

# Közönséges termodinamika

Matolcsi Tamás

1999



# Tartalomjegyzék

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Előszó</b>  | <b>13</b> |
| <b>Bevezetés</b>   | <b>19</b> |
| <b>I. EGYSZERŰ ANYAGOK</b>   | <b>25</b> |
| 1. Konstitúciós függvények . . . . .   | 25        |
| 1.1. Az alapvető termodinamikai mennyiségek . . . . .                        | 25        |
| 1.2. Egyéb termodinamikai mennyiségek . . . . .                              | 27        |
| 1.3. A termodinamikai mennyiségek közti összefüggések<br>szabályai . . . . . | 27        |
| 1.4. Az alapszabályok formalizálása . . . . .                                | 27        |
| 1.5. Rendes egyszerű anyagok . . . . .                                       | 28        |
| 1.6. Entropikuság . . . . .  | 29        |
| 1.7. Egy speciális típusú entropikus anyag . . . . .                         | 30        |
| 1.8. A Nernst-féle tulajdonság . . . . .                                     | 30        |
| 1.9. Feladatok . . . . .   | 31        |
| 2. Néhány speciális egyszerű anyag . . . . .                                 | 33        |
| 2.1. Az ideális gázok . . . . .  | 33        |
| 2.2. A van der Waals-féle anyagok . . . . .                                  | 34        |
| 2.3. A Clausius-féle anyagok . . . . .                                       | 35        |
| 2.4. A Berthelot-féle anyagok . . . . .                                      | 36        |
| 2.5. A Kammerlingh Onnes-féle anyagok . . . . .                              | 36        |
| 2.6. Megjegyzések . . . . .  | 37        |
| 2.7. Feladatok . . . . .   | 37        |
| 3. Állapotváltozás-jellemzők . . . . .                                       | 38        |
| 3.1. Jelölési megállapodás . . . . .   | 38        |
| 3.2. Speciális típusú folyamatok . . . . .                                   | 38        |
| 3.3. Egyéb kényszerfolyamatok . . . . .                                      | 39        |
| 3.4. Hőtágulási együtthatók . . . . .  | 40        |
| 3.5. Rugalmassági együtthatók, kompresszibilitás . . . . .                   | 40        |
| 3.6. Feszültségi együtthatók . . . . .                                       | 41        |
| 3.7. Fajhők . . . . .  | 41        |
| 3.8. Látens hők . . . . .  | 42        |
| 3.9. A hőtágulási tulajdonság . . . . .                                      | 42        |
| 3.10. Az állapotváltozás-jellemzők gyakorlati jelentősége . . . . .          | 42        |
| 3.11. Az ideális gáz állapotváltozás-jellemzői . . . . .                     | 43        |
| 3.12. Halmazállapotváltozás-jellemzők . . . . .                              | 43        |
| 3.13. Feladatok . . . . .  | 44        |

|  |  |           |
|--|--|-----------|
| 4.   | Állapotgörbék . . . . .  | 45        |
| 4.1.   | Általános tudnivalók . . . . .                                       | 45        |
| 4.2.   | Adiabaták . . . . .  | 46        |
| 4.3.   | Az ideális gáz állapotgörbéi . . . . .                               | 46        |
| 4.4.   | A van der Waals-anyag állapotgörbéi . . . . .                        | 48        |
| 4.5.   | Feladatok . . . . .  | 52        |
| 5.   | Kanonikus változók . . . . .   | 52        |
| 5.1.   | Alapvető összefüggések . . . . .                                     | 52        |
| 5.2.   | Egyszerű anyag kanonikus alakja . . . . .                            | 54        |
| 5.3.   | Entropikusság a kanonikus változóknak . . . . .                      | 54        |
| 5.4.   | Ideális és van der Waals-féle anyagok<br>kanonikus alakja . . . . .  | 55        |
| 5.5.   | Feladatok . . . . .  | 55        |
| 6.   | Fázisok . . . . .  | 56        |
| 6.1.   | Bevezető gondolatok . . . . .  | 56        |
| 6.2.   | A fázis definíciója . . . . .  | 57        |
| 6.3.   | A van der Waals-anyag fázisai . . . . .                              | 58        |
| 6.4.   | Fázisok a kanonikus változóknak . . . . .                            | 58        |
| 6.5.   | A fázisok hőmérséklet–nyomás-jellemzése . . . . .                    | 59        |
| 6.6.   | A változók cserélgetése . . . . .                                    | 60        |
| 6.7.   | Egy hasznos formalizmus . . . . .                                    | 60        |
| 6.8.   | Feladatok . . . . .  | 61        |
| 7.   | Fáziskapcsolatok . . . . .   | 62        |
| 7.1.   | Bevezető gondolatok . . . . .  | 62        |
| 7.2.   | Nulladrendű fáziskapcsolatok . . . . .                               | 62        |
| 7.3.   | Másodrendű fáziskapcsolatok . . . . .                                | 62        |
| 7.4.   | $\lambda$ -átmenetek . . . . .                                       | 63        |
| 7.5.   | A másodrendű fáziskapcsolatok osztályozásáról . . . . .              | 64        |
| 7.6.   | Elsőrendű fáziskapcsolatok . . . . .                                 | 64        |
| 7.7.   | A Clausius–Clapeyron-egyenlet . . . . .                              | 65        |
| 7.8.   | Átalakulási hő . . . . .   | 66        |
| 7.9.   | Kritikus pontok . . . . .  | 66        |
| 7.10.  | A van der Waals-anyag elsőrendű fáziskapcsolatai . . . . .           | 66        |
| 7.11.  | Feladatok . . . . .  | 67        |
| 8.   | Testek . . . . .   | 68        |
| 8.1.   | A test fogalma . . . . .   | 68        |
| 8.2.   | A teljes mennyiségek . . . . .                                       | 69        |
| 8.3.   | A teljes kanonikus változók . . . . .                                | 70        |
| 8.4.   | Entropikusság a teljes kanonikus változóknak . . . . .               | 71        |
| 8.5.   | Egy hasznos formalizmus . . . . .                                    | 72        |
| 8.6.   | Feladatok . . . . .  | 72        |
| <b>II. EGYSZERŰ TESTEK RENDSZERE; ÁTTEKINTÉS</b> |  | <b>73</b> |
| 9.   | Folyamatok dinamikája . . . . .                                      | 73        |
| 9.1.   | Bevezető gondolatok . . . . .  | 73        |
| 9.2.   | A dinamikai egyenlet . . . . .                                       | 73        |
| 9.3.   | A munkavégzés és az energiaszállítás . . . . .                       | 74        |
| 9.4.   | A fajlagos és a teljes dinamikai mennyiségek<br>kapcsolata . . . . . | 75        |

|        |   |    |
|--------|---|----|
| 9.5.   | Testek rendszere . . . . .                                    | 76 |
| 9.6.   | A kölcsönhatások függetlensége . . . . .                      | 77 |
| 10.    | A dinamikai mennyiségek tulajdonságai . . . . .               | 77 |
| 10.1.  | Jelölési megállapodás . . . . .                               | 77 |
| 10.2.  | A dinamikai mennyiségek pontos alakja . . . . .               | 77 |
| 10.3.  | Alaptulajdonságok . . . . .                                   | 77 |
| 10.4.  | “A nem kompenzált hő” . . . . .                               | 78 |
| 10.5.  | Közvetett hővezetés . . . . .                                 | 78 |
| 10.6.  | Megállapodás a dinamikai mennyiségekről . . . . .             | 79 |
| 10.7.  | Kölcsönhatások szigetelése . . . . .                          | 80 |
| 10.8.  | Az egyensúlyi tulajdonságok . . . . .                         | 80 |
| 10.9.  | Még egyszer a jelölésekről . . . . .                          | 82 |
| 11.    | Energiadisszipáció . . . . .                                  | 82 |
| 11.1.  | Bevezető gondolatok . . . . .                                 | 82 |
| 11.2.  | A dinamikai mennyiségek disszipációs tulajdonsága . . . . .   | 82 |
| 11.3.  | A disszipációs tulajdonság kanonikus alakja . . . . .         | 83 |
| 12.    | Termodinamikai erők . . . . .                                 | 83 |
| 12.1.  | Bevezető gondolatok . . . . .                                 | 83 |
| 12.2.  | Kanonikus termodinamikai erők . . . . .                       | 84 |
| 12.3.  | Pszudolineáris dinamikai mennyiségek . . . . .                | 85 |
| 12.4.  | A párközi vezetési mátrix . . . . .                           | 86 |
| 12.5.  | Megjegyzés . . . . .  | 87 |
| 12.6.  | A párközi vezetési mátrixok nem egyértelműsége . . . . .      | 88 |
| 12.7.  | Mechanikailag erős rugózkodás . . . . .                       | 88 |
| 12.8.  | A kanonikus vezetési mátrix szimmetriatulajdonságai . . . . . | 88 |
| 12.9.  | A disszipációs tulajdonság a pszudolineáris esetben . . . . . | 89 |
| 12.10. | Feladatok . . . . .   | 89 |

### III. SPECIÁLIS RENDSZEREK TÖMEGCSERE NÉLKÜL 91

|        |  |     |
|--------|--|-----|
| 13.    | Egy test adott környezetben . . . . .                      | 91  |
| 13.1.  | Bevezető megjegyzések . . . . .                            | 91  |
| 13.2.  | Általános formulák . . . . .                               | 91  |
| 13.3.  | Kényszer nélküli folyamatok . . . . .                      | 94  |
| 13.4.  | Izochór folyamatok . . . . .                               | 97  |
| 13.5.  | Adiabatikus folyamatok . . . . .                           | 98  |
| 13.6.  | Izoterm folyamatok . . . . .                               | 101 |
| 13.7.  | Izobár folyamatok . . . . .                                | 103 |
| 13.8.  | Rugalmas burok . . . . .                                   | 106 |
| 13.9.  | Szélsőérték-tulajdonságok . . . . .                        | 107 |
| 13.10. | Megjegyzések az intenzív kényszerekről . . . . .           | 108 |
| 13.11. | Kényszer helyett vezérlés . . . . .                        | 111 |
| 13.12. | Hőerőgépek . . . . .                                       | 112 |
| 13.13. | Termikus határfok maximális teljesítmény mellett . . . . . | 115 |
| 13.14. | Megjegyzések a második főtételről . . . . .                | 116 |
| 13.15. | Feladatok . . . . .  | 117 |
| 14.    | Két test adott környezetben . . . . .                      | 119 |
| 14.1.  | Bevezető megjegyzések . . . . .                            | 119 |
| 14.2.  | Általános formulák . . . . .                               | 119 |
| 14.3.  | Kényszermentes rendszer . . . . .                          | 122 |

|        |  |     |
|--------|--|-----|
| 14.4.  | Rögzített együttes térfogat . . . . .                          | 123 |
| 14.5.  | Rögzített együttes térfogat és együttes hőszigetelés . . . . . | 126 |
| 14.6.  | Rögzített együttes térfogat és egyedi hőszigetelések . . . . . | 128 |
| 14.7.  | Rögzített egyedi térfogatok . . . . .                          | 130 |
| 14.8.  | Rögzített egyedi térfogatok és együttes hőszigetelés . . . . . | 132 |
| 14.9.  | Egyedi hőszigetelések . . . . .                                | 133 |
| 14.10. | Együttes hőszigetelés . . . . .                                | 134 |
| 14.11. | Állandó hőmérséklet . . . . .                                  | 135 |
| 14.12. | Állandó hőmérséklet és rögzített együttes térfogat . . . . .   | 136 |
| 14.13. | Állandó nyomás . . . . .                                       | 137 |
| 14.14. | Állandó nyomás és együttes hőszigetelés . . . . .              | 139 |
| 14.15. | Szélsőérték-tulajdonságok . . . . .                            | 140 |
| 14.16. | Ismét a második főtételről . . . . .                           | 142 |
| 14.17. | Feladatok . . . . .  | 144 |

#### IV. EGYSZERŰ TESTEK RENDSZERE; ÁLTALÁNOS TÁRGYALÁS

147

|        |   |     |
|--------|---|-----|
| 15.    | Rendszerek leírása . . . . .  | 147 |
| 15.1.  | Testek rendszerének pontos meghatározása . . . . .                      | 147 |
| 15.2.  | Megjegyzések . . . . .  | 150 |
| 15.3.  | Az egyensúlyi és a disszipációs tulajdonság<br>következményei . . . . . | 150 |
| 15.4.  | Egyensúly . . . . .   | 151 |
| 15.5.  | Feladatok . . . . .   | 153 |
| 16.    | Összefoglaló formulák . . . . .   | 153 |
| 16.1.  | Bevezető megjegyzések . . . . .   | 153 |
| 16.2.  | A dinamikai egyenlet . . . . .  | 153 |
| 16.3.  | Kényszerek . . . . .  | 155 |
| 16.4.  | A pszeudolineáris eset . . . . .  | 159 |
| 16.5.  | A disszipációs tulajdonság . . . . .                                    | 161 |
| 16.6.  | Az egyensúly stabilitása . . . . .                                      | 162 |
| 16.7.  | Alkalmazás speciális rendszerekre . . . . .                             | 163 |
| 16.8.  | Az egyensúlyok szigorú aszimptotikus stabilitása . . . . .              | 164 |
| 16.9.  | Az entrópia szélsőérték-tulajdonsága és produkciója . . . . .           | 166 |
| 16.10. | Feladatok . . . . .   | 166 |
| 17.    | Megjegyzések néhány szokásos fogalomra . . . . .                        | 167 |
| 17.1.  | Az Onsager-elmélet . . . . .  | 167 |
| 17.2.  | A Prigogine-elv . . . . .   | 169 |
| 17.3.  | Kölcsönhatások termodinamikai vonatkozásai . . . . .                    | 171 |
| 17.4.  | Entrópia és belső stabilitás . . . . .                                  | 172 |
| 17.5.  | Feladatok . . . . .   | 174 |

#### V. SPECIÁLIS RENDSZEREK TÖMEGCSERÉVEL

175

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 18.   | Diffúziós folyamatok és fázisátalakulások . . . . . | 175 |
| 19.   | Egy test adott környezetben . . . . .               | 176 |
| 19.1. | Általános formulák . . . . .                        | 176 |
| 19.2. | Kényszer nélküli folyamatok . . . . .               | 179 |
| 19.3. | Rögzített térfogat . . . . .                        | 179 |
| 19.4. | Állandó hőmérséklet . . . . .                       | 180 |

|        |  |     |
|--------|--|-----|
| 19.5.  | Állandó nyomás . . . . .   | 182 |
| 19.6.  | Hőszigetelés . . . . .   | 183 |
| 19.7.  | Félig áteresztő fal, rögzített térfogat . . . . .  | 185 |
| 19.8.  | Feladatok . . . . .  | 186 |
| 20.    | Két test adott környezetben . . . . .  | 187 |
| 20.1.  | Általános formulák . . . . .   | 187 |
| 20.2.  | Kényszermentes rendszer . . . . .  | 189 |
| 20.3.  | Rögzített együttes térfogat . . . . .  | 189 |
| 20.4.  | Rögzített együttes részecskeszám . . . . .   | 191 |
| 20.5.  | Rögzített együttes térfogat és részecskeszám . . . . .                                       | 192 |
| 20.6.  | Rögzített együttes térfogat, részecskeszám és<br>belső energia . . . . .                     | 193 |
| 20.7.  | Rögzített egyedi térfogatok, együttes részecskeszám és<br>belső energia . . . . .            | 194 |
| 20.8.  | Állandó hőmérséklet, rögzített együttes térfogat és<br>részecskeszám . . . . .               | 196 |
| 20.9.  | Állandó nyomás, rögzített össz-részecskeszám . . . . .                                       | 197 |
| 20.10. | Rögzített össz-részecskeszám és<br>együttes hőszigetelés . . . . .                           | 198 |
| 20.11. | Rögzített össz-részecskeszám,<br>együttes hőszigetelés és állandó nyomás . . . . .           | 198 |
| 20.12. | Rögzített össz-részecskeszám, együttes<br>hőszigetelés és mechanikai szétválasztás . . . . . | 200 |
| 20.13. | Gázok lehűtése . . . . .   | 200 |
| 20.14. | Feladatok . . . . .  | 203 |
| 21.    | Nullad- és másodrendű fázisátalakulások . . . . .  | 204 |
| 22.    | Elsőrendű fázisátalakulások . . . . .  | 204 |
| 22.1.  | Általános formulák . . . . .   | 204 |
| 22.2.  | Fázisátalakulás adott környezetben . . . . .   | 206 |
| 22.3.  | Fázisátalakulás a környezettől elszigetelve . . . . .  | 208 |
| 22.4.  | Tűlhűtés, túlhevítés . . . . .   | 209 |

## VI. ÖSSZETETT ANYAGOK

### (ELEGYEK, KEVERÉKEK, OLDATOK)

213

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 23.   | Konstitúciós függvények . . . . .                   | 213 |
| 23.1. | A koncentrációk . . . . .                           | 213 |
| 23.2. | Az összetett anyagok pontos meghatározása . . . . . | 213 |
| 23.3. | Jelölési megállapodás . . . . .                     | 215 |
| 23.4. | Kanonikus változók . . . . .                        | 215 |
| 23.5. | Entropikusság . . . . .                             | 216 |
| 23.6. | Egy hasznos formalizmus . . . . .                   | 217 |
| 23.7. | Állapotváltozás-jellemzők . . . . .                 | 217 |
| 23.8. | Feladatok . . . . .                                 | 218 |
| 24.   | Ideális elegyek . . . . .                           | 218 |
| 24.1. | Az ideális elegyek fogalma . . . . .                | 218 |
| 24.2. | A tisztasági határfeltételek . . . . .              | 219 |
| 24.3. | A reguláris tartomány . . . . .                     | 220 |
| 24.4. | Entropikus anyagok ideális elegye . . . . .         | 221 |
| 24.5. | Ideális gázok ideális elegye . . . . .              | 222 |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 24.6. | Azonos anyagok ideális elegye . . . . .  | 223 |
| 24.7. | A Gibbs-paradoxon . . . . .  | 225 |
| 24.8. | Feladatok . . . . .  | 225 |
| 25.   | Nem ideális elegyek . . . . .  | 226 |
| 25.1. | Parciális nyomások, Henry-törvény . . . . .                                    | 226 |
| 25.2. | Fugacitások, Lewis–Randall-szabály . . . . .                                   | 227 |
| 26.   | Elegyítéssel kapcsolatos néhány jelenség . . . . .                             | 228 |
| 26.1. | Tapasztalati tények . . . . .  | 228 |
| 26.2. | Az állapotmennyiségek változása . . . . .                                      | 228 |
| 26.3. | Elegyítési hő . . . . .  | 229 |
| 26.4. | Fagyáspont-csökkenés . . . . .   | 229 |
| 26.5. | Ozmózis . . . . .  | 230 |
| 26.6. | Feladatok . . . . .  | 231 |
| 27.   | Fázisok, fáziskapcsolatok . . . . .  | 231 |
| 27.1. | Fázisok . . . . .  | 231 |
| 27.2. | Fáziskapcsolatok . . . . .   | 232 |
| 27.3. | Fázisfelületek . . . . .   | 232 |
| 27.4. | Különböző elegyek fáziskapcsolatai . . . . .                                   | 234 |
| 27.5. | Feladatok . . . . .  | 235 |
| 28.   | Elegycsaládok . . . . .  | 235 |
| 28.1. | Az elegycsaládok meghatározása . . . . .                                       | 235 |
| 28.2. | Kanonikus változók . . . . .   | 237 |
| 28.3. | Entropikus elegycsaládok . . . . .   | 237 |
| 28.4. | Feladatok . . . . .  | 238 |
| 29.   | Testek . . . . .   | 238 |
| 29.1. | A testek meghatározása . . . . .   | 238 |
| 29.2. | A teljes mennyiségek . . . . .   | 238 |
| 29.3. | A teljes kanonikus változók . . . . .  | 240 |
| 29.4. | Entropikuság a teljes kanonikus változóiban . . . . .                          | 241 |
| 29.5. | Egy hasznos formalizmus . . . . .  | 242 |
| 29.6. | Feladatok . . . . .  | 242 |
| 30.   | Termodinamikai erők . . . . .  | 243 |
| 30.1. | Az értelmezés problémája . . . . .   | 243 |
| 30.2. | A probléma megoldása . . . . .   | 243 |
| 31.   | Testek rendszere . . . . .   | 244 |
| 31.1. | Pontos meghatározás . . . . .  | 244 |
| 31.2. | Korlátozások . . . . .   | 246 |
| 31.3. | Összefoglaló formulák . . . . .  | 247 |
| 31.4. | Entropikus testek . . . . .  | 247 |
| 32.   | Egy test adott környezetben . . . . .  | 248 |
| 32.1. | A leírás kerete . . . . .  | 248 |
| 32.2. | Kényszermentes rendszer . . . . .  | 248 |
| 32.3. | Szelektív átvándorlás, rögzített térfogat . . . . .                            | 249 |
| 32.4. | Szelektív átvándorlás . . . . .  | 250 |
| 32.5. | Feladatok . . . . .  | 250 |
| 33.   | Két test adott környezetben . . . . .  | 251 |
| 33.1. | A leírás általános kerete . . . . .  | 251 |
| 33.2. | Rögzített összenergia és ösztérfogat . . . . .                                 | 251 |
| 33.3. | Szelektív átvándorlás, rögzített összenergia és<br>egyedi térfogatok . . . . . | 252 |



|       |                                 |     |
|-------|---------------------------------|-----|
| 33.4. | Szelektív átvándorlás . . . . . | 253 |
| 33.5. | Túltelített oldatok . . . . .   | 254 |
| 33.6. | Feladatok . . . . .             | 255 |

## VII. KÉMIAI REAKCIÓK 257

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 34.   | A kémiai reakciók jellemzői . . . . .                                   | 257 |
| 34.1. | Bevezető gondolatok . . . . .   | 257 |
| 34.2. | Sztöchiometriai tényezők . . . . .                                      | 257 |
| 34.3. | A kémiai affinitás . . . . .  | 258 |
| 34.4. | A reakció mértéke . . . . .   | 258 |
| 34.5. | Entropikus test . . . . .   | 259 |
| 34.6. | Feladatok . . . . .   | 259 |
| 35.   | A kémiai reakciók dinamikája . . . . .                                  | 260 |
| 35.1. | A dinamikai egyenlet . . . . .  | 260 |
| 35.2. | Termodinamikai erők . . . . .   | 260 |
| 35.3. | Az affinitás szerepe . . . . .  | 260 |
| 35.4. | Katalizátorok . . . . .   | 262 |
| 35.5. | A tömeghatás törvénye . . . . .   | 262 |
| 35.6. | Feladatok . . . . .   | 263 |
| 36.   | Reakcióhők . . . . .  | 263 |
| 36.1. | Elszigetelt test energiaváltozása . . . . .                             | 263 |
| 36.2. | Rögzített térfogatú és hőmérsékletű test<br>energiaváltozása . . . . .  | 263 |
| 36.3. | Rögzített hőmérsékletű és nyomású test<br>energiaváltozása . . . . .    | 264 |
| 37.   | Kémiai reakciók leírása . . . . .                                       | 264 |
| 37.1. | Bevezető gondolatok . . . . .   | 264 |
| 37.2. | A kémiai reakciók pontos meghatározása . . . . .                        | 265 |
| 37.3. | Az egyensúlyi és a disszipációs tulajdonság<br>következményei . . . . . | 267 |
| 37.4. | Összefoglaló formulák . . . . .   | 267 |
| 38.   | Speciális kémiai reakciók . . . . .                                     | 269 |
| 38.1. | Kényszer nélküli reakciók . . . . .                                     | 269 |
| 38.2. | Állandó térfogat . . . . .  | 269 |
| 38.3. | Állandó hőmérséklet . . . . .   | 269 |
| 38.4. | Állandó nyomás . . . . .  | 270 |
| 38.5. | Hőszigetelés . . . . .  | 270 |
| 38.6. | Feladatok . . . . .   | 271 |

## VIII. KIBŐVÍTETT KÖZÖNSÉGES TERMODINAMIKA 273

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 39.   | Termodinamikai test és mechanikai test kölcsönhatása . . . . . | 273 |
| 39.1. | A leírás problémái . . . . .                                   | 273 |
| 39.2. | Egy új dinamikai egyenlet . . . . .                            | 274 |
| 39.3. | Feladatok . . . . .  | 275 |
| 40.   | Kibővített termodinamikai testek és folyamataik . . . . .      | 276 |
| 40.1. | Bevezető gondolatok . . . . .                                  | 276 |
| 40.2. | A kibővített termodinamikai anyag és test . . . . .            | 276 |
| 40.3. | Folyamatok leírása . . . . .                                   | 277 |
| 40.4. | Feladat . . . . .  | 278 |

|        |  |     |
|--------|--|-----|
| 41.    | Egy test adott környezetben . . . . .                    | 278 |
| 41.1.  | A dinamikai mennyiségek . . . . .                        | 278 |
| 41.2.  | Az egyensúlyi tulajdonság . . . . .                      | 279 |
| 41.3.  | A disszipációs tulajdonság . . . . .                     | 279 |
| 41.4.  | A dinamikai egyenlet . . . . .                           | 279 |
| 41.5.  | Kényszer nélküli folyamatok . . . . .                    | 280 |
| 41.6.  | Izoterm folyamatok . . . . .                             | 282 |
| 41.7.  | Adiabatikus folyamatok . . . . .                         | 283 |
| 41.8.  | Izobár folyamatok . . . . .                              | 284 |
| 41.9.  | A kibővített dinamikai egyenletek határesetek . . . . .  | 284 |
| 41.10. | Feladatok . . . . .                                      | 285 |
| 42.    | A kibővített közönséges termodinamika korlátai . . . . . | 286 |

