;

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial s}{\partial e}, \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial s}{\partial v}, \quad \frac{\partial S}{\partial N} = s - e \frac{\partial s}{\partial e} - v \frac{\partial s}{\partial v},$$

és hasonló összefüggések állnak fenn H -ra is, F -re is.

Entropikus testre:

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p}{T}, \quad \frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}.$$

5. Entropikus testre az entrópia második deriváltja az (E, V, N) -változóban:

$$D^2S = -\frac{1}{T^2} \begin{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial E} & \frac{\partial T}{\partial V} & \frac{\partial T}{\partial N} \\ p \frac{\partial T}{\partial E} - T \frac{\partial p}{\partial E} & p \frac{\partial T}{\partial V} - T \frac{\partial p}{\partial V} & p \frac{\partial T}{\partial N} - T \frac{\partial p}{\partial N} \\ -\mu \frac{\partial T}{\partial E} + T \frac{\partial \mu}{\partial E} & -\mu \frac{\partial T}{\partial V} + T \frac{\partial \mu}{\partial V} & -\mu \frac{\partial T}{\partial N} + T \frac{\partial \mu}{\partial N} \end{pmatrix}.$$

1. Matematikai alapfogalmak és jelölések

Mindig ragaszkodunk ahhoz, hogy pontosan kiderüljön, valamely mennyiség miféle matematikai objektum: halmaz, vagy halmaz eleme, vagy halmazok közötti függvény. Ez sok félreértést megelőzhet.

Ha A halmaz, $a \in A$ jelöli azt, hogy a az A eleme.

Ha A és B halmaz, $f : A \mapsto B$ (illetve $f : A \rightarrow B$) jelöli azt, hogy f az A halmaz egy részén (illetve mindenütt) értelmezett függvény. $\text{Dom} f$ jelöli az f értelmezési tartományát, $\text{Ran} f$ az értékkészletét. Sokszor egy függvényt a hozzárendelési utasítással írunk le, amelyet „talpas” nyíllal jelölünk; például $a \mapsto a^2$.

Ha A és B halmaz, $A \times B$ jelöli az A és B Descartes-szorzatát, vagyis a rendezett párok $\{(a, b) \mid a \in A, b \in B\}$ halmazát.

\mathbb{R} jelöli a valós számok halmazát.

2. Egyenlőség és egyenlet

Sajnos, a = jel többféle értelemben is használatos, és ez sokszor jelentős zavarokat és félreértéseket okoz.

Meg kell különböztetnünk az egyenlőséget és az egyenletet, sőt az előbbin belül is az elnevező és az állító egyenlőséget.

A fogalmakat függvényeken mutatjuk be, de értelemszerűen átvihetők halmazokra, elemekre is.

1. Legyen H és K tetszőleges nem üres halmaz.

Tekintsünk egy $H \rightarrow K$ függvényt, amelyet – mondjuk fizikai értelméből adódóan – meglehetősen bonyolult formában állítottunk elő; hogy ne kelljen mindig azt a bonyolult formulát leírni, egyszerűsítő jelöléssel egyetlen (vagy néhány) betűvel nevezzük el. Az **elnevezést** a := vagy =: jellel vezetjük be, a kettős pont oldalán áll az új név. Például: $h := \frac{\log^2}{\sin^3 - 2}$.

2. Tekintsünk két függvényt, $f, g : H \rightarrow K$.

Az

$$f = g \quad (17.10)$$

egyenlőség azt *állítja*, hogy a két függvény – noha esetleg más formában vannak adva – ugyanazok, azaz

$$f(x) = g(x) \quad (x \in H).$$

Egyszerű példa: $f := \sin^2$, $g := 1 - \cos^2$.

Ha A a H részhalmaza, az

$$f|_A = g|_A \quad \text{vagy} \quad f \underset{A}{=} g \quad (17.11)$$

egyenlőség azt *állítja*, hogy a két függvény megegyezik az A részhalmazon, azaz

$$f(x) = g(x) \quad (x \in A).$$

Egyszerű példa: $H := \mathbb{R}^2$, $K := \mathbb{R}$, $a := (1, 0)$, $b := (0, 1)$ esetén az $f(x) := a \cdot x$ és $g(x) := b \cdot x$ (a pont a szokásos skaláris szorzást jelöli) megegyezik az $A := \{x \in \mathbb{R}^2 \mid x_1 = x_2\}$ halmazon.