## IX. ELEKTROMÁGNESES JELENSÉGEK

|                           |   |     |
|---------------------------|---|-----|
| <b>A TERMODINAMIKÁBAN</b> | <b>287</b>  |     |
| 43.                       | Elektromosan tölthető termodinamikai testek . . . . . | 289 |
| 43.1.                     | A töltött test potenciálja . . . . .                  | 289 |
| 43.2.                     | A töltött test nyomása . . . . .                      | 291 |
| 43.3.                     | A töltött test belső energiája . . . . .              | 291 |
| 43.4.                     | Extenzív és intenzív mennyiségek . . . . .            | 292 |
| 43.5.                     | A tölthető test pontos meghatározása . . . . .        | 292 |
| 43.6.                     | Kanonikus változók . . . . .                          | 293 |
| 43.7.                     | Entropikuság . . . . .                                | 293 |
| 43.8.                     | Közönséges tölthető test . . . . .                    | 294 |
| 43.9.                     | Megjegyzések az entropikuságról . . . . .             | 295 |
| 43.10.                    | Két szokásos feltétel . . . . .                       | 296 |
| 43.11.                    | Feladatok . . . . .                                   | 297 |
| 44.                       | Elektromosan tölthető testek folyamatai . . . . .     | 297 |
| 44.1.                     | Dinamikai egyenlet, dinamikai mennyiségek . . . . .   | 298 |
| 44.2.                     | Egyensúlyi tulajdonság, termodinamikai erő . . . . .  | 299 |
| 44.3.                     | Disszipációs tulajdonság . . . . .                    | 300 |
| 44.4.                     | Megjegyzések . . . . .                                | 300 |
| 45.                       | Tölthető test adott környezetben . . . . .            | 301 |
| 45.1.                     | Általános feltételek . . . . .                        | 301 |
| 45.2.                     | Rögzített térfogat . . . . .                          | 301 |
| 45.3.                     | Állandó nyomás . . . . .                              | 302 |
| 45.4.                     | Állandó hőmérséklet . . . . .                         | 303 |
| 45.5.                     | Egyenáramok . . . . .                                 | 304 |
| 45.6.                     | Feladatok . . . . .                                   | 304 |
| 46.                       | Néhány fontos termoelektromos jelenség . . . . .      | 305 |
| 46.1.                     | Alapfeltevések . . . . .                              | 305 |
| 46.2.                     | A Seebeck-hatás . . . . .                             | 305 |
| 46.3.                     | A Peltier-hatás . . . . .                             | 305 |
| 46.4.                     | A Thomson-hatás . . . . .                             | 306 |
| 46.5.                     | Megjegyzés . . . . .                                  | 306 |
| 46.6.                     | Feladat . . . . .                                     | 307 |
| 47.                       | Kvázistacionárius áramok . . . . .                    | 307 |
| 47.1.                     | Kibővített tölthető testek . . . . .                  | 307 |
| 47.2.                     | Folyamatok dinamikája . . . . .                       | 308 |

|        |  |     |
|--------|--|-----|
| 47.3.  | Egy speciális rendszer folyamatai . . . . .            | 308 |
| 47.4.  | Állandó külső potenciál . . . . .                      | 309 |
| 47.5.  | Periodikus külső potenciál . . . . .                   | 310 |
| 47.6.  | A váltóáram hőhatása . . . . .                         | 311 |
| 47.7.  | Komplex ellenállás . . . . .                           | 312 |
| 47.8.  | Feladatok . . . . .                                    | 313 |
| 48.    | Ionokból álló testek . . . . .                         | 313 |
| 49.    | Elektromosan polározható testek . . . . .              | 314 |
| 49.1.  | A polározott test elektromos mezője . . . . .          | 314 |
| 49.2.  | Polározottság adott külső mezőben . . . . .            | 315 |
| 49.3.  | A polározottság molekuláris vonatkozásai . . . . .     | 315 |
| 49.4.  | A Clausius–Mosotti-formula . . . . .                   | 316 |
| 49.5.  | Az indukált polározottság fogalma . . . . .            | 317 |
| 49.6.  | A polározható test pontos meghatározása . . . . .      | 317 |
| 49.7.  | Kanonikus változók . . . . .                           | 319 |
| 49.8.  | Entropikuság . . . . .                                 | 319 |
| 49.9.  | Közönséges polározható test . . . . .                  | 320 |
| 49.10. | Két szokásos feltétel . . . . .                        | 321 |
| 49.11. | Feladatok . . . . .                                    | 321 |
| 50.    | Az indukált polározottság . . . . .                    | 321 |
| 50.1.  | Dielektromos testek . . . . .                          | 321 |
| 50.2.  | A Langevin–Weiss-féle indukált polározottság . . . . . | 322 |
| 50.3.  | A Langevin-függvény tulajdonságai . . . . .            | 323 |
| 50.4.  | Feladatok . . . . .                                    | 323 |
| 51.    | Egyéb tudnivalók . . . . .                             | 324 |
| 51.1.  | Egyensúlyi összefüggések . . . . .                     | 324 |
| 51.2.  | Megjegyzések a szokásos tárgyalásokról . . . . .       | 324 |
| 51.3.  | Vektormennyiségek . . . . .                            | 325 |
| 51.4.  | Feladatok . . . . .                                    | 325 |
| 52.    | Polározható testek folyamatai . . . . .                | 326 |
| 52.1.  | Dinamikai egyenlet, dinamikai mennyiségek . . . . .    | 326 |
| 52.2.  | Egyensúlyi tulajdonság, termodinamikai erő . . . . .   | 326 |
| 52.3.  | Disszipációs tulajdonság . . . . .                     | 327 |
| 52.4.  | Elektrostrikcio . . . . .                              | 328 |
| 53.    | Speciális folyamatok . . . . .                         | 328 |
| 53.1.  | Általános feltételek . . . . .                         | 328 |
| 53.2.  | Rögzített térfogat . . . . .                           | 329 |
| 53.3.  | Állandó nyomás . . . . .                               | 330 |
| 53.4.  | Állandó hőmérséklet . . . . .                          | 331 |
| 53.5.  | Feladatok . . . . .                                    | 331 |
| 54.    | Kibővített polározható testek . . . . .                | 332 |
| 54.1.  | Pontos meghatározás . . . . .                          | 332 |
| 54.2.  | Folyamatok . . . . .                                   | 332 |
| 54.3.  | Egy speciális rendszer folyamatai . . . . .            | 332 |
| 54.4.  | Állandó illetve periodikus külső mező . . . . .        | 333 |
| 54.5.  | Komplex szuszceptancia . . . . .                       | 334 |
| 54.6.  | Feladatok . . . . .                                    | 334 |
| 55.    | Mágnesezhető testek . . . . .                          | 335 |
| 55.1.  | Mágnesezett test és mágneses mező . . . . .            | 335 |
| 55.2.  | A mágnesezettség molekuláris vonatkozásai . . . . .    | 336 |

|       |   |            |
|-------|---|------------|
| 55.3. | A Clausius–Mosotti-formula . . . . .                                      | 336        |
| 55.4. | A mágnesezhető test pontos meghatározása . . . . .                        | 337        |
| 55.5. | Kanonikus változók, entropikusság . . . . .                               | 339        |
| 55.6. | Közönséges mágnesezhető test . . . . .                                    | 339        |
| 55.7. | Két szokásos feltétel . . . . .   | 340        |
| 55.8. | Feladatok . . . . .   | 340        |
| 56.   | Az indukált mágnesezettség . . . . .                                      | 340        |
| 56.1. | Diamágnesség és paramágnesség . . . . .                                   | 340        |
| 56.2. | A Langevin–Weiss-féle indukált mágnesezettség . . . . .                   | 341        |
| 56.3. | A Langevin–Weiss-egyenlet közelítő megoldása . . . . .                    | 341        |
| 56.4. | A Langevin–Weiss-egyenlet megoldásai . . . . .                            | 342        |
| 56.5. | Feladatok . . . . .   | 344        |
| 57.   | Mágnesezhető testek folyamatai . . . . .                                  | 345        |
| 57.1. | Dinamikai egyenlet, dinamikai mennyiségek . . . . .                       | 345        |
| 57.2. | Egyensúlyi tulajdonság, termodinamikai erők . . . . .                     | 345        |
| 57.3. | Disszipációs tulajdonság . . . . .  | 346        |
| 57.4. | Mágneses hűtés . . . . .  | 347        |
| 57.5. | A negatív hőmérsékletről . . . . .  | 348        |
| 58.   | Speciális folyamatok . . . . .  | 349        |
| 58.1. | Általános feltételek . . . . .  | 349        |
| 58.2. | Rögzített térfogat . . . . .  | 350        |
| 58.3. | Hiszterézis . . . . .   | 351        |
| 58.4. | Elmélet és tapasztalat . . . . .  | 352        |
| 58.5. | Feladatok . . . . .   | 352        |
| 59.   | Szupravezetés . . . . .   | 352        |
| 59.1. | Szupravezető testek . . . . .   | 352        |
| 59.2. | A paramágneses és a szupravezető tartomány<br>összekapcsolódása . . . . . | 354        |
| 59.3. | Átmenet a paramágneses és a szupravezető<br>tartomány között . . . . .    | 355        |
| 59.4. | Feladat . . . . .   | 355        |
| 60.   | A hősugárzás . . . . .  | 355        |
| 60.1. | Az elektromágneses sugárzás hőhatása . . . . .                            | 355        |
| 60.2. | Üregbe zárt állóhullámok . . . . .  | 356        |
| 60.3. | A frekvencia-eloszlás . . . . .   | 357        |
| 60.4. | A Planck-féle eloszlás . . . . .  | 357        |
| 60.5. | A fekete test sugárzása . . . . .   | 360        |
| 60.6. | Az elektromágneses sugárzás szerepe a hőátadásban . . . . .               | 360        |
| 60.7. | Feladatok . . . . .   | 361        |
|       | <b>Táblázatok</b>   | <b>363</b> |
|       | <b>Függelék</b>   | <b>373</b> |

## 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 egymásnak. Hallgatólagos 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). Persze nem minden hallgatólagos megállapodás félrevezető, de csak abban az elméletben bízhatunk meg, amelyben nincsenek ilyenek.

A klasszikus mechanika, a kvantummechanika, a klasszikus elektromágneség 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 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). A 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. A homogén eloszlás tehát belső térfogati erőhatás jelenlétében sem feltétlenül igaz.

Vegyünk egy felfújt 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: megegyezik a kinti légnyomás és a gumi nyomásának összegével. Ez a furcsaság úgy valósul meg, hogy a gumi nyomása nem homogén eloszlású: a benti felületén nagyobb, mint a kinti felületén. A gumiburokra sem külső sem belső térfogati erő nem hat. A homogén eloszlás tehát külső és belső térfogati erőhatás híján sem szükségképpen igaz.

Az előbbi példákban mindig kimondtuk, hogy a szóban forgó test nyugszik (értelemszerűen a Földhöz képest, amelyet tehetetlenségi rendszernek tekintünk). 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 lemezjátszó 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 hallgatólagos 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, vajjon 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 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 hallgatóságos megállapodásoknak az áldozata. Érdemes idézni a második főtétel néhány formáját.

Az eredeti, régebbi megfogalmazások:

Kelvin–Planck-féle:

“Nincs olyan periodikusan működő gép (nem létezik olyan körfolyamat), amely pusztán hőfelvétellel munkát végezne,”

“Nincs olyan folyamat, amelynek egyetlen eredménye az, hogy hő teljes egészében munkává alakult.”

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 14.16. pontban rávilágítunk az ilyen “bizonyítás” hibájára, és a 13.14. 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 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 kiegyenlítődségre való törekvés a termodinamika második főtétele.”

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

Carnot megfogalmazására alapozva, amely szerint

“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,”

a második főtételt mostanában leggyakrabban az entrópia segítségével mondják ki:

“Szigetelt rendszerben a stabil egyensúly elérésével az entrópiának maximuma van.”

“Zárt rendszer entrópiája egyensúlyi állapotban maximális.”

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

Többnyire egyenértékűnek tekintik az egyensúlyi állapotra vonatkozó entrópia-maximumot és az entrópia növekedését nem-egyensúlyi folyamatokban. Érdemes megemlíteni, hogy Fényes Imre magyar fizikus mutatta ki igen világosan, hogy ez nem igaz, ami nagyon jól látszik a mi tárgyalásunkból is (lásd 13.9.1. és 14.15.1. ).

Az idézett megfogalmazások hiányosságait is azonnal látjuk. A szigetelt vagy zárt rendszer, a spontán folyamat, a folyamat iránya: ez mind hallgatóságos 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 H. B. Callen *Thermodynamics* c. könyvét, amelyben az entrópiamaximum említett hiányosságát formailag kiköszöbölté azáltal, hogy bevezette a “belső kényszerekkel” megvalósult egyensúlyokat, és az entrópiamaximumot a kényszermentes állapotra követele meg. Ugyanakkor viszont magától értetődőnek vette, 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 állapotváltozások változásának az iránya nincsen meghatározva, tehát a folyamat megfordítható, minden irányban egyformán végbemehet.

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

“Ha egy termodinamikai rendszer állapota oly módon változik meg, hogy tallálható egy olyan folyamat, amely a közbülső állapotoknak ugyanazon a sorozatán fut 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 ugyanazokon 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 ugyanazokon 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 kifejtjünk, az előző példával szemléltetjük. Nézzé valaki egy a Naphoz képest állandó sebességgel mozgó űrhajóból a Földet: azt látja, hogy a Föld egy – mondjuk “jobbmenetes” – spirális pályán halad előre. Tükrözi a mozgást: a Föld ugyanazon a pályán halad visszafelé. Az előzőekben tárgyalt, a Naphoz képest nyugvó megfigyelő szerint tükrözött mozgást viszont úgy látja, hogy a Föld egy “balmenetes” spirálison halad előre.

**5.** A fizika jól működő ágaiban – klasszikus mechanikában, elektromágnesésben, kvantummechanikában – az alapvető fogalom a **folyamat**, amely egy differenciálegyenlet – a Newton-egyenlet, a Maxwell-egyenletek, a Schrödinger-egyenlet – megoldásaként 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 Onsager-féle elmélet tárgyalja. Minthogy a nem-egyensúlyok nem értelmesek a termodinamikában, jól mutatja az Onsager-elmélet 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 lépniünk 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.

Az úgynevezett kontinuum-termodinamika különféle elméletei – jobb volna talán a kontinuum-fizika elnevezés, hiszen ez termodinamikai és mechanikai, esetleg elektromágneses stb. jelenségek együttesét írja le – a fizika említett jól működő ágaival egyenrangú. Itt a testeket jellemző mennyiségeket pontról-pont-

ra és időről-időre változónak tekintjük, a folyamat tehát a téridőben értelmezett valamely függvény, amelyet egy parciális differenciálegyenlet, az úgynevezett mérlegegyenletek rendszere határoz meg. Ennek az elméletnek csak technikai árnyoldala van: matematikailag meglehetősen bonyolult.

Ha a kontinuum-fizikában figyelmen kívül hagyjuk a termodinamikai jelenségeket, akkor a kontinuum-mechanikára (deformálható testek mechanikájára) jutunk. Ezzel tulajdonképpen minden mechanikai jelenség leírható; bizonyos speciális esetekben – amikor a deformáció elhanyagolható – azonban a kontinuum-leírás feleslegesen bonyolult, és jól helyettesíthetjük egy sokkal egyszerűbbel, amelyben a testet merevnek tekintjük, és így parciális differenciálegyenlet helyett közönséges differenciálegyenlettel dolgozhatunk. Jól tudjuk persze, hogy a valóságban a test sohasem merev, erőhatásra mindig deformálódik, de ezt most elhanyagoljuk. Éppen ebben áll a modell-alkotás művésze: megtalálni azt a legegyszerűbb leírást, amely még jól tükrözi a valóságot.

**6.** A szokásos termodinamika helyes megfogalmazását – amelyet **közönséges termodinamikának** hívunk – a mechanika analógiájára érthetjük meg a fentiek szerint. Ha a jelenségek bizonyos körét elhanyagoljuk és a testeket **homogénnek tekintjük** (vagyis a testet jellemző bármely mennyiség ugyanazt az értéket mutatja a test minden pontjában), akkor a kontinuum-fizikai leírást helyettesíthetjük egy olyanval, amelyben a folyamatokat közönséges differenciálegyenlettel határozzuk meg.

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 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.

Felhívjuk a figyelmet, nem tartozik az elmülethez 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.

## Bevezetés

1. Tudjuk jól, hogy a minket körülvevő testek mindegyike néhányszor  $10^{23}$  molekulából áll, amelyek “üzik, vonzzák, taszítják egymást”, közben állandóan elektromágneses sugárzást bocsátanak ki és nyelnek el. Ez a kavargó, nyüzsgő, “lármás” belső élet kifelé többnyire egységes, “csendes”, viszonylagos nyugalomként jelentkezik, amit úgy foghatunk fel, hogy a mikroszkopikus tömegjelenségek nagyrészt kiegyensúlyozzák egymást és csak az átlaguk jelenik meg makroszkopikus szinten. A kontinuum-fizika az ilyen átlagos viselkedések leírásának az elmélete. Ahhoz, hogy a közönséges termodinamikát megértsük, képet kell alkotnunk a kontinuum-fizikáról.

2. Tekintsünk egy testet, amely azonos semleges molekulákból (atomokból) áll. Persze a semleges molekulák is elektromosan töltött részecskékből tevődnek össze, amelyek elektromos sugárzást bocsátanak ki és nyelnek el létezésük során, tehát az elektromágnesség ekkor is jelentős tényezője a molekulák együttesének.

A test állapotára jellemző a molekulák átlagos sebessége. Gondoljuk el például, hogy a test (egy pohár víz) nyugszik hozzánk képest. Ekkor “nagyban” azt tapasztaljuk, hogy a test minden pontja nyugszik hozzánk képest: a test által kitöltött térrész minden pontjában és minden pillanatban az átlagsebesség nulla hozzánk viszonyítva. A Brown-mozgásról szerzett tapasztalataink alapján tudjuk, hogy ez valóban csak az átlagsebesség. A megkavart víz áramlani fog a pohárban, és az áramlást a test által kitöltött térrész pontjaiban megjelenő (átlagos) sebesség jellemzi, amely persze az időnek is függvénye. Látjuk tehát, hogy a test (kontinuum) áramlását, nyugalomát tér- és időpontokhoz rendelt sebességértékekkel jellemezhetjük. Nyugalom és áramlás relatív (megfigyelőtől függő) fogalmak (ami hozzánk képest nyugalom, az máshoz képest áramlás); a mögöttük levő abszolút (megfigyelőtől független) fogalom a létezés. Végül is megállapíthatjuk, hogy a kontinuum létezését a téridőben értelmezett (abszolút) sebesség értékű függvénnyel írhatjuk le, amelyet **sebességmezőnek** hívunk.

A testre jellemző a **sűrűsége** is, vagyis az egységnyi térfogatban található anyagmennyiség azaz tömeg. A sűrűség általában pontonként és időpillanatonként változik, tehát a sűrűséget is a téridőben értelmezett függvénynek fogjuk fel.

Nézzük továbbra is egy megfigyelő szempontjából a kontinuum áramlását. Az áramlásban tömeg, impulzus és energia kerül át egyik helyről a másikra. A tömeg, impulzus és energia megmaradását úgynevezett mérlegegyenletekkel fejezzük ki: egy térrészben levő mennyiség változása egyenlő a térrészből ki- illetve beáramlott mennyiséggel. A mennyiségek áramának két fajtáját különböztetjük meg: a szállítási (konvektív) és vezetési (konduktív) áramot. A szállítási áram a makroszkopikus mozgással, tehát a sebességmezővel kapcsolatos, a vezetési áram a mikroszkopikus mozgással kapcsolatos. Világos, hogy ha a test egy része

egy helyről átkerül egy másik helyre, akkor tömeg és vele együtt impulzus és energia is szállítódik. Viszont áramlás nélkül is továbbítható impulzus és energia: a molekulák a mikroszkopikus mozgásuk folytán lökdösik egymást, ezzel impulzust és energiát adnak át egymásnak; elektromágneses sugárzást bocsátanak ki és nyelnek el, és ezzel is juthat impulzus és energia a test egyik részéből a másikba. Így jön létre a vezetési áram.

Az áramokat tér- és időpontoként az adott pillanatban a tér pontjába helyezett egységnyi felületen az időegység alatt átáramlott mennyiséggel jellemezzük (ezt pontosabb matematikai formába is önthetjük, de nem lesz rá szükségünk), tehát ezek is a téridőben értelmezett különféle értékű függvények. A szállítási áram az adott mennyiség – tömeg, impulzus és energia – sűrűségének és a sebességmezőnek a szorzata. A tömeg sűrűségéről már szóltunk. Az impulzus sűrűsége a tömegsűrűség és a sebességmező szorzata: a molekulák mikroszkopikus mozgása nulla eredő impulzust ad.

Egészen más a helyzet az energiával: a molekulák mikroszkopikus mozgása jelentős járulékot ad az energiasűrűségben. Az energiasűrűséget két részre bonthatjuk: egyrészt a makroszkopikus mozgási energia sűrűségére, amely a tömegsűrűség és a sebességmező négyzetének szorzata osztva kettővel, másrészt a **belső energia** sűrűségére, amely a mikroszkopikus mozgási energiából, a molekulák kölcsönhatási energiájából és a molekulák kémiai energiájából tevődik össze. A belső energia sűrűsége is a testre jellemző mennyiség.

A vezetési áramok szintén jellemzők a testre. A mondottakból nyilvánvaló, hogy a tömegnek nincs vezetési árama. Az impulzus vezetési árama nem más, mint a **nyomástenzor**: az egységnyi felületen időegység alatt átadott impulzus éppen az egységnyi felületre ható erő. A belső energia vezetési áramát **hőáramnak** hívjuk, mert a szokásos “hővezetés” vagy “hőátadás” nem más, mint belső energia vezetési áramlása. Fogadjuk el ugyanis azt a durva képet, hogy a hőmérséklet a molekulák mikroszkopikus mozgási energiájával arányos. Egymásra teszünk két különböző hőmérsékletű testet. Az érintkezési felületen ütköznek a két test molekulái; a nagyobb hőmérsékletű test gyorsabb mikroszkopikus mozgást végző molekulái az ütközések során energiát adnak át a kisebb hőmérsékletű test lassabb molekuláinak. Belső energia vezetődött át az egyik testből a másikba, amit a szokásos makroszkopikus nézőpontból úgy fogalmazunk meg, hogy hő áramlott az egyik testből a másikba.

**3.** Célszerű a továbbiak miatt a tömegsűrűség helyett annak reciprokát használni, amely a tömegegységre eső térfogat, szokásos kifejezéssel a **fajlagos térfogat**. Ugyanakkor a belső energia sűrűsége helyett a tömegegységre eső belső energiát, a **fajlagos belső energiát** vesszük, ami nem más, mint a belső energia sűrűségének és a tömegsűrűségnek a hányadosa.

Legyen  $e$ ,  $\mathbf{u}$ ,  $v$ ,  $\mathbf{k}$  és  $\mathbf{P}$  rendre a fajlagos belső energia, a sebességmező, a fajlagos térfogat, a hőáram és a nyomástenzor; ne feledjük, mindezek a tér időben értelmezett függvények, és hozzátesszük még, hogy nem-relativisztikus elméletet tekintünk. Az energia, az impulzus és a tömeg mérlegegyenlete (nem részletezzük, hogyan) rendre a

$$D_u e = -v(\nabla \cdot \mathbf{k} + \mathbf{P} : \nabla \mathbf{u})$$

$$D_u \mathbf{u} = -v \nabla \cdot \mathbf{P}$$

$$D_u v = v \nabla \cdot \mathbf{u}$$

összefüggésre vezet. Itt  $D_{\mathbf{u}}$  az  $\mathbf{u}$  sebességmező irányú deriváltat jelöli, amelyet szokásosan *szubsztanciális időderiválnak* neveznek, mert a sebességmező által jellemzett testhez képesti időbeli változást írja le;  $\nabla$  a térszerű differenciálás, a pont vektorok skalárszorzatát, a kettőspont tenzorok skalárszorzatát jelöli. Mindezeket pontosabban is kifejtethetnénk, de nem lesz rá szükségünk: a fenti egyenletek csak bizonyos motivációkhoz kellenek.

Rögtön láthatjuk, hogy több az ismeretlen, mint az egyenlet: az egyértelmű megoldáshoz további összefüggések kellenek. Fogadjuk most el, hogy a kontinuum folyamatát egyértelműen jellemzik az egyenletek bal oldalán álló mennyiségek, azaz  $(e, \mathbf{u}, v)$ . Ekkor  $\mathbf{P}$ -t és  $\mathbf{k}$ -t meg kell – és meg is lehet – adni  $(e, \mathbf{u}, v)$  függvényében, így az egyenletek és ismeretlenek száma meg fog egyezni (ami persze még csak reményt ad az egyértelmű megoldhatósághoz).

4. Azonkívül, hogy a belső energia áramát hőáramnak nevezzük, még nem látszik, miként vonatkoznak a fentiek a hőjelenségekre, hiszen az összes eddig bevezetett mennyiség mechanikai alapokon nyugszik. A hőáram-elnevezés indoklását úgy szemléltettük, hogy valamilyen kapcsolatot tétéleztünk fel a hőmérséklet és a belső energia között. Valóban ez az a pont, ahol a hőjelenségek belépnek a fenti egyenletekbe. Közelebbről: a belső energia, noha szemléletes jelentése van, nem közvetlenül mérhető mennyiség. Helyette a  $T$  hőmérséklet áll a rendelkezésünkre. A hőmérséklet szerepel a vezetési áramok megadásában is. Gondoljunk például arra, hogy a gázok  $P$  sztatikus nyomása (amely része a nyomástenzornak) a fajlagos térfogattal és a hőmérséklettel ideális esetben  $Pmv = kT$  formában áll kapcsolatban, ahol  $m$  egy molekula tömege és  $k$  a Boltzmann-állandó. Hasonlóképpen, azt a tapasztalatunkat, hogy a “hő melegebb helyről a hidegebb felé áramlik” a hőáramra vonatkozó  $\mathbf{k} = -\lambda \nabla T$  Fourier-féle összefüggéssel fejezhetjük ki, ahol  $\lambda$  pozitív állandó.

Úgy bonyolódik tehát a helyzet, hogy a vezetési áramokat nem az  $(e, \mathbf{u}, v)$  folyamat függvényében tudjuk természetes módon kifejezni, hanem  $(T, \mathbf{u}, v)$  függvényében. Ugyanakkor persze kell egy kapcsolat  $T$  és  $e$  között is; pontosabban  $e$ -t kell előállítanunk  $(T, \mathbf{u}, v)$  függvényében.

5. A termodinamika szokásos nulladik és második főtételeinek jelentése és igaz volta, láttuk az előszóban, bizonytalan. Ezzel szemben az első főtételek lényegében a szokásos formájában is helytálló. A belső energia fenti mérlegegyenletében felismerhetjük a termodinamika első főtételeit: a belső energia változása a  $-v \nabla \cdot \mathbf{k}$  hőátadás és a  $-v \mathbf{P} : \nabla \mathbf{u}$  munkavégzés eredményeként jön létre. Még közelebb jutunk az ismert formulához, ha feltesszük, hogy  $\mathbf{P} = P \mathbf{I}$ , ahol  $P$  a gázok vagy folyadékok szokásos rugalmas nyomása és  $\mathbf{I}$  az egységtenzor (identitás). Ekkor ugyanis  $-v \mathbf{P} : \nabla \mathbf{u} = -v P \nabla \cdot \mathbf{u} = -P D_{\mathbf{u}} v$ .

A mérlegegyenletek csak a kontinuumban azaz a test belsejében történő változást írják le pontról pontra; a test felületével kapcsolatos jelenségeket – például hőelvezetést a testről – matematikailag határfeltételekkel vesszük figyelembe. Ha csak a test egészét tekintjük, azaz például nem érdekel minket, hogyan oszlik el az energia a testen belül, csak az, mennyi a test összenergiája, akkor az energiára vonatkozó mérlegegyenlet integrálásával és a határfeltételek figyelembevételével azt kapjuk, hogy a test  $t_2$  és  $t_1$  pillanatbeli  $E(t_2)$  illetve  $E(t_1)$  energiájának különbsége megegyezik a  $[t_1, t_2]$  intervallumban a testnek hővezetés útján átadott  $Q(t_1, t_2)$  belső energia, a testen végzett  $W(t_1, t_2)$  munka és a test tömegének megváltozása (a testből való ki- és beáramlás) miatti  $L(t_1, t_2)$

energiaváltozás összegével:

$$E(t_1) - E(t_2) = Q(t_1, t_2) + W(t_1, t_2) + L(t_1, t_2).$$

Ez a termodinamika első főtétele. Többnyire csak arra az esetre idézik, amikor a test anyaga állandó, így a jobb oldal harmadik tagja nulla. Meg kell említenünk, hogy a fenti forma csak azonos, semleges részecskékből álló anyagra vonatkozik. Ha például elektromos jelenségek is felléphetnek, akkor a jobb oldalon megjelenik egy tag, amely az elektromos energiaváltozással kapcsolatos. Általában, ahányféle kölcsönhatásban vesz részt a test, annyi tag szerepel a jobb oldalon.