3. Az

$$(x \in H)? \quad f(x) = g(x) \quad (17.12)$$

egyenlet az

$$\{x \in H \mid f(x) = g(x)\}$$

halmazt *definiálja*, amelynek elemeit az egyenlet *megoldásainak* hívjuk.

Egyszerű példa: az $(x \in \mathbb{R})? \sin x = \cos x$ egyenlet megoldásai az $\left\{ \frac{2n+1}{2}\pi \mid n \text{ egész szám} \right\}$ halmazt alkotják.

Aki nem tesz különbséget a fenti három fogalom között – amint az gyakran előfordul az irodalomban, egyszerűen a = jelet használva minden esetben –, az tévedések áldozata lehet. Erre a termodinamika első főtétele szolgáltat jó példát, amit a 9.5. alfejezetben mutatunk meg.

3. Vektorterek és lineáris leképezések

3.1 A vektorterek és lineáris leképezések elméletének alapvető fogalmait és eredményeit ismertnek tételezzük fel. A vektorterek a továbbiakban valósak és véges dimenziósak.

Legye X és Y vektortér. Az $A : X \rightarrow Y$ lineáris leképezés magja $\text{Ker} A = \{x \in X \mid Ax = 0\}$.

3.2 Az X vektortér **duálisa**, amelyet X^* jelöl, az $X \rightarrow \mathbb{R}$ lineáris leképezések összessége. Az ismert módon X^* is vektortér, amelynek a dimenziója megegyezik az X dimenziójával. Ha $p \in X^*$ és $x \in X$, akkor a $px = xp$ szimbólumot használjuk p -nek az x helyen felvett értékére.

Az $A : X \rightarrow X^*$ lineáris leképezés **szimmetrikus**, ha $yAx = xAy$ minden $x, y \in X$ esetén; továbbá

- pozitív (negatív) definit, ha $xAx > 0$ (< 0) minden $0 \neq x \in X$ esetén,
- pozitív (negatív) szemidefinit, ha $xAx \geq 0$ (≤ 0) minden $x \in X$ esetén.

Hasonlóan definiálhatjuk, hogy egy $X^* \rightarrow X$ lineáris leképezés szimmetrikus, pozitív definit, stb.

Azonban a szimmetrikusság, pozitív definitég stb. nem értelmes fogalmak $X \rightarrow X$ vagy $X^ \rightarrow X^*$ lineáris leképezésekre, hacsak nincs skalárszorzat adva X -en.*

Ha \langle, \rangle skalárszorzat X -en, akkor az $L : X \rightarrow X$ lineáris leképezés szimmetrikus a skalárszorzatra vonatkozóan, ha $\langle y, Lx \rangle = \langle Ly, x \rangle = \langle x, Ly \rangle$ minden $x, y \in X$ esetén, továbbá pozitív definit a skalárszorzatra vonatkozóan, ha $\langle x, Lx \rangle > 0$ minden $0 \neq x \in X$ esetén.

3.3 A λ valós szám az $L : X \rightarrow X$ lineáris leképezés **sajátértéke**, ha van olyan $0 \neq x \in X$, hogy $Lx = \lambda x$.

Ekkor $\{x \in X \mid Lx = \lambda x\}$ az L -nek a λ sajátértékhez tartozó **sajátaltère**.

Egy sajátérték **geometriai multiplicitása** a megfelelő sajátaltér dimenziója.

λ akkor és csak akkor sajátértéke az L lineáris leképezésnek, ha $\det(L - \lambda I) = 0$, ahol I az identitás-függvény. A λ sajátérték **algebrai multiplicitása** a $\xi \mapsto \det(L - \xi I)$ polinom λ gyökének a multiplicitása.

A geometriai multiplicitás kisebb vagy egyenlő, mint az algebrai multiplicitás.

Hasonlóan definiálhatjuk egy $X^* \rightarrow X^*$ lineáris leképezés sajátértékét, sajátalterét, stb.