A termodinamika első főtétele ilyen formában általános abban az értelemben, hogy bármilyen változásra igaz, nincs korlátozva "kvázisztatikus" folyamatra vagy egyébre.

A bal oldalon a test energiája szerepel, amely a mozgási és a belső energia összege. Termodinamikai szempontból az az érdekes, amikor nincs mozgási (sem "haladási" sem "kavargási") energiája, azaz mind  $E(t_1)$  mind  $E(t_2)$  tisztán belső energia: mind a  $t_1$  mind a  $t_2$  pillanatban a test tömegközéppontja nyugszik egy tehetetlenségi rendszerben, és a test pontjai nyugszanak a tömegközépponthez képest. Jól figyeljük meg: nem kell, hogy ez igaz legyen a  $t_1$  és  $t_2$  közötti minden pillanatban, vagyis az egész folyamatban, csak éppen a folyamat kezdetén és végén.

**6.** Amint az előszóban említettük, a közönséges termodinamikát úgy szeretnénk megkapni a kontinuum-fizikából, hogy térben homogén eloszlású folyamatokat tekintünk csak. Ez azt jelenti, hogy minden mennyiség  $\nabla$ -ja nulla az előbb tárgyalt egyenletekben: minden jobb oldal nulla, következésképpen az időderiváltak is nullák, azaz időbeli változás sincs, minden állandó. Nem triviális valóságos homogén folyamat nem létezik. Ez ne zavarjon meg minket, ettől még létrehozhatunk egy modellt homogén termodinamikai folyamatokra, mint ahogy merev testeket is tárgyalunk a mechanikában, noha tudjuk, hogy valóságos merev test sem létezik.

A közönséges termodinamika megalkotásakor elfogadjuk a homogenitásnak azt a következményét, hogy a sebességmező állandó (ne feledjük, itt abszolút sebességmezőről van szó), ugyanakkor a fajlagos térfogatot és a fajlagos belső energiát nem tekintjük állandónak. Az állandó sebességmező kijelöl egy tehetetlenségi megfigyelőt, amelyhez képest a vizsgált test nyugalomban van. A továbbiakban mindent erre a megfigyelőre vonatkoztatunk, anélkül, hogy ezt expliciten kifejeznénk. A közönséges termodinamikában tehát impliciten mindig jelen van egy tehetetlenségi megfigyelő, amelyhez képest a testek nyugalomban vannak. A szubsztanciális időderivált egyszerű idő szerinti deriválásba megy át, amelyet a szokásokhoz híven ponttal jelölünk.

Egy test fajlagos belső energiája és fajlagos térfogata tehát időtől függő mennyiségek; a termodinamika első főtételét, a kontinuumok első egyenletének megfelelőjét  $\dot{e} = q + w$  formában írjuk, ahol  $q$  a fajlagos **hőátadás**,  $w$  a fajlagos **munkavégzés**. Megjegyezzük, hogy  $q$  és  $w$  időegységre vonatkoztatott mennyiségek, tehát teljesítmény jellegűek.

A kontinuumok második egyenletének nincs (nem is kell, hogy legyen) megfelelője a közönséges termodinamikában, hiszen a sebességmezőt állandónak vettük. A kontinuumok harmadik egyenletének jobb oldalán a sebességmező divergenciája áll, a sebességmezőt pedig a második egyenlettel a nyomástenzor hatá-

rozza meg. Közvetve tehát a harmadik egyenlet jobb oldalát a nyomástenzorból kapjuk meg valahogy; a nyomástenzort viszont elő kellett állítanunk a folyamat függvényében. Ezért a kontinuumok harmadik egyenletének a megfelelője  $\dot{v} = f$  alakú, ahol az  $f$  **rugódzást** is ismernünk kell a folyamat függvényében, ugyanúgy, mint  $q$ -t és  $w$ -t is.

**7.** A kontinuum-fizikában a nyomástenzort előállítják  $\mathbf{P} = \mathbf{R} + \mathbf{V}$  alakban, ahol az  $\mathbf{R}$  elasztikus rész írja le a rugalmasságot, a  $\mathbf{V}$  viszkózus rész a belső súrlódást; ezzel az energiadisszipációt – azt a tényt, hogy a belső energia nem alakítható át korlátlanul más energiává, míg más energia minden további nélkül belső energiává “enyészhet” – a

$$-\frac{\mathbf{k} \cdot \nabla T}{T} - \mathbf{V} : \nabla \mathbf{u} \geq 0$$

úgynevezett Clausius–Duhem-egyenlőtlenséggel fogalmazzák meg, ami tehát megszorítást jelent a hőáramra és a viszkózus nyomástenzorra mint az  $(e, v, \mathbf{u})$  függvényére.

A közönséges termodinamikában az energiadisszipációt ennek az egyenlőtlenségnek az analogonjaként fogjuk megfogalmazni.

**8.** Összegezzük az előbbi rávezető gondolataink eredményét.

A kontinuumok elméletében a téridőben értelmezett  $(e, \mathbf{u}, v)$  a folyamat, amelyet a 3. pontban szereplő mérlegegyenletek határoznak meg; a mérlegegyenletek jobb oldalán megjelenő  $\mathbf{P}$  és  $\mathbf{k}$  mennyiségeket meg kell adni az  $(e, \mathbf{u}, v)$  folyamat függvényében úgy, hogy teljesüljön a Clausius–Duhem-egyenlőtlenség.

A közönséges termodinamikában az idő függvényének tekintett  $(e, v)$  a folyamat, amelyet az

$$\begin{aligned} \dot{e} &= q + w, \\ \dot{v} &= f \end{aligned}$$

egyenletek határoznak meg oly módon, hogy  $q$ ,  $w$  és  $f$  meg van adva az  $(e, v)$  folyamat függvényében, és eleget tesznek egy megfelelő disszipációs egyenlőtlenségnek.

A hőjelenségek szokásos formái úgy jelennek meg a közönséges termodinamikában is, hogy a differenciálegyenlet jobb oldalán álló mennyiségeket nem közvetlenül az  $(e, v)$  függvényeként tudjuk megadni, hanem a  $T$  hőmérséklet és a  $P$  nyomás függvényeként, amelyeket viszont ki tudunk fejezni  $(e, v)$ -vel.

A közönséges termodinamika tehát megmondja, mi és hogyan hozza létre a homogén testek folyamatait (dinamikai egyenletek), és mi ad irányt a folyamatok lefolyásának (disszipációs egyenlőtlenségek).

Amit elmondtunk, elektromágnesesen semleges részecskékből álló, változatlan tömegű testre vonatkozott. Most nem térünk ki a változó tömegű, a különböző részecskékből, az elektromos töltéssel rendelkező részecskékből stb. álló testek leírására (majd alaposan tárgyaljuk ezeket is), hisz csak azt akartuk közel hozni, mivel és körülbelül hogyan foglalkozik a közönséges termodinamika.

Még azt kell megemlítenünk, hogy az 5. pontban tárgyalt főtételnél egy kicsit szegényebb a közönséges termodinamikában a folyamatokat meghatározó differenciálegyenletek egyik tagjaként szereplő első főtétel, mert ez csak olyan folyamatokra vonatkozik, amelyekben mozgási energia nem jelenik meg.

**9.** Végül ejtsünk néhány szót a tárgyalás felépítéséről, a matematikai eszközökről és jelölésekről. Azt az utat követjük, hogy az egyes témákat először

“matematikailag lazán” körüljárjuk, megbeszéljük a fizikai tartalmukat, s aztán térünk rá a pontos matematikai definíciókra és állításokra.

A termodinamikai mennyiségeket mint függvények változóit az egyszerű  $e$ ,  $v$ ,  $T$ ,  $P$  stb. betűkkel jelöljük. Ha valamelyiket a többi változójaként fejezzük ki, akkor speciális betűtípusokat használunk. Ha  $T$  és  $v$  a változók, akkor írott betűket:  $\mathbf{e}$ ,  $\mathcal{P}$  stb; ha  $e$  és  $v$  a változók, akkor félkövér betűket:  $\mathbf{T}$ ,  $\mathbf{P}$  stb. Formuláinkban figyelembe vesszük az úgynevezett fizikai dimenziókat az SI méretérendszerre alapozva. A mértékegységekkel kapcsolatos tudnivalókat a Függelék 1. pontja tartalmazza.

Az analízis alapvető fogalmain – nyílt halmaz, halmaz lezártja, folytonosság, differenciálhatóság stb. – túl az inverzfüggvény-tételt és az implicitfüggvény-tételt használjuk minduntalan. A parciális deriváltakat a szokásos – a matematikai pontosság szempontjából hátrányos, de az áttekinthetőség kedvéért itt mégis előnyös – módon a változók kiírásával jelöljük, például  $\frac{\partial \mathbf{e}}{\partial T}$ . Az erre vonatkozó tudnivalókat a Függelék 2. pontjában közöljük. Fontos a részsokaság fogalma is, amelyről a Függelék 3. pontjában szólunk.

A differenciálegyenletekre vonatkozó alapvető egzisztencia- és unicitási tétel kivül a stabilitáselmélet fogalmait és tételeit használjuk lépten-nyomon, mert a közönséges termodinamika egyik alapvető célja az egyensúlyhoz való tartás, az egyensúly beállításának a vizsgálata, amely a Ljapunov-féle stabilitáselméleten alapszik. Az idevágó tudnivalókat a Függelék 4. pontjában közöljük. A stabilitáselmélet alkalmazása szempontjából fontos bizonyos definitási kérdéseket a Függelék 5. pontja tartalmazza.



# I. EGYSZERŰ ANYAGOK

## 1. Konstitúciós függvények

### 1.1. Az alapvető termodinamikai mennyiségek

Egy azonos, elektromosan semleges molekulákból álló anyag termodinamikai állapotának alapvető jellemzői a tapasztalataink szerint az  $e$  fajlagos belső energia, a  $v$  fajlagos térfogat, a  $T$  hőmérséklet, a  $P$  nyomás és a  $\mu$  kémiai potenciál. A közönséges termodinamikában, a kontinuum-elmélettel ellentétben, a tömegegységre eső mennyiségek helyett az egy részecskére eső mennyiségeket szokás tekinteni – mi is ezt tesszük –, tehát a fajlagos jelző jelentése: *egy részecskére eső*. A tömegegységre és az egy részecskére eső mennyiségek között egyszerű összefüggés van, ha az anyag azonos részecskékből (molekulákból, atomokból) áll. 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, hogy szokás a moláris mennyiségeket is használni, amelyek az anyag egy móljára vonatkoznak. Ha  $\hat{V}$  jelöli a moláris térfogatot, akkor  $\hat{V} = Lv$ , ahol  $L$  az Avogadro-féle (Loschmidt-féle) szám, amely kb.  $6 \cdot 10^{23}$ .

A szóban forgó mennyiségek mértékegysége (az SI rendszerben) a felsorolás rendjében:  $J$ ,  $m^3$ ,  $K$ ,  $Pa$  és  $J$ . A fajlagos belső energia, a fajlagos térfogat és a hőmérséklet mindig pozitív értékűek.

Termodinamika-könyvekben sokszor tekintélyes helyet foglal el az abszolút hőmérsékleti skála értelmezése. Ez valóban fontos ismeretelméleti kérdés, csak úgy, 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.

Az előbb felsorolt mennyiségek közül a “hétköznapi” első négyről már szó esett a Bevezetésben is; a kémiai potenciál fizikai jelentését csak a későbbiek világítják meg; most csak annyit mondunk, hogy diffúziókban, fázisátalakulásokban és kémiai folyamatokban játszik fontos szerepet, és azt adja meg, mennyivel változik meg adott körülmények között egy test teljes belső energiája, ha részecskeszáma egységnyivel változik (pl. diffúzió folytán).

A felsorolt öt mennyiség az anyagra jellemző módon összefügg egymással. Megmérve az anyag egyszerre lehetséges belsőenergia-, térfogat-, hőmérséklet-, nyomás- és kémiai potenciál-értékeit megállapíthatjuk – legalábbis elvben – az anyagra jellemző kapcsolatukat. A részecskeszám, a térfogat – következésképpen a fajlagos térfogat –, a nyomás és a hőmérséklet közvetlenül mérhető

mennyiségek.

Érdemes megállni ennél a kijelentésnél, mert 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 Előszó 5. pontjában említettük, jóformán minden fizikai mennyiség mérési utasítása lényegében “egyensúlyban” mőködik 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?

Visszatérve tehát a mondandónkhoz: ismerve a szóban forgó anyag molekulájának a tömegét, az anyagból álló test tömegének a mérésével megállapíthatjuk a részecskeszámot stb., tehát a részecskeszám, a fajlagos térfogat, a nyomás és a hőmérséklet közvetlenül mérhető mennyiségek, viszont a belső energia és a kémiai potenciál nem.

Mínt hogy a kémiai potenciál egy test részecskeszámának változásával kapcsolatos mennyiség és a belső energia változását fejezi ki valamiképp, jó okunk van feltenni, hogy állandó részecskeszám mellett a belső energia független a kémiai potenciáltól. Így a belső energia közvetett mérésére az első főtétel ad lehetőséget. Vesszünk a kérdéses anyagból egy adott részecskeszámú testet, hőszigeteljük, majd valamely ismert  $v_0$  fajlagos térfogattal,  $T_0$  hőmérséklettel és  $P_0$  nyomással (és ismeretlen  $e_0$  fajlagos belső energiával) jellemzett “alapállapotból” kiindulva különféle ismert mennyiségű munkát végzünk rajta, majd megmérjük a térfogatát, a hőmérsékletét és a nyomását. Az első főtétel szerint a végállapot belső energiája épp a végzett munkával különbözik a kiindulási állapot belső energiájától. Így a fajlagos belső energiát – legalábbis elvben – egy additív állandótól (ami az alapállapot fajlagos belső energiája) eltekintve kapcsolatba hozhatjuk a fajlagos térfogattal, a hőmérséklettel és a nyomással.

Ha már ismerjük egy anyag belső energiájának a térfogattal, hőmérséklettel és nyomással való kapcsolatát, akkor ezzel az anyaggal tudjuk mérni a hőátadást ugyancsak az első főtétel szerint: változatlan részecskeszám mellett a hőátadás a belső energia változásának és a munkavégzésnek a különbsége.

Ezután a kémiai potenciál közvetett mérésére a következő eljárást adjuk: vegyünk a mérendő anyagból egy  $v$  fajlagos térfogattal,  $T$  hőmérséklettel és  $P$  nyomással rendelkező testet, hozzuk kapcsolatba egy ugyanilyen anyagú,  $v_0$  fajlagos térfogattal,  $T_0$  hőmérséklettel és  $P_0$  nyomással (és ismeretlen  $\mu_0$  kémiai potenciállal) jellemzett “alapállapotú” testtel, úgy, hogy diffúzió jöhessen létre közöttük. Legyen a testek részecskeszáma  $N$  illetve  $N_0$ . Tartsuk a két test teljes térfogatát állandónak. Ekkor egy “kicsiny”  $\Delta N$  részecskeszám átdiffundálása során mérjük meg a két testnek kívülről átadott  $\Delta Q$  hőt, valamint a két test együttes belső energiájának  $\Delta E$  változását. Ekkor a  $\Delta E = \Delta Q + (\mu - \mu_0)\Delta N$  összefüggésből – legalábbis elvben – meghatározhatjuk a keresett  $\mu$  mennyiséget, azaz egy  $\mu_0$  additív állandótól eltekintve a kémiai potenciált kapcsolatba hozhatjuk a fajlagos térfogattal, a hőmérséklettel és a nyomással.

Ezzel tehát meg tudjuk határozni az anyag egyszerre lehetséges  $e$ ,  $v$ ,  $T$ ,  $P$  és  $\mu$  értékeinek  $\Sigma$  halmazát.

A mondottakat a következő matematikai meghatározásban foglaljuk össze.

**Definíció**  $A (J)^+ \times (m^3)^+ \times (K)^+ \times (Pa) \times (J)$  egy nem üres  $\Sigma$  részhalmazát

**általános egyszerű anyagnak hívjuk.**  $\Sigma$  elemei az anyag állapotai.

Az egyszerű jelző az “azonos (és elektromágnesesen semleges) molekulákból álló” kifejezést foglalja magában, az általános jelző pedig arra utal, hogy ez a legáltalánosabb lehetőség.

## 1.2. Egyéb termodinamikai mennyiségek

Az anyag állapotait az  $(e, v, T, P, \mu)$  szimbólummal jelöljük, ugyanakkor  $e$  stb. jelöli a  $\Sigma \rightarrow (J)^+$ ,  $(e, v, T, P, \mu) \mapsto e$  leképezést is. Ezzel a megállapodással bevezetünk az anyagra vonatkozó néhány függvényt, amelyek fontosak lesznek a későbbiekben.

**Definíció** Legyen  $\Sigma$  egyszerű anyag. Ekkor

- $s := \frac{e + pv - \mu}{T} : \Sigma \rightarrow (J/K)$  az anyag fajlagos entrópiája,
- $h := e + pv = \mu - Ts : \Sigma \rightarrow (J)$  az anyag fajlagos entalpiája,
- $f := e - Ts = \mu - pv : \Sigma \rightarrow (J)$  az anyag fajlagos szabad energiája.

## 1.3. A termodinamikai mennyiségek közti összefüggések szabályai

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

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

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

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  $0^\circ C$  és  $4^\circ C$  tartományban.

Mindez arra int minket, hogy vigyázzunk, ne hamarkodjunk el, ne általánosítsuk könnyelműen a tapasztalatainkat. Ha elfogadunk valamit általános szabálynak, akkor sem azt állítjuk, hogy az feltétlenül teljesül, hanem azzal körülírjuk (és esetleg korlátozzuk) az elmélet érvényességi körét. Ez vonatkozik a későbbiekre is, amikor összetett (nem egyszerű) anyagokkal, elektromágneses jelenségekkel foglalkozunk.

Úgy tűnik, ha az említett második szabályt úgy módosítjuk, hogy lokálisan, azaz egymáshoz közel levő értékekre áll fenn, akkor összhangban maradunk a tapasztalatokkal.

## 1.4. Az alapszabályok formalizálása

Az előbb mondottak matematikai megfogalmazásához tegyük fel, hogy a fajlagos belső energia és a nyomás megadható a fajlagos térfogat és a hőmérséklet

függvényében  $(v, T) \mapsto \epsilon(v, T)$  illetve  $(v, T) \mapsto \mathcal{P}(v, T)$  formában (a következő pontban erre bővebben kitérünk). Ekkor azt mondhatjuk, hogy

- rögzített  $v$  esetén a  $T \mapsto \epsilon(v, T)$  hozzárendelés szigorúan monoton növekvő,
- rögzített  $T$  esetén a  $v \mapsto \mathcal{P}(v, T)$  hozzárendelés lokálisan szigorúan monoton csökkenő.

Hogy félreértés ne essék, leírjuk, mit is jelent ez pontosan: ha  $(v_0, T) \in \text{Dom}\mathcal{P}$ , akkor van a  $v_0$ -nak olyan környezete, hogy abban levő minden  $v_1$ -re és  $v_2$ -re  $(v_1, T), (v_2, T) \in \text{Dom}\mathcal{P}$  esetén  $v_1 < v_2$  pontosan akkor áll fenn, ha  $\mathcal{P}(v_1, T) > \mathcal{P}(v_2, T)$ .

Ha  $\mathcal{P}$  folytonos, a lokális monotonitás azzal egyenértékű, hogy a  $\mathcal{P}(\cdot, T)$  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

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial v} > 0, \quad \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} < 0,$$

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.

## 1.5. Rendes egyszerű anyagok

Az előző pontokban felsorolt tulajdonságokat foglaljuk össze az alábbi matematikai meghatározásában.

**Definíció** A  $\Sigma$  általános egyszerű anyagot **rendesnek** nevezzük, ha létezik

(i)  $D \subset (m^3)^+ \times (K)^+$ , a **konstitúciós tartomány**,

(ii)  $\epsilon : D \rightarrow (J)^+$ ,  $\mathcal{P} : D \rightarrow (Pa)$ ,  $\mu : D \rightarrow (J)$

folytonos függvények, a **konstitúciós függvények**, amelyek együttesének a grafikonja  $\Sigma$ , azaz

$$\Sigma = \{(\epsilon(v, T), v, T, \mathcal{P}(v, T), \mu(v, T)) \mid (v, T) \in D\};$$

továbbá a  $T \mapsto \epsilon(v, T)$  függvény szigorúan monoton nő minden lehetséges  $v$  esetén, és a  $v \mapsto \mathcal{P}(v, T)$  függvény lokálisan szigorúan monoton csökken minden lehetséges  $T$  esetén,

(iii)  $D$ -nek az az  $R$  részhalmaza, a **reguláris tartomány**, amelyen a konstitúciós függvények folytonosan differenciálhatók és eleget tesznek a

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial T} > 0, \quad \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v} < 0$$

**belső stabilitási feltételeknek**, nyílt halmaz és sűrű  $D$ -ben (azaz  $R$  lezártja tartalmazza  $D$ -t).

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

Egy rendes egyszerű anyag esetén a  $D$  elemeit mondjuk állapotoknak; ez egy kis “csúsztatás”, amely azonban nem vezet félreértésre, mert  $\Sigma$  és  $D$  kölcsönösen egyértelműen meghatározzák egymást. Úgy is felfoghatjuk, hogy a

“(v, T) állapot” kifejezés annak a rövidítése, hogy a “(v, T) által meghatározott állapot”.

A továbbiakban egy rendes egyszerű anyagra az előbbieken meghatározott mennyiségek együttesével, a

$$(D, \epsilon, \mathcal{P}, \mu, R)$$

ötössel hivatkozunk, és ha nem okoz félreértést, a “rendes” jelzőt elhagyjuk.

A 1.2. pontban bevezetett mennyiségek, amelyek eredetileg a  $\Sigma$ -n definiált függvények, szintén megadhatók a hőmérséklet és a fajlagos térfogat folytonos függvényeként:

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

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

## 1.6. Entropikusság

A termodinamikai vizsgálatok arra utalnak, hogy a konstitúciós függvények nem függetlenek egymástól, sőt nagyon szoros kapcsolat van közöttük, amelyet a fajlagos entrópiával fogalmazhatunk meg. Ezeket az összefüggéseket is fenntartással fogadjuk, azaz inkább különleges tulajdonságnak fogjuk fel őket semmint általánosan érvényes igazságoknak, az alábbi meghatározás szerint.

**Definíció** Egy  $(D, \epsilon, \mathcal{P}, \mu, R)$  egyszerű anyagot **entropikusnak** nevezünk, ha

$$T \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial T} = \frac{\partial \epsilon}{\partial T}, \quad T \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial v} = \frac{\partial \epsilon}{\partial v} + \mathcal{P}$$

teljesül a reguláris tartományon.

Az entropikusság szükséges feltétele kétszer differenciálhatóság esetén az, hogy

$$T \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} = \frac{\partial \epsilon}{\partial v} + \mathcal{P}$$

álljon fenn, amit a vegyes másodrendű deriváltak egyenlőségéből könnyen levezethetünk. Ha a reguláris tartomány egyszeresen összefüggő (illetve ilyenek diszjunkt uniója), akkor ez a feltétel elégséges is.

Az entrópia definíciója alapján könnyen igazolhatjuk:

**Állítás** Egy  $(D, \epsilon, \mathcal{P}, \mu, R)$  egyszerű anyag akkor és csak akkor entropikus, ha

$$\frac{\partial \mu}{\partial v} = v \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v}, \quad \frac{\partial \mu}{\partial T} = -\mathfrak{s} + v \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} \quad (*)$$

teljesül a reguláris tartományon.

A (\*) összefüggéseket **Gibbs–Duhem-relációknak** hívjuk.

### 1.7. Egy speciális típusú entropikus anyag

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

Tegyük fel ugyanis, hogy adott az  $R_0 \subset (m^3)^+ \times (K)^+$  nem üres nyílt halmazon folytonosan differenciálható  $(v, T) \mapsto \mathcal{P}(v, T)$  függvény, amelyre  $\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v} < 0$  teljesül mindenütt. Ekkor az  $\epsilon$  függvényre entropikusság esetén az 1.6. alapján

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial v} = T \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} - \mathcal{P}$$

teljesül, amiből

$$\epsilon(v, T) = \varepsilon(T) + \tau(v, T) \quad ((v, T) \in R_0),$$

ahol  $\tau$  az előző egyenlőség jobb oldalán álló függvénynek  $v$  szerinti primitív függvénye, és  $\varepsilon : (K)^+ \rightarrow (J)^+$  valamely függvény, amelyről feltesszük, hogy folytonosan differenciálható. Legyen  $R_1$  az  $R_0$  egy olyan (lehető legbővebb) részhalmaza, amelyen minden  $v$  esetén az  $\epsilon(v, \cdot)$  függvény szigorúan monoton nő. Minden rögzített  $T$  esetén  $v \mapsto \tau(v, T)$  folytonosan differenciálható, de ez nem jelenti azt, hogy maga  $\tau$  is (mindkét változójában) folytonosan differenciálható. Tegyük fel, hogy a

$$\left\{ (v, T) \in R_1 \mid \tau \text{ folytonosan differenciálható, } \varepsilon'(T) + \frac{\partial \tau(v, T)}{\partial T} > 0 \right\}$$

halmaz belseje nem üres, és legyen ez  $R$ .

Jelentse a továbbiakban  $\mathcal{P}$  és  $\epsilon$  az eddig szerepelt függvényeknek az  $R$ -re való leszűkítését. Ezután a fajlagos entrópiát a  $(v, T)$  függvényében (az  $R$  halmazon) az 1.6. képleteiből származó

$$\frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial \epsilon}{\partial T}, \quad \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial v} = \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}$$

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 mind a fajlagos belső energiát mind a fajlagos entrópiát legfeljebb egy additív állandó erejéig tudjuk meghatározni.

### 1.8. A Nernst-féle tulajdonság

A termodinamika harmadik főtétele a konstitúciós függvényeknek a nulla hőmérséklethez közeli viselkedésére vonatkozik. Többféle formában szokták kimondani, 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”. A Nernst által megfogalmazott harmadik főtétele mi erősebb feltételek mellett mondjuk ki, és nem követeljük meg általános érvényű igazságnak, hanem (mint eddig és ezután is sok mindent) korlátozó tulajdonságként értelmezzük.

**Definíció** Egy  $(D, \epsilon, \mathcal{P}, \mu, R)$  egyszerű anyagot **Nernst-félének** nevezünk, ha

- entropikus,
- $O_D := \overline{D} \cap ((m^3)^+ \times \{0\}) \neq \emptyset$ ,
- $\mathfrak{s}$  és  $\frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial T}$  folytonosan kiterjeszhető  $O_D$ -re úgy, hogy a kiterjesztések  $O_D$ -n állandók.

Másképpen ugyanezt így fogalmazhatjuk meg:

- létezik olyan  $v_0 \in (m^3)^+$ , hogy  $(v_0, 0)$  a  $D$  torlódási pontja,
- létezik az  $\mathfrak{s}$  fajlagos entrópiának és  $\frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial T}$ -nek a határértéke minden olyan  $(v_0, 0)$  pontban, amely torlódási pontja  $D$ -nek, és a határérték független  $v_0$ -tól. Nernst-féle anyagra tehát az  $R$  minden  $(v_0, 0)$  torlódási pontjában létezik

$$\lim_{(v,T) \rightarrow (v_0,0)} \mathfrak{s}(v, T) =: s_0,$$

és  $s_0$  független  $v$ -től. Minthogy a fajlagos entrópia csak egy additív állandó erejéig van meghatározva, Nernst-féle anyag esetén választhatjuk úgy, hogy  $s_0$  – “az entrópia a nulla hőmérsékleten” – nulla legyen.