Azonban a sajátérték nem értelmes fogalom $X \rightarrow X^$ vagy $X^* \rightarrow X$ lineáris leképezésre.*

3.4

Állítás Legyen

- (i) $B : X^* \rightarrow X$ szimmetrikus és pozitív definit lineáris leképezés,
- (ii) $F : X \rightarrow X^*$ szimmetrikus és negatív szemidefinit lineáris leképezés.

Ekkor $BF : X \rightarrow X$ a következő tulajdonságokkal rendelkezik:

- minden sajátértékének algebrai és geometriai multiplicitása megegyezik,
- a nem-nulla sajátértékei negatívak.

Ekkor ugyanis $B^{-1} : X \rightarrow X^*$ is szimmetrikus és pozitív definit. Következésképpen

$$(x, y) \mapsto \langle x, y \rangle := (B^{-1}x)y$$

skalárszorzat X -n. BF szimmetrikus és negatív szemidefinit erre a skalárszorzatra nézve, ugyanis

$$\langle x, BFy \rangle = (B^{-1}x)(BFy) = xFy = (Fx)y = \langle BFx, y \rangle$$

és

$$\langle x, BFx \rangle = xFx \leq 0.$$

Ezekből már az euklideszi terekre (skalárszorzos vektorertekre) vonatkozó jól ismert algebrai tény, amit a sajátértékekről állítottunk.

3.5 Legyen m és n természetes szám, és $I_1, \dots, I_m, J_1, \dots, J_n$ mértékegyenesek (lásd a következő fejezetet). Ekkor az $L: \prod_{i=1}^m I_i \rightarrow \prod_{k=1}^n J_k$ lineáris leképezés az

$$\{L_{ki} \in J_k \otimes I_i^* \mid k = 1, \dots, n, i = 1, \dots, m\}$$

mátrixszal reprezentálható a szokásos mátrix-vektor szorzási szabállyal.

Speciálisan, ha $m = n$, akkor L négyzetes mátrix. Szimmetrikussága csak akkor értelmes, ha $J_k = I_k^*$ minden $k = 1, \dots, n$ esetén (vagy $I_i = J_i^*$ minden $i = 1, \dots, n$ esetén). Ekkor az ilyen mátrix definitását az ismert módon a sarokaldeterminánsainak előjele határozza meg.

4. Mértékegyenesek

Igen fontos, hogy mindig pontosan meghatározzuk, mi a „fizikai dimenziója” egy szóban forgó fizikai mennyiségnek. Ezzel elkerüljük például azt a tévedést (amely bizony nem egyszer előfordul a szokásos fizikai tárgyalásokban), hogy különböző fizikai dimenziójú mennyiségeket összeadjunk, vagy nem valós mennyiség szerepeljen a logaritmus változójaként.

Egy fizikai mennyiség értékeire azokat a szabályokat szoktuk felállítani, amelyeket most a jól érthetőség kedvéért a hosszúságra (távolságra) fogalmazunk meg.

Bármely hosszúság egy tetszőleges választott nem nulla mértékegység (méter, centiméter, yard, öl) egyértelműen meghatározott nem negatív számszorosa. Alkalmazások szempontjából (például, amikor egy ponttól két irányban mért távolságokról beszélünk) célszerű bevezetni a negatív hosszúságokat is mint az eredeti hosszúságok ellentettjeit. Maradva az m méternél, tehát bármely általánosított hosszúság αm alakú, ahol α egyértelműen meghatározott valós szám. A hosszúságok összeadhatók: $\alpha m + \beta m := (\alpha + \beta)m$, és megszorozhatók számokkal: $\beta(\alpha m) := (\alpha\beta)m$. Könnyen megmutatható, hogy a műveletek ilyen értelmezése nem függ a mértékegység választásától.

Matematikailag úgy fogalmazhatjuk meg, hogy a hosszúságok egy dimenziós valós vektorteret alkotnak, ami pontosan ezt jelenti: a hosszúságok összeadhatók, valós számmal szorozhatók, és bármely hosszúság egy választottnak a számszorosa. Mi több, a hosszúságok összessége két térfele oszlik: az egyikben vannak az eredeti, valódi értékek (a méter pozitív számszorosai), a másikban ezek ellentettjei; erről azt mondjuk, hogy a hosszúságok összessége irányított.

Ennek mintájára így fogalmazhatunk: bármely fizikai mennyiség értékei egy dimenziós, irányított valós vektorteret, röviden **mértékegyenest** alkotnak.

Könyvünkben a mértékegyeneseket az SI rendszerbeli mértékegységén keresztül jelöljük. Például a hosszúságok mértékegyenese (m), az időtartamok mértékegyenese

(s), a tömegértékek mértékegyenese (kg), stb. Ezen belül a pozitív értékek összességét így jelöljük: $(m)^+$, $(s)^+$, $(kg)^+$, stb.

Különböző fizikai dimenziójú mennyiségeket nem lehet összeadni, de összeszorozni, egymással elosztani igen. Ez abban tükröződik hogy pontos értelem adható a mértékegyenesek (\otimes szimbólummal jelölt) szorzatának, valamint egy mértékegyenes (*-gal jelölt) reciprokának; ez a szorzás és osztás a szokásos szabályoknak tesznek eleget; például $(m) \otimes (kg) = (mkg)$, $(s)^* = (\frac{1}{s})$.

5. Inverz- és implicitfüggvény-tétel

5.1 Ismertnek tételezzük fel az analízis alapvető fogalmait: nyílt halmaz, halmaz lezártja, folytonosság, differenciálhatóság, parciális deriváltak,

A parciális deriváltakat a szokásos – a matematikai pontosság szempontjából hátrányos, de az áttekinthetőség kedvéért itt mégis előnyös – módon a változók kiírásával jelöljük, például $\frac{\partial f}{\partial T}$.

Ezeken túlmenően az analízisből az inverzfüggvény-tételt és az implicitfüggvény-tételt használjuk minduntalan; az ezekre vonatkozó ismereteket az alábbiakban közöljük. Noha a fizikában (termodinamikában) általában mértékegyenesekre alkalmazzuk, az egyszerűség kedvéért itt valós változókra fogalmazzuk meg.

5.2

Állítás (Inverzfüggvény-tétel) *Legyen $f : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$, folytonosan differenciálható függvény. Ha $a \in \text{Dom} f$ és f deriváltja a -ben, $f'(a) \neq 0$, akkor van az a -nak olyan G környezete, hogy f injektív G -n, $f[G]$ nyílt, és f G -re való leszűkítésének az inverze folytonosan differenciálható.*

Állítás (Implicitfüggvény-tétel) *Legyen $f : \mathbb{R} \times \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$, $(x, y) \mapsto f(x, y)$ folytonosan differenciálható függvény. Ha $(a, b) \in \text{Dom} f$ és $\frac{\partial f}{\partial y}(a, b) \neq 0$, akkor van az a -nak olyan G környezete, és olyan egyértelműen meghatározott $\hat{y} : G \rightarrow \mathbb{R}$ folytonosan differenciálható függvény, hogy $\hat{y}(a) = b$, és*

$$f(x, \hat{y}(x)) = f(a, b) \quad (x \in G);$$

akkor

$$\hat{y}'(x) = -\frac{\frac{\partial f}{\partial x}(x, \hat{y}(x))}{\frac{\partial f}{\partial y}(x, \hat{y}(x))}.$$

Az implicitfüggvény-tétel tartalma az, hogy az adott feltételek mellett az $f(x, y) = f(a, b)$ „egyenletből” y kifejezhető az x függvényében (lokálisan, azaz (a, b) egy környezetében), és ezt a függvényt a fenti differenciálegyenlet határozza meg.

Egyszerűen általánosítható az implicitfüggvény-tétel kettőnél több változóra. Például az (x, y, z) három változó esetén, ha $\frac{\partial f}{\partial z}(a, b, c) \neq 0$, akkor z kifejezhető az x és y függvényében (lokálisan, azaz (a, b, c) egy környezetében).

6. Legendre-transzformáció

Legyen $f : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ kétszer folytonosan differenciálható függvény, amelynek második deriváltja, f'' seholsem nulla.