Nernst-féle anyagra  $\frac{1}{T} \frac{\partial \epsilon}{\partial T} = \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial T}$  alapján  $\frac{\partial \epsilon}{\partial T}$  határértéke az  $O_D$  pontjaiban nulla.

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

Minthogy rögzített  $v$  esetén  $T \mapsto \epsilon(v, T)$  szigorúan monoton csökken és alulról korlátos, ha  $(v_0, 0)$  az  $R$  olyan torlódási pontja, amelyre  $(v_0, T) \in D$  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

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

## 1.9. Feladatok

1. Vezessük le az entropikusság 1.6. pontban ismertetett szükséges feltételét.
2. Bizonyítsuk be: az entropikusság feltétele egyenértékű azzal, hogy

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

3. Származtassunk konstitúciós relációkat az 1.7. pontban leírt módszerrel az alábbi nyomásfüggvényekből kiindulva.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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.

Ezután az  $\mathfrak{s} = \frac{\epsilon - \mathfrak{f}}{T}$  (ahol  $\mathfrak{f}$  a fajlagos szabadenergia) összefüggés alapján megállapítják, hogy  $\epsilon$ -nek és  $\mathfrak{f}$ -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  $\frac{\partial \epsilon}{\partial T} - \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial T}$  határértéke a nulla hőmérsékleten szintén egyenlő az  $\mathfrak{s}$  határértékével, azaz nullával. A 2. feladat összefüggései alapján ebből arra következtetnek, hogy  $\frac{\partial \epsilon}{\partial T}$  határértéke a nulla hőmérsékleten nulla. A L'Hospital-szabály azonban így szól: ha létezik

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

határértéke  $T \rightarrow 0$  esetén, akkor létezik

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

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  $\mathfrak{s}$  nulla hőmérsékletű határértékét tesszük fel, nem tudjuk következtetni a  $\frac{\partial \epsilon}{\partial T}$  határértékének létezését (még akkor sem, ha  $\mathfrak{s}$  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  $\frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial v}$  határértéke is nulla, ami a

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

egyenlőségből “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

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

kijelentés.

## 2. Néhány speciális egyszerű anyag

Itt és a továbbiakban  $k$  a Boltzmann-állandót jelöli:

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

A tárgyalt anyagok mindegyikéről felteszük, hogy entropikus, konstitúciós függvényei folytonosan differenciálhatók, és az 1.7. pontban mondottak szerint származtatjuk a konstitúciós függvényeket abból, hogyan függ a nyomás a fajlagos térfogattól és a hőmérséklettől. Csak az eredményeket közöljük, a számolások részleteit az olvasóra bízunk.

### 2.1. Az ideális gázok

$$R_0 := (m^3)^+ \times (K)^+, \quad \mathcal{P}(v, T) := \frac{kT}{v}.$$

Ebből

$$\mathfrak{c}(v, T) = \varepsilon(T),$$

ahol  $\varepsilon : (K)^+ \mapsto (J)^+$  folytonosan differenciálható függvény, amelyről felteszük, hogy intervallumon van értelmezve, és a deriváltja mindenütt pozitív. A nyomásra vonatkozó belső stabilitási feltétel mindenütt teljesül, tehát

$$R = (m^3)^+ \times \text{Dom} \varepsilon.$$

Legyen  $\mathfrak{c} := \varepsilon'$ .

Rögzítve egy  $T_0$  hőmérsékletet és bevezetve az

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

függvényt azt kapjuk, hogy

$$\mathfrak{s}(v, T) = \mathfrak{c}(T_0) \log \eta(T; T_0) + k \log \frac{v}{v_0} \quad ((v, T) \in R),$$

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  $\mathfrak{c}(T_0)$  nem vihető be a logaritmus alá hatványkitevőnek, mert nem valós szám, hanem  $(J/K)$  eleme. Viszont azt írhatjuk, hogy

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

Végül a kémiai potenciálra

$$\mu(v, T) = \varepsilon(T) + kT - T\mathfrak{s}(v, T) \quad ((v, T) \in R)$$

adódik.

Érdemes külön megvizsgálni azt a speciális esetet, amikor

$$\varepsilon(T) = \lambda kT + e_0 \quad (T \in (K)^+),$$

ahol  $\lambda$  és  $e_0$  pozitív állandók. Ekkor  $R = (m^3)^+ \times (K)^+$  és  $\eta(T; T_0) = \frac{T}{T_0}$ , tehát

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

és

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

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

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

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 mikroszkópikus szerkezetről alkotott elképzelések és mérések alapján többféle konstitúciós függvény született, ezekből ismertetünk néhányat a következő példákban.

## 2.2. A van der Waals-féle anyagok

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

$$R_0 := \left\{ (v, T) \mid v > b, \quad -\frac{kT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} < 0 \right\},$$

$$\mathcal{P}(v, T) = \frac{kT}{v-b} - \frac{a}{v^2}.$$

Jegyezzük meg, hogy  $R_0$  meghatározásában a második egyenlőtlenség éppen azt a halmazt adja meg, ahol a  $\mathcal{P}$  függvényt leíró formulának a  $v$  szerinti deriváltja negatív. Ebből

$$\mathfrak{e}(v, T) = \varepsilon(T) - \frac{a}{v},$$

ahol  $\varepsilon : (K)^+ \rightarrow (J)^+$  folytonosan differenciálható függvény, amelyről felteszszük, hogy intervallumon van értelmezve, és a deriváltja minenütt pozitív. Ekkor

$$R := \{(v, T) \in R_0 \mid T \in \text{Dom}\varepsilon\}.$$

Az előző pontban bevezetett  $\mathfrak{c}$  és  $\eta$  függvényekkel most

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

Itt is külön figyelmet érdemel az

$$\varepsilon(T) = \lambda kT + e_0 \quad (T \in (K)^+)$$

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

$b = 0$  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  $\varepsilon(T) \gg \frac{a}{v}$  esetén az itteni függvényeket jól közelítik az ideális gáz függvényei.

Talán érdemes megemlíteni: ne engedjünk a kísértésnek, hogy az ideális gázal 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 egyenlőség 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:  $a \in (m^5 kg/s^2)$ ,  $v \in (m^3)$ .

### 2.3. A Clausius-féle anyagok

Adottak az  $a$ ,  $b$ ,  $c$  nemnegatív állandók,

$$R_0 := \left\{ (v, T) \mid v > b, \quad \frac{kT^2}{a} > \frac{(v-b)^2}{(v+c)^2} \right\},$$

$$\mathcal{P}(v, T) = \frac{kT}{v-b} - \frac{a}{T(v+c)}.$$

Ebből

$$\mathfrak{e}(v, T) = \varepsilon(T) + \frac{2a}{T} \log \frac{v+c}{v_0+c},$$

ahol  $v_0$  adott fajlagos térfogat és  $\varepsilon : (K)^+ \rightarrow (J)^+$  folytonosan differenciálható függvény, amelyről felteszszük, hogy az értelmezési tartománya intervallum, és

$$R := \left\{ (v, T) \in R_0 \mid \varepsilon'(T) > \frac{2a}{T^2} \log \frac{v+c}{v_0+c} \right\} \neq \emptyset.$$

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

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

$b = 0$ ,  $a = 0$  esetén – tetszőleges  $c$  és  $v_0$  mellett – ismét visszkapjuk 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,

$$R_0 := \{(v, T) \mid v > bT, \quad kT^2 v^2 > a(v - bT)^2\},$$

$$\mathcal{P}(v, T) = \frac{kT}{v - bT} - \frac{a}{Tv}.$$

Ebből

$$\mathbf{e}(v, T) = \varepsilon(T) + \frac{2a}{T} \log \frac{v}{v_0} - \frac{bkT^2}{v - bT},$$

ahol  $v_0$  adott fajlagos térfogat és  $\varepsilon : (K)^+ \rightarrow (J)^+$  intervalumon értelmezett folytonosan differenciálható függvény, amelyre

$$R := \left\{ (v, T) \mid \varepsilon'(T) - \frac{2a}{T^2} \log \frac{v}{v_0} - \frac{2bkT}{v - bT} - \frac{b^2 kT^2}{(v - bT)^2} > 0 \right\} \neq \emptyset.$$

Az ideális gázoknál bevezetett  $\mathbf{c}$  és  $\eta$  függvényekkel most

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

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

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

alakú nyomásfüggvényből indulunk ki, ahol  $c_n : (K)^+ \rightarrow ((1/m^3)^n)^+$  differenciálható függvények, amelyeket **virialegyütthatóknak** szokás nevezni.

$R_0$  azokból a  $(v, T)$  párokból álló legbővebb nyílt halmaz, amelyekre a

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_n(T)}{v^n} \quad \sum_{n=1}^{\infty} n \frac{c_n(T)}{v^n}$$

sorok abszolút és lokálisan egyenletesen konvergensek, és amelyekre

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

Ha azt is kikötjük, hogy olyan halmazra szorítkozunk, amelyen a

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

sor is abszolút és lokálisan egyenletesen konvergens, akkor

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

ahol  $\varepsilon$  a már korábbiakban is szereplő függvény, és persze most is megköveteljük, hogy ne legyen üres az a halmaz, ahol  $\varepsilon$ -nek a  $T$  szerinti parciális deriváltja pozitív.

A már szokásos jelölésekkel most

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

## 2.6. Megjegyzések

Az ismertett konstitúciós függvényeket anyagok termodinamikai viselkedésének leírására állították fel. 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, az 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, egyszerűségükönél 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

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

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.

Adjunk meg a Clausius-, Berthelot- és Callendar-féle anyagokat is Kammerlingh Onnes-formában.

3. 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?

4. Legyen

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

ahol  $\lambda > 0$  (például  $\lambda = 3/2$ ), és  $T_0$  adott hőmérséklet. 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.

Vizsgáljuk meg ezzel a függvénnyel a 2.1. szerint meghatározott  $\eta(T, T_0)$  tulajdonságait.

5. 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 rendes 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 adott anyag folyamata azt jelenti, hogy az anyag állapota változik az időben, tehát valamely időintervallumon értelmezett  $t \mapsto e(t)$ ,  $t \mapsto v(t)$ ,  $t \mapsto T(t)$ ,  $t \mapsto P(t)$ ,  $t \mapsto \mu(t)$  függvényeink vannak. A továbbiakban csak rendes egyszerű anyagot tekintünk; ekkor a középső két függvény már meghatározza a többit:  $e(t) = \epsilon(v(t), T(t))$ ,  $P(t) = \mathcal{P}(v(t), T(t))$ ,  $\mu(t) = \mu(v(t), T(t))$ . 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.

Most először találkozunk azzal a kettősséggel, hogy ugyanaz a betű két különböző – de egymáshoz természetesen szorosan kapcsolódó – matematikai objektumot jelöl. Például  $T$  jelöl egy hőmérsékletértéket, azaz  $(K)^+$  egy elemét, és jelöl egy hőmérséklet értékű függvényt, azaz egy időintervallumon értelmezett  $(K)^+$  értékű leképezést. Ennek megfelelően, ha  $\varphi$  a hőmérséklet és a fajlagos térfogat valamely függvénye, akkor  $\varphi$  jelölheti magát a  $\varphi$  függvényt és a  $t \mapsto \varphi(v(t), T(t))$  leképezést 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.

#### 3.2. Speciális típusú folyamatok

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

- **izochór**, ha a térfogat állandó,

- **izoterm**, ha a hőmérséklet állandó,
- **izobár**, ha a nyomás állandó,
- **izentropikus**, ha az entrópia állandó.

Néhányszor hivatkozunk a termodinamika első főtételenek a Bevezetés 7. pontjában szereplő alakjára, amelyben úgynevezett ideális munkavégzést tekintünk, azaz  $w = -P\dot{v}$ ; így tehát

$$\dot{e} = q - P\dot{v}.$$

Mint ahogy a feltételezésünk szerint a folyamatok értékei a reguláris tartományban vannak, ezt átírhatjuk úgy, hogy csak a fajlagos térfogatnak és a hőmérsékletnek az időderiváltja szerepeljen benne:

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

**Adiabatikusnak** nevezzük a folyamatot, ha nincs hőátadás (a test hőszigetelve van); ekkor  $\dot{e} = -P\dot{v}$ .

Ha a test entropikus, akkor a  $t \mapsto s(t) := \mathbf{s}(v(t), T(t))$  függvényre  $T\dot{s} = \dot{e} + P\dot{v}$ , 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 (izochór illetve izoterm folyamatok), vagy a változásuk nem független egymástól (izobár, izentropikus vagy adiabatikus folyamatok). Ez utóbbiaknál a térfogat és a hőmérséklet időderiváltja között rendre a

$$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v}\dot{v} + \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}\dot{T} = 0,$$

$$\frac{\partial \mathbf{s}}{\partial v}\dot{v} + \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial T}\dot{T} = 0,$$

$$\left(\frac{\partial \mathbf{e}}{\partial v} + P\right)\dot{v} + \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial T}\dot{T} = 0$$

összefüggés teljesül. Itt az időderiváltak mellett álló szimbólumok a kettős jelölésünk értelmében a  $t \mapsto \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v}(v(t), T(t))$  stb. függvényt jelentik.

A továbbiakban ezeknek általánosításaként olyan folyamatokat vizsgálunk, amelyekben a térfogat és a hőmérséklet változása nem független egymástól, hanem valamely  $\mathbf{a} : (m^3)^+ \times (K)^+ \rightarrow (u/m^3)$  és  $\mathbf{b} : (m^3)^+ \times (K)^+ \rightarrow (u/K)$  folytonos függvényekkel

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

áll fenn, ahol  $u$  tetszőleges mértékegység. 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  $\mathcal{M} : (m^3)^+ \times (K)^+ \rightarrow (u)$  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 **a-b**-folyamatoknak hívjuk, amelyekre

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

is teljesül; a tartalmazás azt mutatja, hogy 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 előbbi (\*) első összefüggését  $v$ -vel, akkor a bal oldalon a térfogat relatív változását kapjuk, a jobb oldal pedig arányos a hőmérséklet-változással. Ezért az arányossági tényezőt, vagyis a (most már az időfüggéstől “megszabadított”)

$$-\frac{1}{v} \frac{\mathbf{b}}{\mathbf{a}} : (m^3)^+ \times (K)^+ \mapsto (1/K)$$

mennyiséget **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  $\mathcal{P}$  parciális deriváltjai),

$$\alpha := \frac{1}{v} \left( \frac{\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}}{-\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v}} \right),$$

amely értelmes az egész reguláris tartományon.

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

### 3.5. Rugalmassági együtthatók, kompresszibilitás

A nyomásra a

$$\dot{P} = \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v} \dot{v} + \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} \dot{T}$$

egyenlőségből a 3.3. pontbeli (\*) második összefüggésének a felhasználásával, és mint az előbb, elosztva  $v$ -vel, azt kapjuk, hogy

$$\dot{P} \supset v \left( \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v} - \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} \frac{\mathbf{a}}{\mathbf{b}} \right) \left( \frac{\dot{v}}{v} \right).$$

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

$$v \left( -\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v} + \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} \frac{\mathbf{a}}{\mathbf{b}} \right) : (m^3)^+ \times (K)^+ \mapsto (Pa)$$

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



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

$$\kappa := \frac{1}{v} \frac{1}{\left(-\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v}\right)}.$$

Másik speciális egyszerű eset az adiabatikus kompresszibilitás.

### 3.6. Feszültségi együtthatók

A nyomásra a 3.3. pontbeli (\*) első összefüggésének a felhasználásával, majd  $P$ -vel osztva azt kapjuk, hogy

$$\frac{\dot{P}}{P} \supset \frac{1}{P} \left( \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v} \frac{\mathbf{b}}{\mathbf{a}} + \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} \right) \dot{T}.$$

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

$$\frac{1}{\mathcal{P}} \left( -\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v} \frac{\mathbf{b}}{\mathbf{a}} + \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} \right) : (m^3)^+ \times (K)^+ \mapsto (1/K)$$

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

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

$$\beta := \frac{1}{\mathcal{P}} \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}.$$

Másik speciális egyszerű eset az adiabatikus feszültségi együttható.

### 3.7. Fajhők

Az első főtételből  $\mathbf{a}$ – $\mathbf{b}$ -folyamatban a 3.3. pontbeli (\*) első összefüggés felhasználásával azt kapjuk, hogy

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

A hőátadás arányos a hőmérsékletváltozással; az együtthatót, vagyis a

$$\frac{\partial \mathbf{e}}{\partial T} - \frac{\mathbf{b}}{\mathbf{a}} \left( \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial v} + \mathcal{P} \right) : (m^3)^+ \times (K)^+ \mapsto (J/K)$$

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

Fontos speciális eset az állandó térfogaton vett (izochór) 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  $\mathcal{P}$  parciális deriváltjai),

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

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.

### 3.8. Látens hő

Izoterm folyamatban az első főtételből

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

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

$$\mathfrak{l}_v := \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial v} + P : (m^3)^+ \times (K)^+ \rightarrow (Pa)$$

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

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

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

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

$$\mathfrak{l}_{\mathcal{M}} := \frac{\mathfrak{l}_v}{\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial v}}$$

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

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

### 3.9. A hőtágulási tulajdonság

Egyszerű tapasztalataink arra utalnak, hogy a tágulási hő pozitív: ahhoz, hogy egy test állandó hőmérsékleten kitáguljon, hőt kell közölni vele. Vigyázat! Int azonban az, hogy  $0^\circ C$  és  $4^\circ C$  között a vízre ez nem igaz: akkor tágul, ha hőt vonunk el tőle. Emlékezzünk, 1.3. 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 a  $(D, \mathbf{e}, \mathcal{P}, \boldsymbol{\mu}, R)$  egyszerű anyagra teljesül a **hőtágulási tulajdonság**, ha  $R$ -en

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

Entropikus anyagra 1.6. szerint, ha az entrópia kétszer differenciálható, teljesül a hőtágulási tulajdonság.

### 3.10. Az állapotváltozás-jellemzők gyakorlati jelentősége

Az előzőekben bevezetett mennyiségek értelmezésénél és kísérleti meghatározásánál mellékes a folyamatok tényleges időbeli lefutása, csak az állapotváltozás milyensége és 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 seholsem szerepel), és felvilágosítást adnak a konstitúciós relációkról, hiszen például

$$\frac{\alpha}{\beta\kappa} = \mathcal{P}, \quad \frac{\alpha}{\kappa} = \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}$$

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

A nyomásra vonatkozó konstitúciós függvény és az állandó térfogaton vett fajhő ismeretében pedig 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, 1.7. szerint bármely  $(v_0, T_0) \in R$  egy környezetében levő  $(v, T)$ -kre

$$\epsilon(v, T) = \epsilon(v_0, T_0) + \int_{T_0}^T c_v(v, \tau) d\tau + \int_{v_0}^v \left( T \frac{\partial \mathcal{P}(\nu, T)}{\partial T} - \mathcal{P}(\nu, T) \right) d\nu,$$

és entropikus anyagra

$$\mathfrak{s}(v, T) = s(v_0, T_0) + \int_{T_0}^T \frac{c_v(v, \tau)}{\tau} d\tau + \int_{v_0}^v \frac{\partial \mathcal{P}(\nu, T)}{\partial T} d\nu.$$

### 3.11. Az ideális gáz állapotváltozás-jellemzői

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

$$\alpha = \beta = \frac{1}{T}, \quad \kappa = \frac{1}{\mathcal{P}}, \quad \iota_v = \mathcal{P},$$

továbbá  $c_v$  és  $c_p$  nem függ a fajlagos térfogattól, és

$$c_p - c_v = k.$$

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. Halmazállapotváltozás-jellemzők

Eddig olyan folyamatokat tekintettünk, amelyekben az anyag halmazállapota nem változik. A halmazállapotváltozásokat (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 fázis kapcsolatban vannak egymással. A fázisátalakulásban a testek tömege azaz részecskeszáma is változik, ezért az első főtételt 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 halmazállapotváltozás a  $\Gamma$  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 főtétel 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

$$Q_1 + Q_2 = T(s_1(T, P) - s_2(T, P))\dot{N}_1.$$

Az összhő arányos a részecskeszámváltozással; az arányossági tényezőt, vagyis a

$$\Gamma \rightarrow (J/s), \quad (T, P) \mapsto T(s_1(T, P) - s_2(T, P))$$

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

Megjegyezzük, hogy a  $\Gamma$ -n a két fázis kémiai potenciálja megegyezik, tehát az átalakulási hő  $h_1(T, P) - h_2(T, P)$  alakba is írható, ahol  $h$  a fajlagos entalpia a hőmérséklet és a nyomás függvényében.

Továbbá megjegyezzük, hogy az 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

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

A hőtágulási tulajdonság egyenértékű azzal, hogy  $\alpha l_v \geq 0$ . Ha tehát ez teljesül, akkor  $c_p \geq c_v$ .

2. Mutassuk meg, hogy entropikus anyagra

$$l_v \kappa = \alpha T,$$

amiből

$$c_p - c_v = \frac{vT\alpha^2}{\kappa}.$$

3. Adjuk meg konkrétan az  $\hat{\alpha}$  adiabatikus hőtágulási együtthatót, a  $\hat{\kappa}$  adiabatikus kompresszibilitást és a  $\hat{\beta}$  adiabatikus feszültségi együtthatót, és igazoljuk, hogy

$$\frac{\hat{\kappa}}{\kappa} = \frac{c_v}{c_p}.$$

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

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

5. Használjuk az előbbi feladat jelöléseit. A fajlagos belső energia is kifejezhető lokálisan a hőmérséklet és a nyomás függvényében:  $(T, P) \mapsto \mathbf{e}(T, P)$ . Mutassuk meg, hogy a fajlagos entalpia  $(T, P) \mapsto \mathbf{h}(T, P) := \mathbf{e}(T, P) + P\mathbf{v}(T, P)$  kifejezésével

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

6. Igazoljuk, hogy van der Waals-anyagra

$$\frac{1}{\alpha(v, T)} = \frac{Tv}{v-b} - \frac{2a(v-b)}{kv^2}, \quad \frac{1}{\beta(v, T)} = T - \frac{a(v-b)}{kv},$$

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

Adjuk meg a tágulási hő kifejezését is.

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

8. Mennyire (milyen feltételek mellett) igazak a szokásos termodinamikakönyvekben a Nernst-posztulátummal (harmadik főtéttel) 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. **Állapotgörbék** a folyamat értékkészletét nevezzük. Az állapotgörbék síkvetületeiken

keresztül tanulmányozzuk. Minthogy a belső energia és a kémiai potenciál közvetlenül nem mérhető mennyiség, a gyakorlatban az állapotgörbéknek csak a  $v$ - $T$ -,  $v$ - $P$ - és  $T$ - $P$ -síkra való vetületei az érdekesek.

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

Az izotermák vetülete a  $v$ - $T$ -síkon a "vízszintes" egyenesek, a  $T$ - $P$ -síkon pedig "függőleges" egyenesek; tehát csak a  $v$ - $P$ -síkra való vetületük érdekes; ezek rögzített  $T$ -k esetére a  $\{(v, P) \mid \mathcal{P}(v, T) = P\}$  halmazok, vagy ami ugyanaz, a  $v \mapsto \mathcal{P}(v, T)$  függvények grafikonja.

Az izobár görbéknek csak a  $v$ - $T$ -síkra való vetülete érdekes; ezek a  $\{(v, T) \mid \mathcal{P}(v, T) = \text{const}\}$  alakú halmazok.

## 4.2. Adiabaták

Az adiabatikus folyamatokat az előző fejezetben bevezetett mennyiségekkel az

$$\iota_v \dot{v} + \epsilon_v \dot{T} = 0 \quad (*)$$

összefüggés jellemzi. Tudjuk a differenciálegyenletek elméletéből, hogy az ilyen folyamatok értékészletét a  $v$ - $T$ -síkon a

$$\frac{dT}{dv} = -\frac{\iota_v(v, T)}{\epsilon_v(v, T)}$$

differenciálegyenlet írja le.

Az  $\dot{P} = \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v} \dot{v} + \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} \dot{T}$  egyenlőségből  $\dot{v}$ -t illetve  $\dot{T}$ -t kifejezve és (\*)-ba helyettesítve azt kapjuk, hogy adiabatikus folyamatokban

$$\iota_p \dot{P} + \epsilon_p \dot{T} = 0,$$

illetve

$$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v} \epsilon_p \dot{v} - \epsilon_v \dot{P} = 0.$$

Ezek szerint az adiabatáknak a vetületét a  $T$ - $P$ -, illetve a  $v$ - $P$ -síkon a

$$\frac{dT}{dP} = -\frac{\iota_p}{\epsilon_p},$$

illetve a

$$\frac{dP}{dv} = \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v} \frac{\epsilon_p}{\epsilon_v}$$

differenciálegyenlet írja le (eltekintve azoktól a kivételes pontoktól, ahol  $\epsilon_p$  nulla értéket vesz fel).

Ha az anyag entropikus, és ismerjük a fajlagos entrópiáját, akkor az adiabatáknak a  $v$ - $T$ -síkra való vetületét 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 minden hőmérsékletre értelmezve van, tehát  $D = R = (m^3)^+ \times (K)^+$ .

## 4.1. Ábra

## 4.2. Ábra

**4.3.1. Izotermák**

Az ideális gáz adott  $T$  hőmérséklethez tartozó izotermája a  $v$ - $P$ -síkon a

$$\{(v, P) \mid Pv = kT = \text{const}\}$$

halmaz, amely az első negyedben futó hiperbolaág. Nagyobb hőmérséklethez “magasabban” levő hiperbolaág felel meg (4.1. ábra). Ennek alapján könnyen elképzelhetjük a  $\mathcal{P}$  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 izochór görbék**

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

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

## 4.3. Ábra

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

Teljesen hasonlóan egyenesek az izochór görbék a  $T$ - $P$ -síkon.

## 4.3.3. Adibaták

Az ideális gáz entropikus, tehát adibatái az izentropikus görbék; az entrópia 2.1. pontbeli kifejezése alapján ezeket

$$\{(v, T) \mid \eta(T, T_0)^{c(T_0)/k} v = \text{const}\}$$

alakban kapjuk meg. Ha  $c_v = \lambda k$  (ahol  $\lambda > 0$  valós szám, pl.  $3/2$  vagy  $5/2$ ), akkor az adibaták 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 adibatákat 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

## 4.4.1. A reguláris tartomány

A 2.2. pontban ismertetett van der Waals-féle anyag reguláris tartománya az

$$R_0 := \left\{ (v, T) \mid v > b, \quad -\frac{kT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} < 0 \right\}$$



## 4.4. Ábra

halmaz része, amelyet a fajlagos belső energiára tett megszorítás határoz meg. Vizsgálataink függetlenek ettől a megszorítástól, ezért célszerűnek látszik eltekinteni tőle, hiszen elég a végén az eredményekben figyelembe venni.

$R_0$  nyílt halmaz, amelynek

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

határát könnyen megtaláljuk, 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 menétét elemi differenciálszámítási módszerekkel tanulmányozhatjuk; többek között azt kapjuk, hogy maximuma van a  $3b$  pontban, a maximum értéke  $8a/27kb$  (lásd 4.4. ábra). A grafikon alatti terület ki van zárva a konstitúciós tartományból, tehát  $R_0$  a vonalkázott rész.