Ekkor az f első deriváltja, f' azt inverzfüggvény-tétel szerint lokálisan injektív; szemléletesen az f értelmezési tartományának bármely pontjának egy környezetében az $f'(x) = p$ egyenletből kifejezhető x a p függvényeként, azaz megadható az f' értékészletén értelmezett $p \mapsto \hat{x}(p)$ függvény úgy, hogy $f'(\hat{x}(p)) = p$; erre

$$\frac{d\hat{x}(p)}{dp} = \frac{1}{f''(\hat{x}(p))}$$

teljesül.

Az f Legendre-transzformáltján a

$$p \mapsto f(\hat{x}(p)) - p\hat{x}(p) =: g(p)$$

függvényt értjük.

Egyszerű számolás adja, hogy

$$\frac{dg(p)}{dp} = f'(\hat{x}(p)) \frac{d\hat{x}(p)}{dp} - \hat{x}(p) - p \frac{d\hat{x}(p)}{dp} = -\hat{x}(p)$$

és

$$\frac{d^2g(p)}{dp^2} = -\frac{1}{f''(\hat{x}(p))}.$$

Ha f második deriváltja negatív (f konvex függvény), akkor a Legendre-transzformáltjának második deriváltja pozitív (g konkáv függvény).

Egy kétváltozós függvénynek az egyik változója szerinti Legendre-transzformáltját értelemszerűen hasonlóan értelmezzük a következőképpen.

Legyen $(x, y) \mapsto f(x, y)$ kétszer folytonosan differenciálható függvény, $\frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x^2}$ seholsem nulla. A $\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} = p$ egyenletből kifejezhető x a p és az y függvényeként, azaz megadható $(p, y) \mapsto \hat{x}(p, y)$ függvény úgy, hogy $\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} = p$; erre – a szokásos egyszerűsített jelöléssel –

$$\frac{\partial \hat{x}(p, y)}{\partial p} = \frac{1}{\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}} \quad \frac{\partial \hat{x}(p, y)}{\partial y} = \frac{\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}}{\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}}$$

teljesül.

Az f -nek az x szerinti Legendre-transzformáltján a

$$(p, y) \mapsto f(\hat{x}(p, y)) - p\hat{x}(p, y) =: g(p, y)$$

függvényt értjük.

Egyszerű számolás adja, hogy

$$\frac{\partial g(p, y)}{\partial p} = -\hat{x}(p, y), \quad \frac{\partial g(p, y)}{\partial y} = \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \Big|_{x=\hat{x}(p, y)}.$$

Összefoglalva a szokásos pongyola jelöléssel:

$$\begin{aligned} p &:= \frac{\partial f}{\partial x}, \\ g &:= f - px, \\ \frac{\partial g}{\partial p} &= -x, \\ \frac{\partial g}{\partial y} &= \frac{\partial f}{\partial y}. \end{aligned}$$

7. Differenciálegyenletek

7.1 A közönséges differenciálegyenletekre vonatkozó alapvető egzisztencia- és unicitási tételt (adott kezdeti feltétel melletti megoldás létezése és egyértelműsége) ismertnek tételezzük fel.

A differenciálegyenlet is egyenlet, ezért pontos megfogalmazását a 2. pont szerint a következő formában adhatjuk meg.

Legyen X véges dimenziós vektortér, $F : X \rightarrow X$ folytonosan differenciálható függvény. Az

$$(x : \mathbb{R} \rightarrow X)? \quad \dot{x} = F(x)$$

differenciálegyenlet azt a halmazt definiálja, amelynek elemei – a differenciálegyenlet *megoldásai* – azok az $r : \mathbb{R} \rightarrow X$ differenciálható függvények, amelyekre $\text{Ran } r \subset \text{Dom } F$ és $\dot{r}(t) = F(r(t))$ teljesül.

A fenti pontosság helyett a termodinamikában – mint egyéb alkalmazásokban is általában – elhagyjuk a kérdőjeles részt a differenciálegyenlet meghatározásánál. Továbbá ott \mathbb{R} helyett az idő mértékegysége szerepel.