## 4.4.2. Izotermák

A van der Waals-anyag adott  $T$  hőmérsékletéhez tartozó izotermája a  $v$ - $P$ -síkon a

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

folytonosan differenciálható függvény grafikonjának az a része, ahol a deriváltja negatív. Az előző pontban mondottak szerint, a van der Waals-féle anyag

$$v_c := 3b, \quad T_c := \frac{8a}{27kb}, \quad P_c := \frac{a}{27b^2}$$

kritikus mennyiségeivel, ha

## 4.5. Ábra

- $T > T_c$ , akkor a derivált mindenütt negatív,
- $T = T_c$ , akkor a derivált mindenütt negatív, kivéve a  $v_c$  pontot, ahol nulla,
- $T < T_c$ , 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 4.5. ábra szemlélteti. Az izotermákat a konstitúciós tartományon kívül is a  $\mathcal{P}$  függvény formulájának megfelelően megrajzoltuk: a szaggatott vonal mutatja a “nem valódi részt”. A formális izotermák lokális szélsőértékeit összekötő vastag vonalak a konstitúciós tartomány határának felelnek meg; vonalak szokásos elnevezése: **spinodális vonalak** (a többes szám azért szerepel, mert a minimumokat összekötő vonal az egyik, a maximumokat összekötő vonal a másik).

Ennek alapján könnyen elképzelhetjük a  $\mathcal{P}$  függvény grafikonját (a termikus állapotfelületet) is: az izotermákat a lap síkjában hátrafelé eltoljuk a hőmérsékletüknek megfelelő mértékben, s így kirajzolódik a 4.6. ábrán látható felület.

## 4.4.3. 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, amely a jobb oldalon álló kifejezésnek, mint  $v$  függvényének a grafikonja. Elemi differenciálszámítási módszerekkel megvizsgálhatjuk a függvény menetét. Néhány izobár görbe képét a 4.7. ábra mutatja.

4.6. Ábra

4.7. Ábra

#### 4.4.4. Adiabaták

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

$$\{(v, T) \mid \eta(T, T_0)^{c(T_0)/k}(v - b) = \text{const}\}$$

alakban kapjuk meg. Ha  $c_v = \lambda k$ , akkor

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

alakúak.

#### 4.5. Feladatok

1. Származtassuk 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 termikus állapotfelületet

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

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

4. Vizsgáljuk meg az 1.9. 3. feladatban szereplő anyagok izotermáit, izobár görbéit, adiabatáit.

5. Vizsgáljuk meg a Clausius- és a Berthelot-féle anyagok izotermáit, izobár görbéit, adiabatáit.

6. Egy anyag *piezotropikus pontjának* hívjuk a konstitúciós tartomány azon  $(v, T)$  pontját, ahol  $\frac{\partial P(v, T)}{\partial T} = 0$ , 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 1.9. 3. feladatban szereplő anyagok piezotrópjait.

## 5. Kanonikus változók

### 5.1. Alapvető összefüggések

A rendes egyszerű anyagoknak a definíciójukból eredő alapvető tulajdonsága, hogy a hőmérséklet és a fajlagos belső energia közötti kapcsolat megfordítható: a hőmérséklet kifejezhető a fajlagos belső energia és a fajlagos térfogat, az úgynevezett **kanonikus változók** függvényében. Ez azt jelenti, hogy adott a

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

halmazon a  $\mathbf{T}$  függvény úgy, hogy

$$\mathbf{T}(\epsilon(v, T), v) = T \quad ((v, T) \in D),$$

illetve

$$\boldsymbol{\epsilon}(v, \mathbf{T}(e, v)) = e \quad ((e, v) \in D).$$

Ekkor a nyomás is megadható a fajlagos belső energia és a fajlagos térfogat függvényében,

$$\mathbf{P}(e, v) := \mathcal{P}(v, \mathbf{T}(e, v)) \quad ((e, v) \in D);$$

természetesen

$$\mathcal{P}(v, T) = \mathbf{P}(\boldsymbol{\epsilon}(v, T), v) \quad ((v, T) \in D)$$

is fenn áll. Ezekből adódnak a parciális deriváltakra vonatkozó

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

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

összefüggések, amelyek úgy értendők, hogy igazak mindenütt, ahol a függvények differenciálhatók. A jelölésre vonatkozóan a Függelék 2. pontjára utalunk.

Látható, hogy

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

az a halmaz, ahol a  $(\mathbf{T}, \mathbf{P})$  függvény folytonosan differenciálható és a

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

$$\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial v} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial e} - \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial e} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial v} < 0 \quad (**)$$

egyenlőtlenségek teljesülnek.

Vegyük észre, hogy az utolsó egyenlőtlenség bal oldalán a  $(\mathbf{T}, \mathbf{P})$  függvény deriváltjának, a

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

mátrixnak a determinánsa áll.

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

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

- $\mathbf{h}(e, v) := \mathfrak{h}(v, \mathbf{T}(e, v))$ ,
- $\mathbf{f}(e, v) := \mathfrak{f}(v, \mathbf{T}(e, v))$ .

A gyakorlat (tapasztalás) szempontjából  $v$  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  $\epsilon$  esetén sem tudjuk expliciten megadni a  $\mathbf{T}$  függvényt.

## 5.2. Egyszerű anyag kanonikus alakja

Az előbbieket szerint egy rendes egyszerű anyagot megadhatunk az  $(e, v)$  kanonikus változókkal is mint egy

$$(D, \mathbf{T}, \mathbf{P}, \mu, R)$$

ötöst, ahol

- (i)  $D \subset (J)^+ \times (m^3)^+$ , a **kanonikus konstitúciós tartomány**,
- (ii)  $\mathbf{T} : D \rightarrow (K)^+$ ,  $\mathbf{P} : D \rightarrow (Pa)$ ,  $\mu : D \rightarrow (J)$

folytonos függvények, a **kanonikus konstitúciós függvények**,

(iii)  $R$  a  $D$  nem üres nyílt részhalmaza, a **kanonikus reguláris tartomány**, amelyen a konstitúciós függvények folytonosan differenciálhatók és ott az előző pontban szereplő (\*) és (\*\*) **belső stabilitási feltételek** teljesülnek.

Itt is célszerű a kanonikus konstitúciós tartományban levő  $(e, v)$  párokat állapotoknak hívni (lásd 1.5.).

*A továbbiakban a kanonikus jelzőt a konstitúciós tartományra, konstitúciós függvényekre stb. vonatkozóan elhagyjuk, ha nem okoz félreértést.*

## 5.3. Entropikuság a kanonikus változóknál

A kanonikus változóknál az entropikuság feltétele egyszerűbbé válik. Tekintsük ugyanis az

$$\mathbf{s}(e, v) := \mathfrak{s}(v, \mathbf{T}(e, v)) \quad ((e, v) \in D)$$

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

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

a kanonikus reguláris tartományon. Itt  $D\mathbf{s}$  az  $\mathbf{s}$  deriváltját jelöli; ne okozzon zavart, hogy sajnálatos módon a differenciálás és konstitúciós tartomány jele ugyanaz a betű.

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

$$\frac{\partial \mathbf{T}}{\partial v} = \mathbf{P} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial e} - \mathbf{T} \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial e}$$

teljesüljön. Ha a kanonikus reguláris tartomány egyszeresen összefüggő (illetve ilyenek diszjunkt uniója) és  $(\mathbf{T}, \mathbf{P})$  folytonosan differenciálható, akkor ez a feltétel elégséges is.

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

$$D^2\mathbf{s} = -\frac{1}{\mathbf{T}^2} \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial e} & \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial v} \\ \mathbf{P} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial e} - \mathbf{T} \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial e} & \mathbf{P} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial v} - \mathbf{T} \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial v} \end{pmatrix}.$$

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

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

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

**Állítás** *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  $(e, v)$  változóiban érvényes, azaz  $(v, T) \mapsto \mathfrak{s}(v, T)$  második deriváltjára nem áll fenn.

#### 5.4. Ideális és van der Waals-féle anyagok kanonikus alakja

Állandó fajhőjű ideális gázra  $\epsilon(v, T) = cT + e_0$ , tehát a hőmérséklet expliciten is kifejezhető a fajlagos belső energia és a fajlagos térfogat függvényében:

$$D = \{(e, v) \mid e > e_0, v > 0\}, \quad \mathbf{T}(e, v) = \frac{e - e_0}{c}.$$

Állandó fajhőjű van der Waals-anyagra is expliciten megfordítható a fajlagos belső energia és a hőmérséklet kapcsolata:

$$D = \left\{ (e, v) \mid e > e_0 - \frac{a}{v}, v > b \right\}, \quad \mathbf{T}(e, v) = \frac{e - e_0 + \frac{a}{v}}{c}.$$

#### 5.5. Feladatok

1. Az 1.9. 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

$$\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial e} = v \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial e} - \mathbf{s} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial e}, \quad \frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial v} = v \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial v} - \mathbf{s} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial v},$$

amelyet

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

illetve

$$D\mu = (-s, v)D(\mathbf{T}, \mathbf{P})$$

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. Tárgyaljuk az állapotgörbékét az  $e$ - $v$ -síkon! Mutassuk meg speciálisan, hogy az adiabatákat a  $\frac{de}{dv} = -\mathbf{P}(e, v)$  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 említett de jól ismert tény, hogy a folyadék- és gázfázist elválasztó vonal véget ér a 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 – legyenek egyenlők egymással; azaz ha  $\mu_1$  és  $\mu_2$  jelöli két halmazállapot kémiai potenciálját, akkor a fázisgörbe a

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

halmaz. Ezt azonban kétségessé 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

1. meg kell adnunk az egyszerű anyag fázisainak pontos fogalmát, amely tükrözi, hogy
  - (i) a fázisokat a hőmérséklettel és a nyomással lehet jellemezni,
  - (ii) egy fázison belüli állapotváltozások simák,
2. le kell írni a fázisok kapcsolatait (a fázisgörbék megfelelőit).

## 6.2. A fázis definíciója

A továbbiakhoz célszerű bevezetni a

$$\mathcal{T} : D \rightarrow (K)^+, \quad (v, T) \mapsto T$$

jelölést.

Az előbbi 1.(ii) megállapításunk szerint egy fázis a reguláris tartományon belüli állapotoknak valamely összessége. Tudjuk, hogy rögzített  $T$  esetén a  $v \mapsto \mathcal{P}(v, T)$  függvény lokálisan injektív (szigorúan monoton csökken), ezért

$$(\mathcal{T}, \mathcal{P}) : D \rightarrow (K)^+ \times (Pa), \quad (v, T) \mapsto (T, \mathcal{P}(v, T))$$

is lokálisan injektív. Egy olyan tartományon, ahol injektív, az inverze megadja  $v$ -t a  $(T, P)$  függvényében; másszóval az anyag állapotát a hőmérséklettel és a nyomással jellemezhetjük. Most már kínálja magát az alábbi meghatározás.

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

**Állítás** Az  $R$  minden eleme benne van egy fázisban.

**Bizonyítás** Legyen  $(v, T) \in R$ . Azoknak az összefüggő nyílt halmazoknak összessége, amelyek tartalmazzák  $(v, T)$ -t és amelyekben  $(\mathcal{T}, \mathcal{P})$  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 láncbéli 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 bizonyítanunk.

## 6.2. Ábra

**6.3. A van der Waals-anyag fázisai**

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. Ezt a van der Waals-anyagok példája kitűnően szemlélteti (6.2. ábra)

Rajzoljuk le az izotermákat a 4.5. ábrának megfelelően. Fekessünk 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  $L_1$  görbét. Megcsinálva ugyanezt az izotermák lokális minimumával is kapjuk az  $L_2$  görbét. Az  $L_1$  görbe és az  $S_2$  spinodális görbe fölötti tartomány a gáz fázis; az  $S_1$  spinodális görbe és az  $L_2$  fölötti tartomány a folyadék fázis. A két fázis közös része az  $L_1$  és  $L_2$  görbék fölötti rész. Az  $S_1$  és  $L_1$  közötti tartomány a tisztán folyadékfázis, az  $S_2$  és  $L_2$  közötti tartomány a tisztán gázfázis.

**6.4. Fázisok a kanonikus változóknakban**

Használhatjuk a kanonikus változókat is a fázisok leírására. A  $(D, \mathbf{T}, \mathbf{P}, \mu, R)$  kanonikus alakú anyag fázisa az  $R$  olyan  $Z$  összefüggő nyílt részhalmaza, amelyen  $(\mathbf{T}, \mathbf{P})$  injektív, és  $Z$  maximális ezzel a tulajdonsággal.

Ugyanis ha  $Z$  az anyag fázisa a  $(v, T)$ -változóknak adott értelmezéssel, akkor

$$Z := \{(\mathbf{e}(v, T), v) \mid (v, T) \in Z\}$$

rendelkezik a fenti tulajdonságokkal, és ha  $Z$  az iménti tulajdonságú halmaz, akkor

$$Z := \{(v, \mathbf{T}(e, v)) \mid (e, v) \in Z\}$$

fázis a 6.2. definíció értelmében.

Mindez abból következik, hogy  $(e, v) \mapsto (v, \mathbf{T}(e, v))$  folytonosan differenciálható injekció a  $Z$ -n és  $Z$ -t  $Z$ -re képezi, továbbá ennek és ennek és a  $(\mathcal{T}, \mathcal{P})|_Z$  függvénynek a kompozíciója  $(\mathbf{T}, \mathbf{P})|_Z$ , ami maga után vonja, hogy ez utóbbi folytonosan differenciálható injekció  $Z$ -n.

### 6.5. A fázisok hőmérséklet–nyomás-jellemzése

Vegyük a  $(D, \epsilon, \mathcal{P}, \mu, R)$  anyag egy  $Z$  fázisát. A  $(T, \mathcal{P})$  függvény  $Z$ -n folytonosan differenciálható injekció, a deriváltja seholsem nulla, ezért az inverze is folytonosan differenciálható; tehát  $(T, \mathcal{P})[Z]$  is összefüggő nyílt halmaz, és az ezen értelmezett

$$((T, \mathcal{P})|_Z)^{-1} : (K)^+ \times (Pa) \mapsto (K)^+ \times (m^3)^+$$

függvény folytonosan differenciálható. Ennek a függvénynek a második komponense, amelyet  $\mathbf{v}_Z$ -fel jelölünk, megadja a fázisban a fajlagos térfogatot a hőmérséklet és a nyomás függvényében. Ekkor  $\mathbf{e}_Z(T, P) := \epsilon(\mathbf{v}_Z(T, P), T)$  a fajlagos belső energia mint a hőmérséklet és a nyomás függvénye az adott fázisban.

Könnyű látni, hogy – a fázist a kanonikus változóiban leírva –

$$(\mathbf{e}_Z, \mathbf{v}_Z) = ((\mathbf{T}, \mathbf{P})|_Z)^{-1}.$$

Fontos szerep jut fázisokkal kapcsolatban a

$$(T, P) \mapsto \mu_Z(T, P) := \mu(\mathbf{v}_Z(T, P), T) = \mu(\mathbf{e}_Z(T, P), \mathbf{v}_Z(T, P))$$

függvénynek, amely a **fázis kémiai potenciálja** a hőmérséklet és a nyomás függvényében.

Entropikus anyagra a Gibbs–Duhem-relációkból (lásd 1.6.) azt kapjuk, hogy

$$\frac{\partial \mu_Z}{\partial T} = -s_Z, \quad \frac{\partial \mu_Z}{\partial P} = \mathbf{v}_Z, \quad (*)$$

ahol  $s_Z(T, P) = \mathfrak{s}(\mathbf{v}_Z(T, P), T)$ .

Megfelelő  $v$ ,  $T$  és  $P$  esetén

$$\mathbf{e}_Z(T, \mathcal{P}(v, T)) = \epsilon(v, T), \quad \mathbf{v}_Z(T, \mathcal{P}(v, T)) = v,$$

illetve

$$\epsilon(\mathbf{v}_Z(T, P), T) = \mathbf{e}_Z(T, P), \quad \mathcal{P}(\mathbf{v}_Z(T, P), T) = P$$

teljesül, amelyekből

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

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

## 6.6. A változók cserélgetése

Az előzőek szerint *egyetlen fázisra korlátozódva* – de csak ekkor – jogos a termodinamika szokásos tárgyalásaiban gyakori változócseregetés, 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.

## 6.7. Egy hasznos formalizmus

Ha  $(D, \epsilon, \mathcal{P}, \mu, R)$  rendes egyszerű anyag, akkor

$$\begin{aligned} \{\epsilon(v, T), v, T, \mathcal{P}(v, T), \mu(v, T) \mid (v, T) \in R\} = \\ = \{e, v, \mathbf{T}(e, v), \mathbf{P}(e, v), \boldsymbol{\mu}(e, v) \mid (e, v) \in \mathbb{R}\} \end{aligned}$$

két dimenziós részsokaság  $(J) \times (m^3) \times (K) \times (Pa) \times (J)$ -ban (a nyílt halmazon értelmezett  $(\epsilon, \mathcal{P}, \mu)|_R$  illetve  $(\mathbf{T}, \mathbf{P}, \boldsymbol{\mu})|_{\mathbb{R}}$  folytonosan differenciálható függvény grafikonja), amelynek a lezártja tartalmazza a 1.1. definícióban szereplő  $\Sigma$  halmazt.

Most hivatkozni fogunk a sokaságok elméletének néhány egyszerű és jól ismert fogalmára; ezekből olyan formulákat vezetünk le, amelyek igen hasznosnak bizonyulnak a későbbiekben, és bátran használhatók a sokaságok elméletének ismerete nélkül is; ezért kérjük az e téren esetleg járatlan olvasót, maradjon velünk.

A megszokott  $e$  stb. függvényeknek (lásd 1.2.) a fenti részsokaságra vett leszűkítése folytonosan differenciálható. Ezeket a leszűkítéseket ugyanazzal a betűvel jelölve, a

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

összefüggésből a függvények differenciáljára

$$sdT + Tds = de + vdP + Pd v - d\mu$$

adódik.

Az entropikuság feltételét ezen a nyelven

$$Tds = de + Pd v$$

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

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

formában fejezhetjük ki.

Továbbá a  $h = e + Pv$  fajlagos entalpiára

$$dh(= de + vdP + Pd v) = Tds + vdP,$$

és az  $f = e - Ts$  szabadenergiára

$$df(= de - sdT - Tds) = -Pd v - sdT.$$

Ezeket az összefüggéseket a sokaságokra való hivatkozás nélkül felfoghatjuk pusztán könnyen észben tartható formális szabályoknak, amelyek összefoglalják

az eddig bevezetett függvényekre vonatkozó ismereteinket oly módon, hogy  $\mathbf{d}$  a függvények deriváltjait jelöli az adott változókra vonatkozóan.

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

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

$$\mathbf{d}e = \left( \frac{\partial e}{\partial v}, \frac{\partial e}{\partial T} \right), \quad \text{stb.}$$

Ha az  $(e, v)$  változókat használjuk, akkor

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

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

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

Például az entropikuság

$$T \mathbf{d}s = \mathbf{d}e + P \mathbf{d}v$$

feltétele az  $(e, v)$  változóban közvetlenül adja az 5.3. 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.

## 6.8. Feladatok

1. Írjunk fel összefüggéseket  $\mathbf{T}$  és  $\mathbf{P}$ , valamint  $\mathbf{e}_Z$  és  $\mathbf{v}_Z$  parciális deriváltjai között.

2. Legyen  $Z$  egy anyag adott fázisa, és  $\mathbf{h}_Z := \mathbf{e}_Z + P \mathbf{v}_Z$ , azaz  $\mathbf{h}_Z$  az anyag fajlagos entalpiája a hőmérséklet és a nyomás függvényében ( $\mathbf{h}_Z(T, P) = \mathfrak{h}(\mathbf{v}_Z(T, P), T)$ ). Bizonyítsuk be, hogy entropikus anyagra

$$\frac{\partial \mathbf{h}_Z}{\partial T} = \mathbf{c}_p, \quad \frac{\partial \mathbf{h}_Z}{\partial P} = \mathbf{v}_Z - T \frac{\partial \mathbf{v}_Z}{\partial T},$$

ahol  $\mathbf{c}_p$  az állandó nyomáson vett fajhő a  $(T, P)$  függvényében.

3. Mutassuk meg, hogy entropikus test esetén  $\frac{\partial s_Z}{\partial T} > 0$ .

4. Származtassuk az 5.5. 2. és 3. feladat képleteit a 6.7. formalizmusával.

5. Az ideális gázoknak egyetlen fázisa van. Adjuk meg a  $\lambda k$  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 egymáshoz való viszonyát durván úgy lehet osztályozni, hogy a két fázis

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

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

A következők mindig úgy értendők, hogy adott egy  $(D, \epsilon, \mathcal{P}, \mu, R)$  egyszerű anyag.

### 7.2. Nulladrendű fáziskapcsolatok

**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.

A halmazok határának szokásos jelölésével ( $\partial Z := \overline{Z} \setminus Z$ , így  $\overline{Z} = Z \cup \partial Z$ ) és figyelembe véve, hogy a fázisok  $R$  részei, egyszerű halmazelméleti átalakításokkal a két fázis nulladrendű kapcsolatát

$$(Z_1 \cap Z_2) \cup (Z_1 \cap \partial Z_2) \cup (\partial Z_1 \cap Z_2) \cup (\partial Z_1 \cap \partial Z_2 \cap R)$$

alakba is írhatjuk. Ha a két fázis egymásba nyúlik, azaz nem diszjunkt – mint a folyadék- és gázfázis –, akkor a nulladrendű kapcsolatuk nem üres; viszont diszjunkt fázisok is állhatnak egymással nulladrendű kapcsolatban.

### 7.3. Másodrendű fáziskapcsolatok

**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.

Az előző egyszerű halmazelméleti átalakításokkal és figyelembe véve, hogy a fázisok diszjunktak  $(D \setminus R)$ -től, a két fázis másodrendű kapcsolatát

$$\partial Z_1 \cap \partial Z_2 \cap (D \setminus R)$$

alakba írhatjuk. A másodrendű fáziskapcsolatokban tehát a fázisoknak csak határpontjai szerepelnek.

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 erről a 6.3. pontban mondtak alapján könnyű meggyőződni.

A másodrendű fáziskapcsolatokban az  $R$  határához tartozó pontok lehetnek. Ez azt jelenti, hogy másodrendű fáziskapcsolatok pontjaiban  $(\epsilon, \mathcal{P}, \mu)$

## 7.1. Ábra

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

A másodrendű fáziskapcsolatok pontjait a kanonikus változóknak teljesen hasonlóan jellemezhetjük: ott  $(\mathbf{T}, \mathbf{P}, \mu)$

- nem folytonosan differenciálható vagy
- nem teljesíti a belső stabilitási feltételek valamelyikét, azaz  $(\mathbf{T}, \mathbf{P})$  deriváltja nem pozitív definit.

7.4.  $\lambda$ -átmenetek

Tipikus eset, hogy másodrendű fáziskapcsolat pontjaiban a fajhő “végtelené” válik, azaz  $\frac{\partial \epsilon}{\partial T}$  egy ilyen  $(v_m, T_m)$  pontban nincs értelmezve, és egy környezetben 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  $\lambda$ -átmeneteknek nevezni.

A tapasztalat mutat olyan  $\lambda$ -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)

Érdeemes megvizsgálni a  $\lambda$ -átmeneteket kanonikus változóknak is. A két oldalról végtelen átmenetek esetén  $(\mathbf{T}, \mathbf{P})$  folytonosan differenciálható, de  $\frac{\partial \mathbf{T}}{\partial e}$  nullává válik az átmeneti pontban: nem teljesül a belső stabilitás feltétele (ezért  $(\mathbf{T}, \mathbf{P})$  deriváltja ott negatív szemidefinit). Az egy oldalról végtelen  $\lambda$ -átmenetek esetén viszont már  $(\mathbf{T}, \mathbf{P})$  nem differenciálható folytonosan a fáziskapcsolat kérdéses pontjában.

## 7.2. Ábra

**7.5. A másodrendű fáziskapcsolatok osztályozásáról**

A termodinamika irodalmában csak a mindkét oldalról végtelen és a mindkét oldalról véges (de különböző) határérték esetéről ejtenek szót; az elsőt Tisza-féle átmenetnek, a másodikat Ehrenfest-féle átmenetnek szokás nevezni. Lehetséges persze még az is, hogy  $(\epsilon, \mathcal{P})$  nem differenciálható folytonosan az egyik vagy semelyik oldalról: ekkor az egyik illetve semelyik oldalról sincs határértéke a fajhőnek a fáziskapcsolat pontjában.

Felhívjuk a figyelmet arra, hogy az imént modottakat csak áttekintésnek, szemléltetésnek szántuk. A pontos tárgyaláshoz a *féloldali* derivált fogalmát kell matematikailag tisztázni, ami korántsem egyszerű, hiszen az ábrával ellentétben nem egy változós, hanem két változós függvényről van szó.

**7.6. Elsőrendű fáziskapcsolatok**

Szokásosan az elsőrendű fáziskapcsolatot azzal határozzák meg, hogy a fázisok kémiai potenciáljai (lásd 6.5.) egyenlő értéket vesznek fel.

Erre vonatkozóan két probléma van. Először: a 6.1. pontban említett szokásos fázisgörbéket a  $T$ - $P$ -síkon adná meg a kémiai potenciálok egyenlősége, már pedig mi az elsőrendű fáziskapcsolatot is a  $v$ - $T$ -síkbán (vagy kanonikus változóknban, az  $e$ - $v$ -síkbán) szeretnénk értelmezni, tehát egy lépéssel "hátrábbról" kell indulnunk. Másodsor: a kémiai potenciálok "túl bő" halmazon lehetnek egyenlők, például a folyadék- és a gázfázis egész közös részén; tehát a folyadék- és a gázfázis elsőrendű kapcsolatát – ami a hétköznapi halmazállapot-változásoknak felel meg – nem egyszerűen a kémiai potenciálok egyenlősége határozza meg.

A második problémán úgy segítünk, hogy eleve kizárjuk a fázisok közös részét az elsőrendű fáziskapcsolatok meghatározásából (ez egyenértékű lesz azzal, hogy kizárjuk a nulladrendű és a másodrendű fáziskapcsolatokat, ami természetes is).

**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



$\mathcal{P}(v_1, T) = \mathcal{P}(v_2, T)$  és  $\mu(v_1, T) = \mu(v_2, T)$ .

**2. Definíció** Legyen  $C_1$  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  $C_2$  hasonló értelmű az 1 és 2 index felcserélésével. A  $Z_1$  és  $Z_2$  fázis **elsőrendű kapcsolata** a  $(C_1, C_2)$  pár. A két fázis **elsőrendű kapcsolatban** áll egymással, ha az elsőrendű kapcsolatukban szereplő halmazok nem üresek.

Mínthogy adott  $T$  esetén  $v \mapsto \mathcal{P}(v, T)$  injektív a fázisokon, minden  $C_1$ -beli állapot pontosan egy  $C_2$ -beli állapottal áll elsőrendű kapcsolatban, és ugyanez igaz az 1 és 2 index felcserélésével. Más szóval, az “elsőrendű kapcsolatban lenni” bijekció  $C_1$  és  $C_2$  között.

A 7.10. pontban a van der Waals-anyag konkrét példáján keresztül jól megérthetjük ezeket a definíciókat.

## 7.7. A Clausius–Clapeyron-egyenlet

Álljon a  $Z_1$  és  $Z_2$  fázis egymással elsőrendű kapcsolatban, legyen  $(C_1, C_2)$  az elsőrendű kapcsolatuk. Használjuk a 6.5. pontban bevezetett jelöléseket a  $Z_1$  és  $Z_2$  index helyett egyszerűen 1-et és 2-t írva. Ekkor

$$(\mathcal{T}, \mathcal{P})[C_1] = (\mathcal{T}, \mathcal{P})[C_2] =: \Gamma,$$

és  $\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P)$  ha  $(T, P) \in \Gamma$ . Ez utóbbinak a fordítottja is igaz a következőképp.

### 1. Állítás

$$\Omega := (\mathcal{T}, \mathcal{P})[Z_1 \setminus \overline{Z_2}] \cap (\mathcal{T}, \mathcal{P})[Z_2 \setminus \overline{Z_1}] \subset (K)^+ \times (Pa)$$

nyílt halmaz, és

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

**Bizonyítás**  $(\mathcal{T}, \mathcal{P})$  a fázisokon injektív és az inverzével együtt folytonosan differenciálható, ezért a fázisok nyílt részhalmazait nyílt halmazba képezi, tehát  $\Omega$  nyílt. Az elsőrendű fáziskapcsolat definíciója alapján pedig nyilvánvaló, hogy  $\mu_1(T, P) \neq \mu_2(T, P)$  ha  $(T, P) \in \Omega \setminus \Gamma$ .

**2. Állítás**  $C_1$  és  $C_2$  görbe  $Z_1 \setminus \overline{Z_2}$ -ben illetve  $Z_2 \setminus \overline{Z_1}$ -ben,  $\Gamma$  görbe  $\Omega$ -ban, amelyet a Clausius–Clapeyron-féle differenciálegyenlet (lásd alább) ír le.

**Bizonyítás** Ha  $(T, P) \in \Gamma$ , akkor  $(T, \mathbf{v}_1(T, P)) \in C_1$  és  $(T, \mathbf{v}_2(T, P)) \in C_2$ , tehát ezek az elemek nem lehetnek egyenlők, azaz  $\mathbf{v}_1(T, P) - \mathbf{v}_2(T, P) \neq 0$ . Ezért a Gibbs–Duhem-relációk (lásd 6.5. (\*)) és az implicitfüggvény-tétel következtében  $\Gamma$ -nak – annak a halmaznak, ahol  $\mu_1 - \mu_2$  a nulla értéket veszi fel –, minden  $(T_0, P_0)$  eleme rendelkezik egy olyan  $\Delta$  környezettel, hogy  $\Gamma \cap \Delta$  egy folytonosan differenciálható  $(K)^+ \rightarrow (Pa)$  függvény grafikonja, amely a

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\mathbf{s}_1(T, P) - \mathbf{s}_2(T, P)}{\mathbf{v}_1(T, P) - \mathbf{v}_2(T, P)}$$

differenciálegyenletnek a  $P(T_0) = P_0$  kezdeti feltételt kielégítő megoldása. Ez maga után vonja, hogy  $\Gamma$  egy dimenziós részsokaság, azaz görbe.

Végül nyilvánvaló, hogy  $C_1$  és  $C_2$  görbe, mert a  $\Gamma$  görbének az injektív és az inverzével együtt folytonosan differenciálható  $((\mathcal{T}, \mathcal{P})|_{Z_1})^{-1}$  illetve  $((\mathcal{T}, \mathcal{P})|_{Z_2})^{-1}$  függvény általi képe.  $\square$

A szóban forgó differenciálegyenletet Clausius–Clapeyron-féle egyenletnek szokás hívni.

## 7.8. Átalakulási hő

A Clausius–Clapeyron-egyenletet a

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

úgynevezett **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. Kritikus pontok

**Definíció** Legyen  $(C_1, C_2)$  a  $Z_1$  és a  $Z_2$  fázis elsőrendű kapcsolata. A  $\overline{C_1} \cap \overline{C_2} \cap D$  halmaz elemeit a két fázis **kritikus pontjainak** nevezzük.

**Állítás** Két fázis kritikus pontjai a fázisok másodrendű kapcsolatának elemei.

**Bizonyítás** Nyilvánvaló, hogy a kritikus pontok a  $\overline{Z_1} \cap \overline{Z_2} \cap D$  halmazban vannak, tehát csak azt kell megmutatnunk, hogy nincsenek benne  $R$ -ben. Legyen  $(v_c, T_c)$  kritikus pont, és tegyük fel, hogy benne van  $R$ -ben. Ekkor van olyan környezete, amelyen  $(\mathcal{T}, \mathcal{P})$  injektív és az inverze is folytonosan differenciálható. Ezért – lévén  $(v_c, T_c)$  a  $C_1$  és a  $C_2$  lezártjának eleme –  $(T_c, P_c) := (T_c, \mathcal{P}(v_c, T_c))$  a  $\Gamma$  lezártjának eleme. Ha  $U$  a  $(v_c, T_c)$  környezete, akkor  $(\mathcal{T}, \mathcal{P})[U]$  a  $(T_c, P_c)$ -nek környezete, tehát  $\Gamma \cap (\mathcal{T}, \mathcal{P})[U] \neq \emptyset$ . Ez azt jelenti, hogy van  $(v_1, T_1) \in C_1 \cap U$  és  $(v_2, T_2) \in C_2 \cap U$ , amelyekre  $T_1 = T_2$  és  $\mathcal{P}(v_1, T_1) = \mathcal{P}(v_2, T_2)$  áll fenn: arra az ellentmondásra jutottunk, hogy  $(\mathcal{T}, \mathcal{P})$  a  $(v_c, T_c)$  semmilyen környezetében nem injektív; következésképpen  $(v_c, T_c)$  nincs benne a reguláris tartományban.

## 7.10. A van der Waals-anyag elsőrendű fáziskapcsolata

Idézzük fel először is a tisztán folyadékfázist és a tisztán gázfázist (lásd a 6.2. ábrát), amelyek az előző pontokban szereplő  $Z_1 \setminus \overline{Z_2}$  illetve  $Z_2 \setminus \overline{Z_1}$  halmazoknak felelnek meg. Ezekben a tartományokban helyezkedik el a  $C_1$  és a  $C_2$  görbe, amelyek egymásnak megfelelő pontjaiban ugyanaz a hőmérséklet, a nyomás és a kémiai potenciál értéke. Ragadjunk ki egy izotermát a 7.3. ábrán a kritikus hőmérséklet alatt; ezt elmozdítva egy vízszintes egyenessel olyan pontokat kapunk, amelyekben ugyanaz a hőmérséklet és a nyomás. Azt kell csak eldöntenünk, hol húzzuk meg a vízszintes vonalat úgy, hogy a metszéspontokban a kémiai potenciál értékei is megegyeznek.

Tekintsük úgy, hogy a konstitúciós függvények a 2.2. pontban bevezetett formulákkal érvényesek a konstitúciós tartományon kívül is, azaz a  $v$ - $T$ -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,  $v \mapsto \mathcal{P}(v, T)$  injektív, tehát itt is kifejezhető a fajlagos térfogat a hőmérséklet és a nyomás folytonosan differenciálható függvényeként; jelölje  $\mathbf{v}_0$  ezt a függvényt. Ennek segítségével itt is ki tudjuk fejezni a kémiai potenciált a hőmérséklet és a nyomás függvényeként; az így kapott  $\mu_0$  függvényre is fennállnak a Gibbs–Duhem-relációk (lásd 6.5. (\*)). A konstitúciós tartományon túlra formálisan kiterjesztett  $\boldsymbol{\mu}$  folytonossága miatt  $\mu_1$  és  $\mu_0$  folytonosan kiterjeszthető az  $S_1$  spinodális görbére, és itt a kiterjesztések megegyeznek; hasonló mondható az  $S_2$  spinodális görbéről is.

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  $\mu_1(T, P_{min}(T)) = \mu_0(T, P_{min}(T))$  és  $\mu_0(T, P_{max}(T)) = \mu_2(T, P_{max}(T))$ .

Bármely  $P$  nyomásra

$$\begin{aligned} \mu_1(T, P) - \mu_2(T, P) &= [\mu_1(T, P) - \mu_1(T, P_{min}(T))] + \\ &+ [\mu_0(T, P_{min}(T)) - \mu_0(T, P_{max}(T))] + [\mu_2(T, P_{max}(T)) - \mu_2(T, P)], \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \mu_2(T, P) - \mu_1(T, P) &= \\ &= \int_P^{P_{min}(T)} \mathbf{v}_1(T, \pi) d\pi + \int_{P_{min}(T)}^{P_{max}(T)} \mathbf{v}_0(T, \pi) d\pi + \int_{P_{max}(T)}^P \mathbf{v}_2(T, \pi) d\pi. \end{aligned}$$

Az a  $P$  nyomás jelöli ki a  $T$  hőmérsékletű izotermán a  $C_1$  illetve  $C_2$  görbének megfelelő  $\mathbf{v}_1(T, P)$  illetve  $\mathbf{v}_2(T, P)$  pontot, amelyre a fenti kifejezésben a három integrál összege nulla. Szemléletesen ez azt jelenti, hogy olyan vízszintes egyenest kell húznunk, amelyre a 7.3. vonalkázott területei egyenlők.

Ennek alapján könnyen megrajzolhatjuk a  $C_1$  és  $C_2$  görbét (7.3. ábra), amelyeket **binodális görbéknek** szokás nevezni. Jól látszik, hogy a 7.9. definícióban megadott kritikus pont megegyezik a van der Waals-anyag korábban értelmezett kritikus pontjával.

Végezetül felhívjuk a figyelmet arra, hogy az iménti konstrukcióban a területek egyenlősége csak egy formális számolás eredménye, nincs fizikai tartalma.

## 7.11. Feladatok

Tárgyaljuk az elsőrendű fáziskapcsolatokat a kanonikus változóknak az alábbi vázlat alapján.

1. Legyen  $Z_1$  és  $Z_2$  egy anyag két fázisa a kanonikus változóknak.

$(e_1, v_1) \in Z_1 \setminus \overline{Z_2}$  és  $(e_2, v_2) \in Z_2 \setminus \overline{Z_1}$  elsőrendű kapcsolatban áll egymással, ha  $(\mathbf{T}, \mathbf{P}, \boldsymbol{\mu})(e_1, v_1) = (\mathbf{T}, \mathbf{P}, \boldsymbol{\mu})(e_2, v_2)$ .

2. A két fázis elsőrendű kapcsolata a  $(C_1, C_2)$  pár, ahol  $C_1$  azon  $Z_1 \setminus \overline{Z_2}$ -beli állapotok összessége, amelyek elsőrendű kapcsolatban állnak valamely  $Z_2 \setminus \overline{Z_1}$ -beli állapottal, és  $C_2$  hasonló értelmű az 1 és 2 index felcserélésével.

## 7.3. Ábra

3. Az “elsőrendű kapcsolatban lenni” bijekció  $C_1$  és  $C_2$  között.
4.  $\Gamma = (\mathbf{T}, \mathbf{P})[C_1] = (\mathbf{T}, \mathbf{P})[C_2]$ .

## 8. Testek

### 8.1. A test fogalma

Egy test nem más, mint bizonyos mennyiségű anyag: egy vödör víz, egy darab jég, egy edénybe vagy tömlőbe zárt gáz. A test részecskeszámja változhat a folyamatai során: a víz párolog, a jég olvad, a gáz kiszivárog stb. Egy test állapotát az anyagának termodinamikai állapotán kívül a részecskeszámja 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 lehet. Ez a kis “csalás” megfelel annak a mindennapos gyakorlatnak, hogy egy anyag tömegét is folytonosnak vesszük. 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. Ezért természetesnek látszik a következő meghatározás.

**Definíció** Egy  $\Sigma$  egyszerű anyagból álló test a  $\Sigma \times \mathbb{R}_0^+$  halmaz.

A meghatározást teljes általánosságban adtuk meg, de csak rendes egyszerű anyagra fogjuk alkalmazni. A  $(D, \epsilon, \mathcal{P}, \mu, R)$  anyagból álló testet

$$(D \times \mathbb{R}_0^+, \epsilon, \mathcal{P}, \mu, R) \quad \text{iilletve} \quad (D \times \mathbb{R}_0^+, \mathbf{T}, \mathbf{P}, \mu, R)$$

módon jelöljük; az utóbbi a kanonikus változókra vonatkozik.

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

A test állapotainak a  $D \times \mathbb{R}_0^+$  elemeit neveznénk, 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  $D$ -beli  $(v_1, T_1)$  és  $(v_2, T_2)$  esetén. Azt fogadjuk el tehát, hogy a  $D \times \mathbb{R}^+$  elemeit és a  $D \times \{0\}$  halmazt nevezzük a test **állapotainak**.

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 általában célszerű bevezetni a  $V := Nv$  (**teljes térfogatot**), és ezt használni változónak a fajlagos térfogat helyett, ami pontosan a következőket jelenti. Létrehozzuk az

$$(m^3)^+ \times (K)^+ \times \mathbb{R}_0^+ \rightarrow (m^3)_0^+ \times (K)^+ \times \mathbb{R}_0^+, \\ (v, T, N) \mapsto (Nv, T, N) =: (V, T, N)$$

végtelen sokszor differenciálható leképezést. Ez egyrészt a  $D \times \{0\}$  halmazt (a nulla részecskeszámú állapotot) a  $0 \times (K)^+ \times 0$  egy részhalmazába képezi, másrészt bijekciót létesít  $(m^3)^+ \times (K)^+ \times \mathbb{R}^+$  és  $(m^3)_0^+ \times (K)^+ \times \mathbb{R}^+$  között, és itt az inverze

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

szintén végtelen sokszor differenciálható.

A

$$\{(V, T, N) \mid N \neq 0, (V/N, T) \in D\}$$

halmazon bevezethetjük a

$$\hat{\mathcal{P}}(V, T, N) := \mathcal{P}(V/N, T)$$

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

Ekkor a következő összefüggések érvényesek:

$$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial V} = \frac{1}{N} \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v}, \quad \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial N} = -\frac{v}{N} \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v}.$$

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

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

és hasonló összefüggések állnak fenn  $\mathcal{S}$ -re,  $\mathcal{H}$ -ra,  $\mathcal{F}$ -re is; ezeket az előbbieken 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 mennyiségek parciális deriváltjai ugyanolyan összefüggéseknek tesznek eleget, mint a fajlagos mennyiségek, azaz entropikus testre

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

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial V} = -\mathcal{P}, \quad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} = -\mathcal{S},$$

továbbá még az is fennáll, hogy

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

### 8.3. A teljes kanonikus változók

Az  $e$  és  $v$  fajlagos kanonikus változók helyett sokszor célszerű az  $E$  (**teljes**) **belső energiát** és a  $V$  (**teljes**) **térfogatot** használni.

Pontosan ez a következőket jelenti. Létrehozuk a

$$(J)^+ \times (m^3)^+ \times \mathbb{R}_0^+ \rightarrow (J)_0^+ \times (m^3)_0^+ \times \mathbb{R}_0^+,$$

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

végtelen sokszor differenciálható leképezést, amely egyrészt a  $D \times \{0\}$  halmazt (a nulla részecskeszámú állapotot) az  $(0, 0, 0)$  elembe képezi, másrészt bijekciót létesít  $(J)^+ \times (m^3)^+ \times \mathbb{R}^+$  és  $(J)_0^+ \times (m^3)_0^+ \times \mathbb{R}^+$  között, és itt az inverze

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

szintén végtelen sokszor differenciálható.

A  $(J)^+ \times (m^3)^+$  bármely  $H$  részhalmazára bevezetjük a

$$H * \mathbb{R}^+ := \{(Ne, Nv, N) \mid (e, v) \in H, N \in \mathbb{R}^+\}$$

jelölést.

A  $D \times \mathbb{R}^+$  halmazt a  $D * \mathbb{R}^+$  halmazzal azonosítjuk, vagyis  $N \neq 0$  esetén a test  $(e, v, N)$  állapotai helyett a megfelelő  $(E, V, N)$  ugyancsak állapotoknak nevezett mennyiségeket használjuk. Ezekon kívül még  $(0, 0, 0) \in (J)_0^+ \times (m^3)_0^+ \times \mathbb{R}_0^+$  a test állapota.

Az  $(E, V, N)$  mennyiségeket (teljes) kanonikus változóknak hívjuk. A teljes kanonikus változók előnye, hogy a nulla részecskeszámú állapotot valóban egyetlen elemmel reprezentálják.

A most következőkben mindig  $N \neq 0$ .

Az  $(E, V, N)$  változókat használva bevezetjük a

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

függvényt, és hasonlóképpen  $\hat{\mathbf{P}}$ -t és  $\hat{\mu}$ -t is. Ezek az  $\mathbb{R} * \mathbb{R}^+$  halmazon folytonosan differenciálhatók.

A rövidség és áttekinthetőség kedvéért elfogadjuk azt a szokásos kétértelműséget, hogy  $\mathbf{T}$ -t írunk  $\hat{\mathbf{T}}$  helyett stb., azaz két különböző függvényt ugyanaz a betű jelöl. Ekkor könnyen kapjuk, hogy

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

amit az előbbieken 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

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

vagy ami ugyanaz,

$$E \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial E} + V \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial V} + N \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial N} = 0,$$

és hasonló formulák érvényesek  $\mathbf{P}$ -re is,  $\boldsymbol{\mu}$ -re is.

Az

- $\mathbf{S}(E, V, N) := N\mathbf{s}(E/N, V/N)$ ,
- $\mathbf{H}(E, V, N) := N\mathbf{h}(E/N, V/N)$ ,
- $\mathbf{F}(E, V, N) := N\mathbf{f}(E/N, V/N)$

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

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

és a

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

összefüggést, és hasonlókat  $\mathbf{H}$ -ra is,  $\mathbf{F}$ -re is.

#### 8.4. Entropikuság a teljes kanonikus változókbán

Entropikus anyag esetén tehát a teljes entrópiára a kanonikus változókbán

$$\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial E} = \frac{1}{\mathbf{T}}, \quad \frac{\partial \mathbf{S}}{\partial V} = \frac{\mathbf{P}}{\mathbf{T}}, \quad \frac{\partial \mathbf{S}}{\partial N} = -\frac{\boldsymbol{\mu}}{\mathbf{T}},$$

azaz

$$d\mathbf{S} = \left( \frac{1}{\mathbf{T}}, \frac{\mathbf{P}}{\mathbf{T}}, -\frac{\boldsymbol{\mu}}{\mathbf{T}} \right)$$

áll fenn.

Az entrópia második deriváltja

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

Mivel ez szimmetrikus, bizonyos parciális deriváltak között összefüggések állnak fenn. A 8.3. (\*) egyenlőségből, valamint a  $\mathbf{P}$ -re és  $\boldsymbol{\mu}$ -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 definittségét kifejező egyenlőtlenségek érvényben maradnak a teljes entrópiára is:

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

Ezután egyszerűen kapjuk a következő fontos eredményt.

**Állítás**  $D^2\mathbf{S}(E, V, N)$  negatív szemidefinit minden  $(E, V, N) \in \mathbb{R} * \mathbb{R}^+$  esetén; a magja egy dimenziós, amelyet  $(E, V, N)$  feszít ki.

A termodinamika szokásos tárgyalásában gyakran 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  $D^2\mathbf{S}(E_1, V_1, N_1) + D^2\mathbf{S}(E_2, V_2, N_2)$  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,  $(E_1/N_1, V_1/N_1) \neq (E_2/N_2, V_2/N_2)$ .

## 8.5. Egy hasznos formalizmus

A 6.7. pontban mondottaknak megfelelően

$$\begin{aligned} \{\mathcal{E}(V, T, N), V, T, \mathcal{P}(V, T, N), \boldsymbol{\mu}(V, T, N) \mid (V, T, N) \in \mathbb{R} \times \mathbb{R}^+\} = \\ = \{E, V, \mathbf{T}(E, V, N), \mathbf{P}(E, V, N), \boldsymbol{\mu}(E, V, N) \mid (E, V, N) \in \mathbb{R} \times \mathbb{R}^+\} \end{aligned}$$

három dimenziós részsokaság  $(J) \times (m^3) \times (K) \times (Pa) \times (J) \times \mathbb{R}$ -ben.

A megszokott függvényeket a fenti részsokaságon értelmezettnek tekinthetjük, amelyekre a szokásos szimbolikus jelölést alkalmazzuk. A

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

összefüggésből a függvények differenciáljára

$$SdT + TdS = dE + VdP + PdV - Nd\mu - \mu dN$$

adódik.

Az entropikus feltételét ezen a nyelven

$$TdS = dE + PdV - \mu dN$$

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

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

Ezeket az összefüggéseket a sokaságokra való hivatkozás nélkül felfoghatjuk pusztán könnyen észben tartható formális szabályoknak, amelyek összefoglalják az eddig bevezetett függvényekre vonatkozó ismereteinket oly módon, hogy  $d$  a függvények deriváltjait jelöli az adott változókra vonatkozóan.

## 8.6. Feladatok

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

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; ÁTTEKINTÉS

### 9. Folyamatok dinamikája

#### 9.1. Bevezető gondolatok

Egy test állapotát a térfogata, a hőmérséklete és a részecskeszám, vagy a belső energiája, térfogata és a részecskeszám határozza meg; az előző fejezetben mondottak 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 a kanonikus változókat használjuk, mert így egyszerűbb az írásmód; természetesen a nem kanonikus változókra is értelemszerűen minden átfogalmazható, és egyes speciális esetekben azok a célravezetőek.

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

Egy test belső energiája háromféleképpen változhat meg: hőátadással, munkavégzéssel és anyagmennyiség (tömeg, részecskeszám) eltávozásával illetve befogadásával. A fajlagos belső energia a részecskeszám változásával nem változik.

Felhívjuk a figyelmet, hogy a régi, úgynevezett hőanyagelmélet alapján olyan szóhasználat honosodott meg a hővezetéssel kapcsolatban, amely azt sugallja, mintha volna valamely önálló "hőmennyiség". Szokás például egy testről egy másikra átáramlott hőről beszélni; ez azt takarja, hogy hővezetés útján belső energia jutott az egyik testről a másikra. Sokat használt fogalom a fagyáshő (olvadáshő), párolgáshő, égéshő stb. is, olyan "hők" amelyeket egy test egy másiknak átad halmazállapotváltozás vagy anyagátalakulás folyamán; ezek valójában anyagátadáskor bekövetkező fajlagos belsőenergia-változást jelentenek. Például nulla Celsius fokon és légköri nyomáson 1 gram víz belső energiája nagyobb, mint 1 gram jégé; a különbséget a fagyáshő, ezt adja át a környezetének a víz, miközben molekulái "átvándorolnak" a jégbe.

Mi is követjük a kialakult beszédet, amellyel rövidebben tudunk fogalmazni; elkerülhetjük a félreértést, ha eszünkbe vessük, hogy

**"átadott hő" = "hővezetéssel átadott belső energia  
és átvándorlási belsőenergia-változás"**

#### 9.2. A dinamikai egyenlet

Alapvető feltevésünk, hogy egy test folyamatainak dinamikáját differenciál-egyenlet formájában tudjuk megfogalmazni, vagyis a  $t \mapsto (e(t), v(t), N(t))$  illet-

ve  $t \mapsto (E(t), V(t), N(t))$  folyamat valamely differenciálegyenletnek tesz eleget, amelyet

$$\dot{e} = q + w, \quad \dot{v} = f, \quad \dot{N} = G,$$

illetve

$$\dot{E} = Q + W + L, \quad \dot{V} = F, \quad \dot{N} = G$$

alakúnak fogadunk el és **dinamikai egyenletnek** nevezünk.

Az egyenletek jobb oldalon álló úgynevezett **dinamikai mennyiségek** fizikai értelmüket tekintve

- $q$  a **fajlagos hőátadás**,  $w$  a **fajlagos munkavégzés**,
- $f$  a **fajlagos rugódzás**,
- $G$  az **átvándorlás**,
- $Q$  a **(teljes) hőátadás**,  $W$  a **(teljes) munkavégzés**,  $L$  az **energiaszállítás**,
- $F$  a **(teljes) rugódzás**,

amelyek matematikai szempontból a  $D \times \mathbb{R}^+$  illetve a  $D * \mathbb{R}^+$  halmazon értelmezett függvények (azaz például  $q = \mathbf{q}(e, v, N)$ ,  $Q = \mathbf{Q}(E, V, N)$ ), csak a könnyebb kezelhetőség és jobb áttekinthetőség kedvéért ezt nem írtuk ki. Felhívjuk a figyelmet arra, hogy valójában időegységre vonatkoztatott azaz teljesítmény jellegű mennyiségekről van szó: időegységre eső hőátadás, időegységre eső munkavégzés, időegységre eső térfogatváltozás stb.

A dinamikai egyenlet(rendszer) első tagja a **termodinamika első főtétele**. Az első főtétel, noha igen fontos, önmagában nem elég a folyamatok meghatározásához, hiszen az csak egy egyenlet a három ismeretlenre.

Megjegyezzük, hogy

1. az itteni első főtétel szűkebb körű, mint amit a Bevezetés 5. pontjában idéztünk, mert csak homogén folyamatokra vonatkozik (amelyekben a mozgási energia elhanyagolható);
2. itt  $Q$ ,  $W$  és  $L$  időegységre vonatkoztatott mennyiségek, ellentétben a Bevezetés 5. pontjában hasonló betűkkel jelölt mennyiségekkel.

### 9.3. A munkavégzés és az energiaszállítás

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. Az időegység alatti teljes munkavégzés mindenképp tartalmazza a tágulási (összehúzóási) munkát, azaz a  $-P\dot{V} = -PF$  mennyiséget, a fajlagos munkavégzés pedig a relatív tágulásból adódó  $-P\dot{v} = -Pf$  mennyiséget (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). Általában azonban a munkavégzés más mennyiséget is magában foglal: például térfogatváltozás esetén a belső súrlódás ellen végzett munkát és a test molekuláinak megmozgatására végzett munkát (erre még visszatérünk). Továbbá lehetséges munkavégzés térfogatváltozás nélkül is, például két test súrlódása folytán.

**Ideálisnak** nevezzük a munkavégzést, ha

$$w = -Pf \quad \text{illetve} \quad W = -PF.$$

Mint már említettük, a kémiai potenciál az egységnyi részecskeszám-változásra jutó belső energia-változást adja meg. Ez pontosan azt jelenti, hogy **ideális energiaszállítás** esetén

$$L = \mu G.$$

Az ideálistól való eltérés például abban jelentkezik, hogy részecskeszám-változáskor (gondoljunk arra, hogy egy tömlőből kidiffundál egy gáz) a molekulák mozgására is kell energiát fordítani.

A nem-ideális munkavégzésnek és a nem-ideális energiaszállításnak az ideálistól való eltérését a térfogatváltozással illetve az átvándorlással arányosnak vesszük, tehát a munkavégzést illetve az átvándorlást

$$w = -(P + \pi)f, \quad W = -(P + \pi)F,$$

$$L = (\mu + \xi)G$$

alakúnak tekintjük, ahol  $\pi$  a **mechanikai veszteségi tényező**,  $\xi$  az **anyagveszteségi tényező**; ezek olyan mennyiségek, amelyek “kicsik az egyensúly közelében”; az idézőjelbe tett kijelentés pontos értelmét a 13.2.1. pontban megadjuk.