7.2 Differenciálegyenletek sorozatára vonatkozik a következő eredmény.

Legyen X véges dimenziós vektortér, $F : X \times \mathbb{R} \rightarrow X$ és $\phi, \psi : X \times \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ folytonosan differenciálható függvények, és

$$\frac{\partial \phi(x, \xi)}{\partial \xi} < 0.$$

Ha (a, α) a fenti függvények értelmezési tartományában van, és $\phi(a, \alpha) = 0$, akkor az implicitfüggvény-tétel alapján létezik olyan folytonosan differenciálható $\hat{\xi} : X \rightarrow \mathbb{R}$ függvény, hogy $\phi(x, \hat{\xi}(x)) = 0$.

Tekintsük $\sigma > 0$ esetére az

$$\begin{aligned} ((x, \xi) : \mathbb{R} \rightarrow X \times \mathbb{R})? \quad \dot{x} &= F(x, \xi), \\ \sigma \dot{\xi} &= \phi(x, \xi) + \sigma \psi(x, \xi) \end{aligned} \quad (1)$$

differenciálegyenletet, és az

$$(x : \mathbb{R} \rightarrow X)? \quad \dot{x} = F(x, \hat{\xi}(x)). \quad (2)$$

differenciálegyenletet.

Tegyük fel, hogy létezik olyan $\sigma_0 > 0$ és $T > 0$ szám, hogy minden $0 < \sigma < \sigma_0$ esetén létezik

– $(r_\sigma, \rho_\sigma) : [0, T] \rightarrow X \times \mathbb{R}$ az (1) differenciálegyenlet megoldása az $r_\sigma(0) = a$, $\rho_\sigma(0) = \alpha$ kezdeti feltétellel,

– $r : [0, T] \rightarrow X$ a (2) differenciálegyenlet megoldása az $r(0) = a$ kezdeti feltétellel.

Ekkor

$$\lim_{\sigma \rightarrow 0} r_\sigma(t) = r(t), \quad \lim_{\sigma \rightarrow 0} \rho_\sigma(t) = \hat{\xi}(r(t))$$

minden $t \in [0, T]$ esetén.

8. Stabilitáselmélet

8.1. Legyen X véges dimenziós vektortér, $F : X \rightarrow X$ folytonosan differenciálható függvény, és tekintsük az

$$(x : \mathbb{R} \rightarrow X)? \quad \dot{x} = F(x) \quad (*)$$

differenciálegyenletet.

Az $x_o \in \text{Dom}F$ *egyensúly*, ha $F(x_o) = 0$. (Ez egy kicsit eltérő szóhasználat a termodinamikában megszokottól, ahol az ilyen x_o -t nyugalmi állapotnak nevezzük, az egyensúly speciális nyugalmi állapot).

Legyen x_o egyensúly.

Az x_o egyensúly **stabil**, ha az x_o -nak minden G környezetéhez van olyan D környezete, hogy a D -ből induló minden megoldás G -ben halad, azaz ha $r(t_0) \in D$, akkor $r(t) \in G$ minden $t > t_0$ esetén.

Az x_o egyensúly **aszimptotikusan stabil**, ha stabil és van az x_o -nak olyan Δ környezete, hogy a Δ -ból induló minden r megoldásra $\lim_{t \rightarrow \infty} r(t) = x_o$ teljesül.

Az egyensúlyok egy E összessége **együttesen aszimptotikusan stabil**, ha az E minden x_o elemére teljesül, hogy

– stabil,

– van olyan Δ környezete, hogy a Δ -ból induló minden megoldásra $\lim_{t \rightarrow \infty} r(t)$

az E lezártjában van.

8.2. Szemléltetésképpen tekintsünk egyszerű mechanikai példát, ahol a differenciálegyenlet egy tömegpontra vonatkozó Newton-egyenlet (amely másodrendű) átírva a helyzetre és a sebességre (így lesz elsőrendű).

Tekintsünk egy tömegpontot, amely egy félgömb alakú csupor belső felületén mozoghat (természetesen a Föld gravitációs terében).

A tömegpont egyensúlya: a csupor alsó pontján (helyzet) a nulla sebesség.

Ha nincs súrlódás, akkor ez az egyensúly stabil: ha egy kicsit arrébb tesszük a tömegpontot (helyzetváltoztatás), vagy meglökjük (sebességváltoztatás), akkor az egyensúly közelében maradó mozgás jön létre, vagyis a tömegpont nem távolodik el nagyon az alsó ponttól, és a sebessége sem lesz túl nagy.