#### 9.4. A fajlagos és a teljes dinamikai mennyiségek kapcsolata

A  $V = Nv$  összefüggésből  $\dot{V} = \dot{N}v + N\dot{v}$  adódik, amiből azt kapjuk, hogy

$$F = Nf + Gv.$$

Az  $E = Ne$  összefüggés alapján  $\dot{E} = \dot{N}e + N\dot{e}$ , amiből  $Q + W = N(q + w) + Ge - L$ , tehát az előbbi összefüggések alapján

$$Q = Nq + G(Ts + \pi v - \xi).$$

A rugódzásra vonatkozó formula igen szemléletes: a térfogat változása egyrészt a fajlagos térfogat változásából (relatív kiterjedés, összehúzódás), másrészt az eltávozott (érkezett) anyagmennyiség miatti változásból tevődik össze. Egy kicsit vigyáznunk kell azonban ezzel a képpel, mert nem mindig egyszerűen arról van szó, hogy mondjuk a test tágul és közben “leválik” róla egy bizonyos anyagmennyiség, így kétféleképpen változik a térfogata. Tekintsük azt esetet, amikor egy merev edényből gáz diffundál kifelé: a test térfogata állandó, részecskeszáma csökken, ezért a fajlagos térfogata nő. Ha ragaszkodunk az előbbi képhez, akkor azt mondhatjuk, hogy a test tágul, de közben mindig leválik róla pontosan annyi anyagmennyiség, hogy az össztérfogat állandó; mondhatjuk, de valójában nem így van.

Ugyancsak szemléletes a hőátadásra vonatkozó formula: a teljes hőátadás összetevődik a fajlagos hőátadásból (amelyet a molekulák “lökdösődése” miatti szokásos hővezetésnek fogunk fel) és a részecskeszám-változás miatti hőátadásból. Ideális munkavégzés esetén az átvándorlási belsőenergia-változás  $(Ts)G$ .

### 9.5. Testek rendszere

Ha több test kölcsönhat egymással, akkor a kölcsönható testek rendszerének folyamata az egyes testek folyamatainak az együttese, és minden testre az előzőben szereplő differenciálegyenlet áll fenn.

Ha az egyik test tömege nagyon nagy a többiéhez képest, akkor a kölcsönhatás során a nagy test állapota jó közelítéssel független lesz a kis testek állapotától, tehát úgy tekinthetjük, hogy a nagy test és a kis testek között nem kölcsönhatás van, hanem a nagy test hat a kicsikre. Jól ismert mindennapi példa, hogy a levegő nem melegszik fel számottevően, mialatt egy tányér leves kihűl, a páratartalma sem lesz lényegesen más a leves gőzölgésétől. Az ilyen nagy tömegű testet **környezetnek** nevezzük.

A környezet állapotai függetlenek attól, milyen testekkel és hogyan áll kapcsolatban. A környezetet egy  $(D_0, \mathbf{T}_0, \mathbf{P}_0, \boldsymbol{\mu}_0, R_0)$  anyaggal, állapotváltozását (folyamatát) időintervallumon értelmezett **adott**  $t \mapsto (e_a(t), v_a(t)) \in D_0$  függvénnyel írjuk le.

Tehát ha  $n \geq 1$  számú test hat kölcsön adott (0 indexszel jelölt) környezetben, akkor például a teljes mennyiségeket használva, a folyamat  $((E_i, V_i, N_i) \mid i = 1, \dots, n)$ , amelyre a dinamikai egyenlet

$$\begin{aligned} \dot{E}_i &= Q_i + W_i + L_i, & \dot{V}_i &= F_i & \dot{N}_i &= G_i \\ & & & & & (i = 1, \dots, n). \end{aligned}$$

$Q_i$  az  $i$ -ik testbe hővezetéssel jutó belső energia, amely nyilván összetevődik az egyes testek és a környezet által átadott hőkből és a test belsejében levő esetleges **hőforrásból** származó hőből (például elektromos áram halad át a testen és az melegíti), azaz

$$Q_i = Q_{i,s} + \sum_{k=0}^n Q_{ik},$$

ahol  $Q_{ik}$  a  $k$ -ik test ( $k = 0$  esetén a környezet) által az  $i$ -iknek átadott hő és  $Q_{i,s}$  az  $i$ -ik testben levő hőforrásból származó hő. Ugyanúgy az átvándorlás (részcsekszám-változás) is összetevődik az egyes testek által átadott valamint a testben levő **anyagforrásból** származó anyagmennyiségből (például egy medencébe engedik vagy onnan leeresztik a vizet),

$$G_i = G_{i,s} + \sum_{k=0}^n G_{ik};$$

továbbá

$$F_i = \sum_{k=0}^n F_{ik}, \quad W_i = \sum_{k=0}^n W_{ik}.$$

A most ismertetett  $Q_{ik}$  stb. mennyiségeket összefoglaló néven **dinamikai mennyiségeknek** hívjuk.

A továbbiak szempontjából célszerű bevezetni az

$$A_{ik} := Q_{ik} + W_{ik} + L_{ik}, \quad A_i := \sum_{k=0}^n A_{ik}$$

jelölést.

### 9.6. 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 az előző pontban tárgyalt  $ik$  indexű dinamikai mennyiségek ( $Q_{ik}$  stb.) csak az  $i$ -ik és  $k$ -ik test adataitól függenek.

## 10. A dinamikai mennyiségek tulajdonságai

### 10.1. Jelölési megállapodás

A dinamikai mennyiségek tulajdonságainak a vizsgálatához a kölcsönhatások függetlensége miatt 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  $\bullet$  indexszel látjuk el. Tehát  $(E, V, N)$  a kiszemelt test állapota,  $(E_\bullet, V_\bullet, N_\bullet)$  a másiké,  $\mathbf{T}$  a kiszemelt test hőmérséklete,  $\mathbf{T}_\bullet$  a másiké, stb.

### 10.2. A dinamikai mennyiségek pontos alakja

A mondottak szerint tehát megadhatók a  $(\mathbb{D} * \mathbb{R}_0^+) \times (\mathbb{D}_\bullet * \mathbb{R}_0^+)$  halmazon értelmezett

$$(E, V, N, E_\bullet, V_\bullet, N_\bullet) \mapsto \begin{cases} \mathbf{Q}(E, V, N, E_\bullet, V_\bullet, N_\bullet), \\ \mathbf{F}(E, V, N, E_\bullet, V_\bullet, N_\bullet), \\ \mathbf{G}(E, V, N, E_\bullet, V_\bullet, N_\bullet), \\ \boldsymbol{\pi}(E, V, N, E_\bullet, V_\bullet, N_\bullet), \\ \boldsymbol{\xi}(E, V, N, E_\bullet, V_\bullet, N_\bullet) \end{cases}$$

függvények, amelyeket folytonosnak és az értelmezési tartományuk belsején folytonosan differenciálhatónak tételezünk fel. Így természetesen kizárunk a tárgyalásunkból bizonyos kölcsönhatásokat; gondoljunk például a szelepekre, ahol az átvándorlás nem folytonos függvény: egy adott nyomásérték alatt a tömegcserre nulla, felette viszont nem nulla. Azonban a szelepek működésére a testek homogenitásának a feltételezése is kétséges. Úgy látszik, a dinamikai mennyiségek folytonossága (differenciálhatósága) nem jelent erős megszorítást a homogén testekre.

Vezessük be a

$$\begin{aligned} \mathbf{W} &:= -(\mathbf{P} + \boldsymbol{\pi})\mathbf{F}, & \mathbf{L} &:= (\boldsymbol{\mu} + \boldsymbol{\xi})\mathbf{G}, \\ \mathbf{A} &:= \mathbf{Q} + \mathbf{W} + \mathbf{L} \end{aligned}$$

jelöléseket.

Természetesen adottak a  $(\mathbb{D}_\bullet * \mathbb{R}_0^+) \times (\mathbb{D} * \mathbb{R}_0^+)$  halmazon a  $\mathbf{Q}_\bullet$  stb. függvények, ezekre is a fentieknek megfelelő feltételeket és jelöléseket fogadjuk el.

### 10.3. Alaptulajdonságok

Az egyik testről a másik testre átjutott részecskeszám nyilván ellentettje a másiktól az egyikre átjutott részecskeszámnak; hasonlóan mondhatunk a testeknek az érintkezése miatti térfogat- és energiaváltozásáról. Ezért elfogadjuk a

“hatás-ellenhatás törvényét”, amelyet **kölcsönösségi tulajdonságnak** nevezünk:

$$\mathbf{A}(E, V, N, E_{\bullet}, V_{\bullet}, N_{\bullet}) = -\mathbf{A}_{\bullet}(E_{\bullet}, V_{\bullet}, N_{\bullet}, E, V, N),$$

$$\mathbf{F}(E, V, N, E_{\bullet}, V_{\bullet}, N_{\bullet}) = -\mathbf{F}_{\bullet}(E_{\bullet}, V_{\bullet}, N_{\bullet}, E, V, N),$$

$$\mathbf{G}(E, V, N, E_{\bullet}, V_{\bullet}, N_{\bullet}) = -\mathbf{G}_{\bullet}(E_{\bullet}, V_{\bullet}, N_{\bullet}, E, V, N).$$

Jegyezzük meg, hogy a hőátadásokra nem feltétlenül áll fenn ilyen kölcsönösség, amint azt a következő pontban kifejtjük.

#### 10.4. “A nem kompenzált hő”

Tekintsük egy hőszigetelt merev hengert, amelyet áthatolhatlan de mozgatható dugattyú oszt két részre, amelyeket gázok töltenek ki. A létrejövő folyamatra

$$\dot{N} = \dot{N}_{\bullet} = 0, \quad \dot{E} + \dot{E}_{\bullet} = 0, \quad \dot{V} + \dot{V}_{\bullet} = 0,$$

és ideális munkavégzés esetén

$$\dot{E} = Q - P\dot{V}, \quad \dot{E}_{\bullet} = Q_{\bullet} - P_{\bullet}\dot{V}_{\bullet}$$

áll fenn, ahol  $Q := \mathbf{Q}(E, V, N, E_{\bullet}, V_{\bullet}, N_{\bullet})$ ,  $P = \mathbf{P}(E, V, N)$  stb. Ebből

$$Q + Q_{\bullet} - (P - P_{\bullet})\dot{V} = 0.$$

Ha  $P \neq P_{\bullet}$  és  $\dot{V} \neq 0$  (ami tapasztalataink szerint igen gyakran előfordul, hiszen nem egyenlő nyomások térfogatváltozást okoznak), akkor

$$Q + Q_{\bullet} \neq 0,$$

azaz  $Q \neq -Q_{\bullet}$ : az egyik testből a másikba hővezetés útján jutott belső energia nem ellentettje a másikkól az egyikbe így juttatott belső energiának. Speciálisan, ha a két test között hőszigetelés van, akkor azt vennénk, hogy  $Q = 0$  és  $Q_{\bullet} = 0$ , ami lehetetlen. Mindez ellentmondani látszik a hővezetésről alkotott fizikai képünknek.

Megjegyezzük, hogy a  $Q + Q_{\bullet}$  mennyiséget nem kompenzált hőnek szokás nevezni.

#### 10.5. Közvetett hővezetés

Keressük meg, mi vezetett az előző pontban vázolt problémához, és hogyan lehet az “ellentmondást” feloldani.

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, halmazállapotváltozás, kémiai reakció) esetén. Amikor tehát a testek együttes zárttságát azzal vesszük figyelembe, hogy a belső energiák összege állandó,  $E + E_{\bullet} = \text{const}$  azaz  $\dot{E} + \dot{E}_{\bullet} = 0$ , akkor figyelmen kívül hagyjuk a mozgási energiát, azaz “csalunk” egy kicsit, és ez vezet “képtelenségekhez”.

Próbáljuk meg helyrehozni ezt a “csalást”.

Vegyük szemügyre a munkavégzést. Miközben egy test térfogata változik,  $-P\dot{V}$  munkát végez; ennek a munkavégzésnek egy része azonban a saját molekuláinak mozgási energiáját növeli, amely majd belső sűrűlódás útján visszaalakul belső energiává. Ha a mozgási energiát “visszacsaljuk” belső energiává, akkor úgy képzelhetjük el, hogy a térfogati munkavégzés egy része nem változtatja meg a belső energiát; ez viszont épp azt jelenti, hogy a munkavégzés nem ideális.

Módosíthatjuk azonban a hővezetésről alkotott felfogásunkat is. A hővezetés, mint a bevezetésben mondtuk, a belső energia továbbítása az anyag belsejében a részecskék “lökdösődése” folytán. Nézzük most a dugattyút: elmozdulásával meglöki a gáz molekuláit, aminek eredményeként a molekulák makroszkópikus sebességre és ezzel mozgási energiára tesznek szert, amely a belső sűrűlódás folytán egy idő után elhal, belső energiává csendesedik. Ezt egy “két lépéses” hővezetésnek foghatjuk fel: az egyik test belső energiájának egy része először a másik gáz mozgási energiájává és aztán belső energiájává alakul. Ha a mozgási energiát – amely homogén folyamatokban csekély a belső energiához képest – “visszacsaljuk” belső energiává (hiszen úgyis azzá alakul), akkor úgy képzelhetjük el a hővezetést, hogy két részből tevődik össze: az egyik a **közvetlen hővezetés**, amely a molekulák (mikroszkópikus) “lökdösődésének” a következménye, a másik a **közvetett hővezetés**, amely a testek (makroszkópikus) “egymást meglökésének” a következménye.

Hasonlót mondhatunk a tömegcseréről 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 tömegcsere esetén is.

Formailag tulajdonképpen mindegy, hogy melyik megoldást választjuk:  $Q + W + L = Q_{\text{közvetlen}} + (\text{valami}) + W_{\text{ideális}} + L_{\text{ideális}}$ , és matematikai szempontból mindegy, hogy a (valami)-t a közvetett hővezetésnek vagy az ideálistól eltérő munkavégzésnek és energiaszállításnak fogjuk-e fel.

## 10.6. Megállapodás a dinamikai mennyiségekről

A mondtak szerint célszerű elfogadni, hogy ideális munkavégzéssel és energiaszállítással számolunk, ha csak lehet, azaz ha nem vezet ellentmondásra. Ez mindenképp megtehető, ha a testek között nincs hőszigetelés; ekkor a hőátadásba ( $\mathbf{Q}$ -ba) beleértjük a közvetett és a közvetlen hőátadást is.

Tehát nem-ideális munkavégzés és energiaszállítás a következőkben csak akkor jelenik meg (de nem szükségszerűen), ha hőszigetelés van a testek között.

A 9.4. pontban megállapítottuk, hogy részecske-átadással arányosan hőátadásra is sor kerül: az arányossági tényező  $\mathbf{T}s$ . Ezért a hőszigetelést a  $\mathbf{Q} = (\mathbf{T}s)\mathbf{G}$  egyenlőséggel fejezzük ki (ami tehát  $\mathbf{Q} = 0$ , ha nincs részecske-átadás), de emellett ideális munkavégzést és energiaszállítást csak akkor tételezhetünk fel, ha nem vezet ellentmondásra.

Összefoglalva:

- $\mathbf{Q} \neq (\mathbf{T}s)\mathbf{G}$  esetén mindenképpen  $\boldsymbol{\pi} = 0$  és  $\boldsymbol{\xi} = 0$ ,
- $\mathbf{Q} = (\mathbf{T}s)\mathbf{G}$  esetén  $\boldsymbol{\pi} = 0$  és  $\boldsymbol{\xi} = 0$  akkor, ha ez nem vezet ellentmondásra.

### 10.7. Kölcsönhatások szigetelése

A két test között áthatolhatatlan fal gátolhatja a részecske-átadást, merev fal a térfogatváltozást, hőszigetelő fal a hőátadást. Elsőként azt mondanánk, hogy a két test között pontosan akkor lehetetlen (szigetelve van)

- az átvándorlás, ha  $\mathbf{G} = 0$ ,
- a rugódzás, ha  $\mathbf{F} = 0$ ,
- a hőátadás, ha  $\mathbf{Q} = (\mathbf{T}s)\mathbf{G}$ .

Ez azonban túlságosan erős annak leírására, hogy az adott típusú kölcsönhatás a két test között “az adott körülmények között” lehetetlen. Gondoljunk ugyanis egy növénymagra. Ezt olyan burok vonja be, amely bizonyos hőmérséklet alatt nem engedi át a vizet, fölötte viszont igen (ekkor kezd el duzzadni majd csírázni a mag). Hasonlót mondhatunk a rugódzásra és a hőátadásra is. Például a testet olyan fal veheti körül, amely teljesen merev (tehát a test nem rugószik), ha a hőmérséklete és a nyomása nem ér el egy bizonyos értéket, ezen túl azonban a fal rugalmassá válik. A lehetetlen kölcsönhatást ezek szerint úgy értelmezzük, hogy a megfelelő dinamikai mennyiség valamely tartományon eltűnik.

Tehát: az átvándorlás lehetetlen a test  $(E, V, N)$  állapotában, ha van olyan (matematikai) környezete  $(E, V, N)$ -nek, amelyben minden  $(E', V', N')$  elemre és a másik test minden  $(E_\bullet, V_\bullet, N_\bullet)$  állapotára

$$\mathbf{G}(E', V', N', E_\bullet, V_\bullet, N_\bullet) = 0$$

teljesül. Ezt a tulajdonságot célszerűen így jelöljük:

$$\mathbf{G}|_{(E, V, N)} = 0.$$

Ugyanilyen értelemben mondjuk és jelöljük azt is, hogy a rugódzás illetve a hőátadás lehetetlen:

$$\mathbf{F}|_{(E, V, N)} = 0, \quad (\mathbf{Q} - (\mathbf{T}s)\mathbf{G})|_{(E, V, N)} = 0.$$

Egyéb magyarázat nélkül is nyilvánvaló ezután, mit értünk a  $\mathbf{G}|_{(E, V, N)} \geq 0$  jelölésen. Végül értelemszerűen  $\mathbf{G}|_{(E, V, N)} \neq 0$  jelöli azt, hogy az átvándorlás lehetséges  $(E, V, N)$  esetén. Ez azt jelenti, hogy a  $(E, V, N)$  minden (matematikai) környezetének van olyan  $(E', V', N')$  eleme, és a másik testnek olyan  $(E_\bullet, V_\bullet, N_\bullet)$  állapota, hogy  $\mathbf{G}(E', V', N', E_\bullet, V_\bullet, N_\bullet) \neq 0$ . Jegyezzük meg, ez nem zárja ki azt, hogy (az adott  $(E, V, N)$  mellett)  $\mathbf{G}(E, V, N, E_\bullet, V_\bullet, N_\bullet) = 0$  valamely – esetleg minden –  $(E_\bullet, V_\bullet, N_\bullet)$ -re.

A továbbiakban az egyszerűség kedvéért a kölcsönhatások szigetelésére a pont elején említett  $\mathbf{G} = 0$ ,  $\mathbf{F} = 0$ ,  $\mathbf{Q} = (\mathbf{T}s)\mathbf{G}$  egyenlőségeket írjuk, amit értelemszerűen bármikor ki lehet cserélni az előbb megadott gyengébb követelménnyel.

### 10.8. Az egyensúlyi tulajdonságok

Testek rendszerének olyan folyamatait, amelyek időben nem változnak (azaz állandó függvények), **nyugalmi állapotnak** hívjuk. Világos, hogy nyugalmi



állapotban – a 9.5. jelöléseivel  $-Q_i + W_i + L_i = 0$ ,  $F_i = 0$  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 előszóban rávilágítottunk, hogy a nulladik főtétel, 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 mondtakon 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 főtételt 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, amelyeket a 15.1. fejezetben pontosan meghatározunk; közülük most néhányat közel hozunk. Az alábbiakban a  $T := \mathbf{T}(E, V, N)$ ,  $P := \mathbf{P}(E, V, N)$ ,  $T_\bullet := \mathbf{T}_\bullet(E_\bullet, V_\bullet, N_\bullet)$ , stb.

1. Tegyük fel, hogy az átvándorlás lehetetlen, azaz  $\mathbf{G} = 0$ .

1a) Ha a rugódzás is lehetetlen, azaz  $\mathbf{F} = 0$  (és természetesen a hővezetés nem, mert különben triviális esettel volna dolgunk), akkor nincs közvetett hővezetés, tehát feltehetjük, hogy  $\mathbf{Q}(E, V, N, E_\bullet, V_\bullet, N_\bullet) = 0$  akkor és csak akkor, ha  $T = T_\bullet$ .

1b) Ha a hővezetés lehetetlen, azaz  $\mathbf{Q} = 0$  (és természetesen a rugódzás nem), akkor tisztán mechanikai kölcsönhatással van dolgunk, tehát feltehetjük, hogy  $\mathbf{F}(E, V, N, E_\bullet, V_\bullet, N_\bullet) = 0$  akkor és csak akkor, ha  $P = P_\bullet$ .

1c) Ha mind a rugódzás mind a hővezetés lehetséges, akkor elégséges feltételként elfogadjuk, hogy  $\mathbf{Q}(E, V, N, E_\bullet, V_\bullet, N_\bullet) = 0$  és  $\mathbf{F}(E, V, N, E_\bullet, V_\bullet, N_\bullet) = 0$  ha  $T = T_\bullet$  és  $P = P_\bullet$ . Szükséges feltételt pedig így származtatunk: a mechanika azt sugallja, hogy különböző nyomások esetén nem lehet egyensúly, tehát elfogadjuk, hogy ha  $\mathbf{F}(E, V, N, E_\bullet, V_\bullet, N_\bullet) = 0$ , akkor  $P = P_\bullet$ . Most előfordulhat közvetett hővezetés, azonban nyilvánvaló, hogy ha a mozgás megszűnik, akkor a közvetett hővezetés is, azaz csak közvetlen hővezetés lehet jelen, ami viszont csak akkor tűnik el, ha a hőmérsékletek egyenlők; ezért elfogadjuk, hogy ha  $\mathbf{Q}(E, V, N, E_\bullet, V_\bullet, N_\bullet) = 0$  és  $P = P_\bullet$ , akkor  $T = T_\bullet$ .

2. Ha az átvándorlás lehetséges, azaz  $\mathbf{G} \neq 0$ , akkor először is elfogadjuk, hogy az átvándorlás nulla értéke mellett a rugódzásról és a hőátadásról hasonlókat mondhatunk el, mint az előbb.

A tapasztalatok alapján az átvándorlást valamiképp a kémiai potenciálok különbsége “kormányozza”; a testek azonos hőmérséklete mellett az átvándorlás nulla értéke a kémiai potenciálok értékének egyenlőségét jelenti. Tudjuk, hogy részecske-átadással arányosan hőátadásra is sor kerül, és az arányossági tényező  $T$ s. Ezért, ha a két test hőmérséklete nem azonos, a kémiai potenciálok

különbségéhez egy “hőlépcső” járul, akadályozva vagy segítve, hogy részecske jusson az egyik testről a másikra. Konkrét rendszerek vizsgálatából azt szűrhetjük le, hogy ez a “hőlépcső”  $(T - T_\bullet)s$ , ahol  $s$  a fajlagos entrópia. Ennek megfelelően alapvető feltevésünk az, hogy ha a két test között a tömegcserét félig áteresztő fal nem befolyásolja, akkor  $\mathbf{G}(E, V, N, E_\bullet, V_\bullet, N_\bullet) = 0$  maga után vonja, hogy  $\mu - \mu_\bullet = -(T - T_\bullet)s$ .

Ha viszont félig áteresztő fal van a testek között, vagyis az átvándorlás határozott előjelű, például ha nem negatív, akkor  $\mathbf{G}(E, V, N, E_\bullet, V_\bullet, N_\bullet) = 0$  maga után vonja, hogy  $\mu - \mu_\bullet \geq -(T - T_\bullet)s$ .

### 10.9. Még egyszer a jelölésekről

Az előzőekben a  $\mathbf{T}$ ,  $\mathbf{P}$  és  $\mu$  függvények értékeit rendre  $T$ -vel,  $P$ -vel és  $\mu$ -vel jelöltük. Ugyanígy, célszerűnek látszik  $Q$ -val,  $F$ -fel,  $G$ -vel,  $W$ -vel és  $L$ -lel jelölni a  $\mathbf{Q}$ ,  $\mathbf{F}$ ,  $\mathbf{G}$ ,  $\mathbf{W}$  és  $\mathbf{L}$  függvény értékeit.

A következőkben a függvényeket sokszor az értékeikkel fogjuk szimbolizálni, ha ez nem okozhat tévedést; egy helyzetben merülhetne fel félreértés, erre mindig ügyelünk, hogy elkerüljük:  $\mathbf{Q} = 0$  és  $Q = 0$  mást jelent: az első azt, hogy a  $\mathbf{Q}$  függvény nulla, azaz mindenütt a nulla értéket veszi fel (“azonosan nulla”), a második azt, hogy a  $\mathbf{Q}$  függvény szóban forgó értéke nulla. Ha tehát azt írjuk, hogy  $Q = 0$ , akkor szigorúan erre a második esetre gondolunk.

## 11. Energiadisszipáció

### 11.1. Bevezető gondolatok

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 hő mindig a melegebb helyről áramlik a hidegebb felé”, “az anyag mindig a magasabb nyomású helyről áramlik az alacsonyabb 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.) energiatípusba.

### 11.2. A dinamikai mennyiségek disszipációs tulajdonsága

A folyamatokat a dinamikai egyenlet határozza meg. Annak, hogy a folyamatok “iránya” bizonyos mértékig meg van szabva, a dinamikai mennyiségek tulajdonságaiban kell tükröződnie; a kontinuumok elméletében a Clausius–Duhem-egyenlőtlenség fejezi ki az energiadisszipációt (lásd Bevezetés 8.). Ennek

analogonját próbáljuk megfogalmazni a közönséges termodinamikában. Mint-hogy a gradiensek itt a különbség felel meg a legjobban, a hővezetésre vonatkozó részt a  $-\frac{q}{T}(T - T_{\bullet})$  mennyiséggel helyettesítjük; a munkavégzésre vonatkozó részt pedig ezzel párhuzamban a  $-\frac{w}{P}(P - P_{\bullet})$  mennyiséggel. Ezért a fajlagos mennyiségekre átvándorlás hiányában (az átvándorlás ugyanis nem jelenik meg a kontinuum-elméletben) a

$$-\frac{q}{T}(T - T_{\bullet}) - \frac{w}{P}(P - P_{\bullet}) \geq 0$$

egyenlőtlenséget fogadjuk el, aminek általánosításaként a **disszipációs tulajdonságot**

$$-\frac{Q}{T}(T - T_{\bullet}) - \frac{W}{P}(P - P_{\bullet}) - \frac{L}{\mu}(\mu - \mu_{\bullet}) \geq 0$$

formában követeljük meg.

Az egyenlőtlenség nagyon szemléletesnek látszik. Vegyük ugyanis azt a speciális esetet, amikor a benne szereplő három tag mindegyike külön-külön is pozitív értékű.

Ez esetben,

– ha  $T > T_{\bullet}$ , akkor  $Q < 0$ : a nagyobb hőmérsékletű testről áramlik a hő a kisebb hőmérsékletű felé;

– ha  $P > P_{\bullet}$ , akkor  $W/P < 0$ , azaz  $P > 0$  esetén  $W < 0$ : a nagyobb nyomású test kifelé végez munkát; ha a munkavégzés ideális, akkor a nagyobb nyomású test kitágul;

– ha  $\mu > \mu_{\bullet}$ , akkor  $L\mu < 0$  azaz  $\mu > 0$  esetén  $L < 0$ : a nagyobb kémiai potenciálú testről energia szállítódik ki; ha az energiaszállítás ideális, ez azt jelenti, hogy ekkor a nagyobb kémiai potenciálú test részecskeszáma csökken.

Az előző fejezetben mondottak szerint azonban a hőmérsékletkülönbségnek és a nyomáskülönbségnek a hőáram illetve a térfogatváltozás irányával való "természetes" kapcsolata nem ilyen egyszerű, különösen nem, ha tömegcsere is lehetséges a testek között.

Jegyezzük meg, hogy a szóban forgó három tag összege pozitív, és nem feltétlenül igaz, hogy a tagok külön-külön is pozitívak volnának.