Ha van súrlódás, akkor az egyensúly aszimptotikusan stabil: ha egy kicsit arrébb tesszük vagy meglökjük a tömegpontot, akkor egyrészt az egyensúly közelében maradó mozgás jön létre, másrészt az idő múlásával a tömegpont megáll az alsó ponton.

Tekintsünk most egy tömegpontot, amely egy vízszintes ereszcsonna belső felületén mozoghat (természetesen a Föld gravitációs terében).

A tömegpont egyensúlyainak összessége: az ereszcsonna gerincén (helyzetek) a nulla sebesség.

Ha nincs súrlódás, akkor egyetlen egyensúly sem stabil: akárhol is áll a tömegpont, ha vízszintesen egy kicsit meglökjük, akkor messzire eltávolodik az eredeti egyensúlyi helyzetétől.

Ha van súrlódás, akkor az egyensúlyok halmaza együttesen aszimptotikusan stabil: ha az álló tömegpontot egy kicsit arrébb tesszük (helyzetváltoztatás), vagy kicsit meglökjük (sebességváltoztatás), akkor egyrészt az eredeti egyensúly közelében maradó mozgás jön létre, másrészt az idő múlásával a tömegpont megáll az eredeti egyensúlyi helyzet közelében.

8.3. A stabilitáselmélet alapvető tételei a következők.

Mindenek előtt emlékeztetünk arra, hogy az $F : X \rightarrow X$ függvénynek egy x pontban a deriváltja, amelyet $DF(x)$ -szel jelölünk, $X \rightarrow X$ lineáris leképezés (ha $X = \mathbb{R}^N$, akkor ez éppen a parciális deriváltakból álló mátrix). Teljesen hasonlóan, egy $L : X \rightarrow \mathbb{R}$ függvénynek az x pontbeli deriváltja a $DL(x) : X \rightarrow \mathbb{R}$ lineáris leképezés.

Egy $L : X \rightarrow \mathbb{R}$ folytonosan differenciálható függvényre vezessük be az

$$\dot{L}(x) := DL(x) \cdot F(x)$$

jelölést; az $x \mapsto \dot{L}(x)$ függvény az L -nek az F vektormező szerinti deriváltja, amelyet szokás az L differenciálegyenlet menti deriváltjának is hívni.

Ha r a differenciálegyenlet megoldása, akkor

$$(L \circ r)' = \dot{L} \circ r.$$

Ha x_0 a differenciálegyenlet egyensúlya, akkor $\dot{L}(x_0) = 0$.

1. Állítás Legyen x_0 a 8.1. (*) differenciálegyenlet egyensúlya. Ha létezik az x_0 egy környezetében értelmezett folytonosan differenciálható L függvény úgy, hogy

- L -nek szigorú lokális maximuma van x_0 -ban,
 - \dot{L} -nak (szigorú) lokális minimuma van x_0 -ban,
- akkor x_0 (aszimptotikusan) stabil egyensúly.

Ha

- L -nek nincs lokális maximuma x_0 -ban,
 - \dot{L} -nak szigorú lokális minimuma van x_0 -ban,
- akkor x_0 instabil egyensúly.

Az L függvényt, amellyel a fentiek szerint következtethetünk a stabilitási tulajdonságra, *Ljapunov-függvénynek* szokás hívni.

2. Állítás Legyen most $F(x) = Ax$, ahol $A : X \rightarrow X$ lineáris leképezés, és $Ax_0 = 0$.

(i) Ha az A lineáris leképezés minden sajátértékének a valós része negatív, akkor x_0 aszimptotikusan stabil egyensúly.

(ii) Ha az A lineáris leképezésnek van olyan sajátértéke, amelynek a valós része pozitív, akkor x_0 instabil egyensúly.

(iii) Ha az A lineáris leképezésnek nincs pozitív valós részű sajátértéke, továbbá

- minden nulla valós részű sajátértékének algebrai és geometriai multiplicitása megegyezik, akkor x_0 stabil egyensúly,

- van olyan nulla valós részű sajátértéke, amelynek algebrai és geometriai multiplicitása különbözik, akkor x_0 instabil egyensúly.

(iv) $\text{Ker} A$ akkor és csak akkor szigorúan aszimptotikusan stabil, ha az A nulla sajátértékének algebrai és geometria multiplicitása megegyezik, minden más sajátértékének a valós része negatív.

3. Állítás Legyen x_0 a 8.1. (*) differenciálegyenlet egyensúlya. Ha a $DF(x_0)$ lineáris leképezés

(i) minden sajátértékének a valós része negatív, akkor x_0 aszimptotikusan stabil,

(ii) valamelyik sajátértékének a valós része pozitív, akkor x_0 instabil.

adiabata 4.1.
állapot 1.5., 1.1.,
 egyensúlyi 10.1.
 nyugalmi 10.1.
 stacionárius 10.1.
állapotgörbék 4.
 ideális gázé 4.3.
 van der Waals anyagé 4.4.
anyag, egyszerű 1.5.
átalakulási hő 3.12.
átvándorlás 9.3.

belső energia
 fajlagos 1.1.
 teljes 8.2.
belső stabilitási feltételek 1.5.
binodális görbe 7.7.

Carnot-körfolyamat 12.13.4.
Clausius–Clapeyron-egyenlet 7.8.

diffúziós folyamatok 15., 16.
dinamikai egyenlet 9.3., 10.1.
dinamikai mennyiség 9.3., 10.1.
disszipációs egyenlőtlenség 10.5.5.

egyensúly 10.1.
egyensúlyi tulajdonság 10.5.4.
első főtétel 9.3.
energiaszállítás 9.3.

entalpia
 fajlagos 1.2.
 teljes 8.2.

entrópia
 fajlagos 1.2.
 teljes 8.2.
 stabilitási szerepe 12.12.2.,
 szélsőértéke 12.12.3., 13.11.3.

entrópiatermelés 12.12.2.,
entropikuság 1.5., 5.2., 8.4.
extenzív mennyiség 1.1.

fajhő 3.7.
fázis 6.2.
fázisátalakulás 17.
fáziskapcsolat
 nulladrendű 7.2.
 másodrendű 7.3.
 elsőrendű 7.5.
feszültségi együttható 3.6.

folyamat 9.2.
 adiabatikus 3.2.
 izobár 3.2.
 izochór 3.2.
 izoterm 3.2.

Gay-Lussac kísérlete 16.3.3.
 Gibbs–Duhem-reláció 1.5.

hőátadás 9.3.
 hőerőgép 12.13.
 hőmérséklet 1.1.
 hőtágulás
 normális 3.9.
 hőtágulási együttható 3.4.
 hővezetés
 közvetlen 10.5.3.
 közvetett 10.5.3.

ideális gáz 2.1.
 intenzív mennyiség 1.1.
 izoterma 4.1.
 bigskip
 kanonikus változók 5.
 keresztthatás 10.8.
 kompresszibilitás 3.5.
 konstitúció
 függvény 1.5.
 tartomány 1.5.
 kölcsönösségi tulajdonság 10.5.2.
 környezet 10.
 kritikus pont 7.6.

lambda-átmenet 7.3.
 látens hő 3.8.

második főtétel 12.14., 13.12.
 munkavégzés 9.3.
 ideális 9.4.

Nernst-tulajdonság 1.9.

nyomás 1.1.

Onsager-féle tulajdonságok 10.8.2.

párközi vezetési mátrix 10.8.2.
 pszeudolináris mennyiségek 10.8.

részecskeszám 8.1.

spinodális görbe 4.4.1.
stabilitás feltételei 12.12.1., 13.11.1.

szabad energia
fajlagos 1.2.
teljes 8.2.
szélsőérték-tulajdonság 12.12.3., 13.11.3.

teljes mennyiségek 8.2., 8.3.
térfogat
fajlagos 1.1.
teljes 8.2.

termodinamikai erő 10.7.
kanonikus 10.7.

test 8.
túlhevítés, túlhűtés 17.4.

van der Waals-anyag 2.2.
kritikus mennyiségei 4.4.1.
fázisai 7.7.
elsőrendű fáziskapcsolatai 7.7.

végtelen gyors, lassú 12.12.4.
veszteségi tényezők 9.4.