### 11.3. A disszipációs tulajdonság kanonikus alakja

A  $W = -PF$  és  $L = \mu G$  (ideális munkavégzés és energiaszállítás) esetben a disszipációs egyenlőtlenséget  $T_{\bullet}$ -vel végigszotva át tudjuk alakítani:

$$A \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\bullet}} \right) + F \left( \frac{P}{T} - \frac{P_{\bullet}}{T_{\bullet}} \right) + G \left( -\frac{\mu}{T} + \frac{\mu_{\bullet}}{T_{\bullet}} \right) \geq 0,$$

ahol  $A := Q - PF + \mu G$ . Itt megint három tag van, és ugyanúgy nem feltétlenül igaz, mint az előbb, hogy a három tag külön-külön is pozitív volna.

## 12. Termodinamikai erők

### 12.1. Bevezető gondolatok

A belső energiát, a térfogatot és a részecskeszámot **extenzív** mennyiségnek, a hőmérsékletet, a nyomást és a kémiai potenciált **intenzív** mennyiségnek szokás nevezni. A dinamikai egyenlet az extenzív mennyiségek változását írja le,

a dinamikai mennyiségeket az extenzívek függvényének tekintettük. A dinamikai mennyiségek egyensúlyi tulajdonságainak 10.8. pontbeli megfogalmazásában viszont az intenzív mennyiségek szerepelnek.

Azt mondtuk, hogy ha a tömegcserét kényszer akadályozza (az átvándorlás lehetetlen), akkor  $Q = 0$ , ha  $T - T_\bullet = 0$  és  $P - P_\bullet = 0$ ; ha az átvándorlás lehetséges, akkor ezeken túl még a  $\mu - \mu_\bullet = 0$  egyenlőség is az elégséges feltételek közé tartozik. Hasonlót mondhatunk a rugódzásról és az átvándorlásról is: ha a két test intenzív mennyiségeinek különbsége nulla értéket vesz fel, akkor a dinamikai mennyiségek értéke is nulla.

A két test megfelelő intenzív mennyiségeinek különbségeit – amelyek fontos szerepet kaptak a disszipációs egyenlőtlenségben is – **termodinamikai erőkné**k hívjuk. Pontosabban,  $-(T - T_\bullet)$ ,  $P - P_\bullet$  és  $-(\mu - \mu_\bullet)$  az adott testre a másik ( $\bullet$ -tal jelölt) test által gyakorolt termodinamikai erő.

## 12.2. Kanonikus termodinamikai erők

A kanonikus változók használata akkor teszi igazán egyszerűvé a folyamatok tárgyalását, ha a “hétköznapi”  $T$ ,  $P$  és  $\mu$  helyett az  $\frac{1}{T}$  és  $\frac{P}{T}$  és  $-\frac{\mu}{T}$  **kanonikus intenzív mennyiségekkel** dolgozunk. Ezeket a mennyiségeket az tünteti ki, hogy entropikus anyagra a

$$\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial E} = \frac{1}{\mathbf{T}}, \quad \frac{\partial \mathbf{S}}{\partial V} = \frac{\mathbf{P}}{\mathbf{T}}, \quad \frac{\partial \mathbf{S}}{\partial N} = -\frac{\mu}{\mathbf{T}}$$

összefüggések érvényesek. Ennek megfelelően az extenzív és intenzív mennyiségeket párokba szokták állítani:  $E$  és  $\frac{1}{T}$ ,  $V$  és  $\frac{P}{T}$ ,  $N$  és  $-\frac{\mu}{T}$  a szokásos párosítás.

Természetesen az intenzív mennyiségek és a kanonikus intenzív mennyiségek kölcsönösen egyértelműen meghatározzák egymást.

Különböző testek kanonikus intenzívjeinek különbségét **kanonikus termodinamikai erőkné**k nevezzük. Pontosabban,  $1/T - 1/T_\bullet$ ,  $P/T - P_\bullet/T_\bullet$  és  $-(\mu/T - \mu_\bullet/T_\bullet)$  az adott testre a másik ( $\bullet$ -tal jelölt) test által gyakorolt kanonikus termodinamikai erő.

A termodinamikai erők és a kanonikus termodinamikai erők kölcsönösen egyértelműen meghatározzák egymást, a következő gyakran használt formulák szerint

$$-(T - T_\bullet) = TT_\bullet \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_\bullet} \right),$$

$$\begin{aligned} P - P_\bullet &= -PT_\bullet \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_\bullet} \right) + T_\bullet \left( \frac{P}{T} - \frac{P_\bullet}{T_\bullet} \right) = \\ &= -P_\bullet T \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_\bullet} \right) + T \left( \frac{P}{T} - \frac{P_\bullet}{T_\bullet} \right), \end{aligned}$$

és értelemszerűen ugyanolyan összefüggés igaz  $\mu - \mu_\bullet$ -ra, mint  $P - P_\bullet$ -ra.

Célszerű ezeket a formulákat mátrixos alakban összefoglalni. A termodina-

mikai erők és a kanonikus termodinamikai erők közötti összefüggés:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} -(T - T_\bullet) \\ P - P_\bullet \\ -(\mu - \mu_\bullet) \end{pmatrix} &= T_\bullet \begin{pmatrix} T & 0 & 0 \\ -P & 1 & 0 \\ \mu & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{T} - \frac{1}{T_\bullet} \\ \frac{P}{T} - \frac{P_\bullet}{T_\bullet} \\ -\left(\frac{\mu}{T} - \frac{\mu_\bullet}{T_\bullet}\right) \end{pmatrix} = \\ &= T \begin{pmatrix} T_\bullet & 0 & 0 \\ -P_\bullet & 1 & 0 \\ \mu_\bullet & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{T} - \frac{1}{T_\bullet} \\ \frac{P}{T} - \frac{P_\bullet}{T_\bullet} \\ -\left(\frac{\mu}{T} - \frac{\mu_\bullet}{T_\bullet}\right) \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} \frac{1}{T} - \frac{1}{T_\bullet} \\ \frac{P}{T} - \frac{P_\bullet}{T_\bullet} \\ -\left(\frac{\mu}{T} - \frac{\mu_\bullet}{T_\bullet}\right) \end{pmatrix} &= \frac{1}{TT_\bullet} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ P & T & 0 \\ -\mu & 0 & T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -(T - T_\bullet) \\ P - P_\bullet \\ -(\mu - \mu_\bullet) \end{pmatrix} = \\ &= \frac{1}{TT_\bullet} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ P_\bullet & T_\bullet & 0 \\ -\mu_\bullet & 0 & TT_\bullet \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -(T - T_\bullet) \\ P - P_\bullet \\ -(\mu - \mu_\bullet) \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Végül megemlítjük, hogy korábbi megállapodásunknak megfelelően a kanonikus jelzőt a továbbiakban csak akkor tesszük ki, ha mindenképpen szükséges a félreértés elkerülése végett.

### 12.3. Pszeudolineáris dinamikai mennyiségek

Azt mondjuk, hogy a dinamikai mennyiségek a termodinamikai erők **pszeudolineáris** függvényei, vagy egyszerűen a dinamikai mennyiségek pszeudolineárisak, ha előállíthatók a termodinamikai erők illetve a kanonikus termodinamikai erők olyan lineáris kombinációjaként, amelyekben az együtthatók maguk is az állapotok függvényei, azaz

$$\begin{aligned} Q &= -\lambda_Q(T - T_\bullet) + \beta_Q(P - P_\bullet) - \vartheta_Q(\mu - \mu_\bullet) = \\ &= \lambda_Q^c \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_\bullet} \right) + \beta_Q^c \left( \frac{P}{T} - \frac{P_\bullet}{T_\bullet} \right) - \vartheta_Q^c \left( \frac{\mu}{T} - \frac{\mu_\bullet}{T_\bullet} \right), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F &= -\lambda_F(T - T_\bullet) + \beta_F(P - P_\bullet) - \vartheta_F(\mu - \mu_\bullet) = \\ &= \lambda_F^c \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_\bullet} \right) + \beta_F^c \left( \frac{P}{T} - \frac{P_\bullet}{T_\bullet} \right) - \vartheta_F^c \left( \frac{\mu}{T} - \frac{\mu_\bullet}{T_\bullet} \right), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} G &= -\lambda_G(T - T_\bullet) + \beta_G(P - P_\bullet) - \vartheta_G(\mu - \mu_\bullet) = \\ &= \lambda_G^c \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_\bullet} \right) + \beta_G^c \left( \frac{P}{T} - \frac{P_\bullet}{T_\bullet} \right) - \vartheta_G^c \left( \frac{\mu}{T} - \frac{\mu_\bullet}{T_\bullet} \right), \end{aligned}$$

ahol a  $\lambda_Q$ ,  $\lambda_Q^c$  stb. együtthatók az  $(E, V, N, E_\bullet, V_\bullet, N_\bullet)$  folytonos függvényei.

Pszeudolineáris dinamikai mennyiségekre szembeötlő, hogy a termodinamikai erők nulla értékénél a dinamikai mennyiségek is nulla értéket vesznek fel.

Tapasztalataink szerint az anyagi kölcsönhatás fő hajtóereje a kémiai potenciálok különbsége, a termikus kölcsönhatása a hőmérsékletkülönbség, a mechanikus kölcsönhatása a nyomáskülönbség. Azt, hogy a dinamikai mennyiségek a fő hajtóerőn kívül a többivel arányos tagokat is tartalmazhatnak, **keresztthatásnak** szokás nevezni. Ilyen kézzel fogható keresztthatás a közvetett hőátadás is. A közvetlen hőátadás a hőmérsékletkülönbség következménye; a közvetett hőátadás pedig a nyomáskülönbségből származik.

A fenti formulákat is átírjuk mátrixos alakba:

$$\begin{pmatrix} Q \\ F \\ G \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_Q & \beta_Q & \vartheta_Q \\ \lambda_F & \beta_F & \vartheta_F \\ \lambda_G & \beta_G & \vartheta_G \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -(T - T_\bullet) \\ P - P_\bullet \\ -(\mu - \mu_\bullet) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_Q^c & \beta_Q^c & \vartheta_Q^c \\ \lambda_F^c & \beta_F^c & \vartheta_F^c \\ \lambda_G^c & \beta_G^c & \vartheta_G^c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{T} - \frac{1}{T_\bullet} \\ \frac{P}{T} - \frac{P_\bullet}{T_\bullet} \\ -\left(\frac{\mu}{T} - \frac{\mu_\bullet}{T_\bullet}\right) \end{pmatrix}$$

Az együttható-függvények alkotta mátrixokat (**kanonikus**) **dinamikai mátrixoknak** hívjuk. Ezekre

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \lambda_Q^c & \beta_Q^c & \vartheta_Q^c \\ \lambda_F^c & \beta_F^c & \vartheta_F^c \\ \lambda_G^c & \beta_G^c & \vartheta_G^c \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \lambda_Q & \beta_Q & \vartheta_Q \\ \lambda_F & \beta_F & \vartheta_F \\ \lambda_G & \beta_G & \vartheta_G \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T & 0 & 0 \\ -P & 1 & 0 \\ \mu & 0 & 1 \end{pmatrix} T_\bullet = \\ &= \begin{pmatrix} \lambda_Q & \beta_Q & \vartheta_Q \\ \lambda_F & \beta_F & \vartheta_F \\ \lambda_G & \beta_G & \vartheta_G \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_\bullet & 0 & 0 \\ -P_\bullet & 1 & 0 \\ \mu_\bullet & 0 & 1 \end{pmatrix} T, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \lambda_Q & \beta_Q & \vartheta_Q \\ \lambda_F & \beta_F & \vartheta_F \\ \lambda_G & \beta_G & \vartheta_G \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \lambda_Q^c & \beta_Q^c & \vartheta_Q^c \\ \lambda_F^c & \beta_F^c & \vartheta_F^c \\ \lambda_G^c & \beta_G^c & \vartheta_G^c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ P & T & 0 \\ -\mu & 0 & T \end{pmatrix} \frac{1}{TT_\bullet} = \\ &= \begin{pmatrix} \lambda_Q^c & \beta_Q^c & \vartheta_Q^c \\ \lambda_F^c & \beta_F^c & \vartheta_F^c \\ \lambda_G^c & \beta_G^c & \vartheta_G^c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ P_\bullet & T_\bullet & 0 \\ -\mu_\bullet & 0 & T_\bullet \end{pmatrix} \frac{1}{TT_\bullet} \end{aligned}$$

áll fönn.

#### 12.4. A párközi vezetési mátrix

A dinamikai egyenletre való tekintettel már bevezettük az  $A := Q + W + L$  mennyiséget. Az előzőek alapján

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} A \\ F \\ G \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \lambda_Q + (\lambda) & \beta_Q + (\beta) & \vartheta_Q + (\vartheta) \\ \lambda_F & \beta_F & \vartheta_F \\ \lambda_G & \beta_G & \vartheta_G \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -(T - T_\bullet) \\ P - P_\bullet \\ -(\mu - \mu_\bullet) \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} \lambda_Q^c + (\lambda^c) & \beta_Q^c + (\beta^c) & \vartheta_Q^c + (\vartheta^c) \\ \lambda_F^c & \beta_F^c & \vartheta_F^c \\ \lambda_G^c & \beta_G^c & \vartheta_G^c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{T} - \frac{1}{T_\bullet} \\ \frac{P}{T} - \frac{P_\bullet}{T_\bullet} \\ -\left(\frac{\mu}{T} - \frac{\mu_\bullet}{T_\bullet}\right) \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

ahol

$$(\lambda) := -(P + \pi)\lambda_F + (\mu + \xi)\lambda_G, \quad (\beta) := -(P + \pi)\beta_F + (\mu + \xi)\beta_G,$$

$$(\vartheta) := -(P + \pi)\vartheta_F + (\mu + \xi)\vartheta_G,$$

$$(\lambda^c) := -(P + \pi)\lambda_F^c + (\mu + \xi)\lambda_G^c, \quad (\beta^c) := -(P + \pi)\beta_F^c + (\mu + \xi)\beta_G^c,$$

$$(\vartheta^c) := -(P + \pi)\vartheta_F^c + (\mu + \xi)\vartheta_G^c.$$

**Definíció** A fenti kifejezésekben szereplő mátrixokat **párközi vezetési mátrixnak** illetve **párközi kanonikus vezetési mátrixnak** hívjuk.

A párközi jelző a két test közötti kölcsönhatásra utal. Később, több testből álló rendszerre bevezetjük a párközi vezetési mátrixokból alkotott vezetési mátrixot.

Vegyük észre, hogy a párközi vezetési mátrixok átírhatók

$$\begin{pmatrix} 1 & -(P + \pi) & \mu + \xi \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda_Q & \beta_Q & \vartheta_Q \\ \lambda_F & \beta_F & \vartheta_F \\ \lambda_G & \beta_G & \vartheta_G \end{pmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} 1 & -(P + \pi) & \mu + \xi \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda_Q^c & \beta_Q^c & \vartheta_Q^c \\ \lambda_F^c & \beta_F^c & \vartheta_F^c \\ \lambda_G^c & \beta_G^c & \vartheta_G^c \end{pmatrix}$$

alakba, amiből látszik, hogy a párközi vezetési mátrixok és a dinamikai mátrixok kölcsönösen egyértelműen meghatározzák egymást.

## 12.5. Megjegyzés

A termodinamikai erők és a kanonikus termodinamikai erők közötti egyszerű összefüggések miatt tulajdonképpen mindegy, hogy melyeket tekintjük. Azonban érdemes figyelni arra, hogy bizonyos állításokat másképp kell megfogalmazni az egyikre vonatkozóan, mint a másikra. Az egyensúlyt szokás az erők nulla voltával jellemezni. Ha nincs semmi kényszer, akkor mindegy, hogy ezt melyik típusú erőre értjük, hiszen például

$$T - T_\bullet = 0, \quad P - P_\bullet = 0$$

akkor és csak akkor, ha

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_\bullet} = 0, \quad \frac{P}{T} - \frac{T_\bullet}{P_\bullet}.$$

Viszont nem mindegy, ha a hőmérsékletkülönbség nem "hajtóerő", mint például akkor, ha a testek hőszigetelve vannak egymástól, ugyanis ekkor  $T = T_\bullet$  nem kell az egyensúlyhoz, és  $P = P_\bullet$  nem egyenértékű azzal, hogy  $P/T = P_\bullet/T_\bullet$ . Ekkor tehát az egyensúlyt az egyik termodinamikai erőnek (a nyomáskülönbségnek), amely két kanonikus termodinamikai erő bizonyos kombinációja, a nulla értéke jellemzi.

Erre később, a kényszerek tárgyalásánál visszatérünk.

### 12.6. A párközi vezetési mátrixok nem egyértelmősége

Előfordulhat, hogy a  $\lambda'_Q, \beta'_Q$  stb. együtthatókkal szorozva  $-(T - T_\bullet)$ -ot,  $P - P_\bullet$ -ot stb. ugyanazt kapjuk, mint a “vesszőtlen” mennyiségekkel. Ehhez elég megmutatnunk azt, hogy

$$\begin{pmatrix} \lambda_Q^- & \beta_Q^- & \vartheta_Q^- \\ \lambda_F^- & \beta_F^- & \vartheta_F^- \\ \lambda_G^- & \beta_G^- & \vartheta_G^- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -(T - T_\bullet) \\ P - P_\bullet \\ -(\mu - \mu_\bullet) \end{pmatrix} = 0 \quad (*)$$

teljesülhet úgy is, hogy az együtthatómátrix – amely két dinamikai mátrix különbségét jelképezi – nem nulla. Például legyen  $\lambda_Q^- := P - P_\bullet$ ,  $\beta_Q^- := T - T_\bullet$ , a többi pedig nulla.

Ha valamelyik dinamikai mennyiség nulla, azt mindig azzal fejezzük ki, hogy a megfelelő együtthatók nullák (bár másként is lehetne a dinamikai mátrixok nemegyértelmősége miatt). Ha az átvándorlás nulla – tehát az iménti megállapodásunknak megfelelően  $\lambda_G = 0$ ,  $\beta_G = 0$ ,  $\vartheta_G = 0$  –, akkor a hőátadás és rugódzás nem függ a kémiai potenciáloktól, ezért ekkor mindig úgy vesszük, hogy  $\vartheta_Q = 0$  és  $\vartheta_F = 0$  is teljesül.

### 12.7. Mechanikailag erős rugódzás

Tapasztalataink alapján jó feltevésnek látszik, hogy bármilyen hőmérsékletek mellett is a nagyobb nyomás “győz” a kisebb nyomás felett, azaz a nagyobb nyomású test kiterjed a kisebb nyomású rovására. Azt mondjuk, hogy nulla átvándorlás esetén a rugódzás **mechanikailag erős**, ha  $\mathbf{P}(E, V, N) > \mathbf{P}_\bullet(E_\bullet, V_\bullet, N_\bullet)$  illetve  $\mathbf{P}(E, V, N) < \mathbf{P}_\bullet(E_\bullet, V_\bullet, N_\bullet)$  maga után vonja, hogy  $\mathbf{F}(E, V, N, E_\bullet, V_\bullet, N_\bullet) > 0$  illetve  $\mathbf{F}(E, V, N, E_\bullet, V_\bullet, N_\bullet) < 0$ . Ebből az is adódik, hogy  $\mathbf{P}(E, V, N) = \mathbf{P}_\bullet(E_\bullet, V_\bullet, N_\bullet)$  esetén  $\mathbf{F}(E, V, N, E_\bullet, V_\bullet, N_\bullet) = 0$ . A 10.8. 1c) alatti egyensúlyi tulajdonság szerint mechanikailag erős rugódzásra akkor és csak akkor áll fenn  $\mathbf{F}(E, V, N, E_\bullet, V_\bullet, N_\bullet) = 0$ , ha  $\mathbf{P}(E, V, N) = \mathbf{P}_\bullet(E_\bullet, V_\bullet, N_\bullet)$ .

A pszeudolineáris esetben ezt azzal fejezzük ki, hogy  $\lambda_F$  nulla (holott ez csak elégséges de nem szükséges feltétele a mechanikailag erős rugódzásnak). Tehát nulla átvándorlás és mechanikailag erős rugódzás esetén

$$\begin{pmatrix} Q \\ F \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_Q & \beta_Q \\ 0 & \beta_F \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -(T - T_\bullet) \\ P - P_\bullet \end{pmatrix}.$$

### 12.8. A kanonikus vezetési mátrix szimmetriatulajdonságai

A kontinuum-fizikában is használatosak az ittenihez hasonló vezetési mátrixok. Onsager elmélete szerint a vezetési mátrixok – legalábbis “egyensúlyban” – szimmetrikusak. Felhívjuk a figyelmet arra, hogy ilyen állítás csak a kanonikus vezetési mátrixra lehet helyes, a vezetési mátrix szimmetrikussága értelmetlen. Ugyanis a szimmetrikusság azt követelné meg például, hogy  $\beta_Q + (\lambda)$  legyen egyenlő  $\lambda_F$ -fel, de ez lehetetlen, mert az előbbi mennyiség fizikai dimenziója  $J/sPa$ , az utóbbi pedig  $m^3/Ks$ .

Mint sok minden mást, a kanonikus párközi vezetési mátrix szimmetrikusságát sem követeljük meg, hanem különleges tulajdonságként értelmezzük; emlékeztetünk, hogy a kanonikus vezetési mátrix valójában mátrix-értékű függvény.



**Definíció** A 12.4. pontban megadott kanonikus vezetési mátrix

- (i) **erősen Onsager-féle**, ha állandó és szimmetrikus,
- (ii) **Onsager-féle**, ha szimmetrikus (azaz minden értéke szimmetrikus),
- (iii) **gyengén Onsager-féle**, ha azok az értékei szimmetrikusak, ahol a kanonikus termodinamikai erők értéke nulla.

## 12.9. A disszipációs tulajdonság a pszeudolineáris esetben

Vegyük a dinamikai mennyiségeket a 12.3. pontbeli formában. Ideális munkavégzés és energiaszállítás esetén a disszipációs tulajdonságot

$$\begin{pmatrix} -(T - T_\bullet) & P - P_\bullet & -(\mu - \mu_\bullet) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\lambda_Q}{T} & \frac{\beta_Q}{T} & \frac{\vartheta_Q}{T} \\ \lambda_F & \beta_F & \vartheta_F \\ \lambda_G & \beta_G & \vartheta_G \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -(T - T_\bullet) \\ P - P_\bullet \\ -(\mu - \mu_\bullet) \end{pmatrix} \geq 0$$

illetve

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{T} - \frac{1}{T_\bullet} & \frac{P}{T} - \frac{P_\bullet}{T_\bullet} & -\left(\frac{\mu}{T} - \frac{\mu_\bullet}{T_\bullet}\right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{\lambda}_A^c & \hat{\beta}_A^c & \hat{\vartheta}_A^c \\ \lambda_F^c & \beta_F^c & \vartheta_F^c \\ \lambda_G^c & \beta_G^c & \vartheta_G^c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{T} - \frac{1}{T_\bullet} \\ \frac{P}{T} - \frac{P_\bullet}{T_\bullet} \\ -\left(\frac{\mu}{T} - \frac{\mu_\bullet}{T_\bullet}\right) \end{pmatrix} \geq 0$$

formába írhatjuk, ahol

$$\hat{\lambda}_A^c := \lambda_Q^c - P\lambda_F^c + \mu\lambda_G^c, \quad \hat{\beta}_A^c := \beta_Q^c - P\beta_F^c + \mu\beta_G^c, \quad \hat{\vartheta}_A^c := \vartheta_Q^c - P\vartheta_F^c + \mu\vartheta_G^c.$$

Ezek nagyon csábítanak, hogy azt higgyük, az itt szereplő mátrixok pozitív szemidefinitnek; ez azonban nem feltétlenül igaz, hiszen a mátrixok is, az őket közrefogó vektorok is függvények.

## 12.10. Feladatok

1. Tegyük fel, hogy a hőátadást a következő formula adja meg:
  - (i)  $(aP^2T_\bullet - bP_\bullet T^2)\mathbf{r}$ ,
  - (ii)  $(bPT_\bullet^2 - aP_\bullet^2 T)\mathbf{r}$ , ahol  $a$  és  $b$  valamely állandók,  $\mathbf{r}$  pedig olyan függvény, amely csak  $N$ -től és  $N_\bullet$ -től függ.
    - Honnan hová képez, és milyen feltételeknek tesz eleget az  $\mathbf{r}$  függvény?
    - Adjuk meg a  $\lambda$ ,  $\lambda^c$  stb. együttthatókat a 12.3. szerint.
2. Mutassuk meg 9.4. alapján, hogy  $\vartheta_Q = (Ts + \pi v - \xi)\vartheta_G$  és  $\vartheta_F = v\vartheta_G$  vehető.
3. Nevezzünk két (kanonikus) dinamikai mátrixot **ekvivalensnek**, ha a (kanonikus) termodinamikai erők alkalmazva egyenlő értéket vesznek fel (azaz ugyanazokat a dinamikai mennyiségeket adják).  
Mutassuk meg, hogy ezzel valóban ekvivalenciarelációt határoztunk meg a (kanonikus) dinamikai mátrixokon, amely öröklődik a (kanonikus) párközi vezetési mátrixokra.
4. Írjuk fel a 11.2. pontbeli disszipációs tulajdonságot ideális munkavégzés esetén a  $\bullet$ -tal jelölt testre is, vegyük figyelembe a 10.3. pontban szereplő kölcsönösségi tulajdonságokat, és származtassuk a

$$\frac{Q}{T} + \frac{Q_\bullet}{T_\bullet} \geq 0$$

összefüggést.



# III. SPECIÁLIS RENDSZEREK TÖMEGCSERE NÉLKÜL

Ebben a részben egyes konkrétan adott rendszereket tárgyalunk. A dinamikai mennyiségeket, a disszipációs egyenlőtlenséget és a dinamikai egyenletet az előző részben mondottak alapján minden egyes rendszerre megfogalmazzuk.

Fő problémánk az egyensúly létezése és stabilitása lesz. A folyamatok egyensúly felé törekvését matematikai nyelven az egyensúly aszimptotikus stabilitása fejezi ki izolált (vagy más szóval, lokálisan egyértelmű) egyensúly esetén; egyéb esetben pedig az egyensúlyok összességének szigorú aszimptotikus stabilitása (lásd a függeléket).

## 13. Egy test adott környezetben

### 13.1. Bevezető megjegyzések

Adott környezetből és egyetlen testből álló olyan rendszer folyamatait vizsgáljuk, amelyekben nincs anyagforrás, valamint a test és a környezet között sincs tömegcsere (az átvándorlás nulla), tehát a test tömege, azaz részecskeszáma állandó.

A test tömegének állandósága miatt eltekinthetünk attól, hogy a dinamikai mennyiségekben expliciten feltüntetjük a test és a környezet részecskeszámától való függést. Továbbá a részecskeszám állandósága miatt célszerű a fajlagos extenzív mennyiségeket használni az állapotjellemzésre; ezért a dinamikai mennyiségek is fajlagos alakban jelennek meg.

### 13.2. Általános formulák

#### 13.2.1. A leírás általános kerete

A következőkben minden rendszer leírása így alakul:

1. adott a  $(D, \mathbf{T}, \mathbf{P}, \boldsymbol{\mu}, R)$  anyagú test és a  $(D_0, \mathbf{T}_0, \mathbf{P}_0, \boldsymbol{\mu}_0, R_0)$  anyagú környezet;

2. adott a  $D \times D_0$  halmazon értelmezett  $\mathbf{q}$  fajlagos hőátadás,  $\mathbf{f}$  fajlagos rugódzás,  $\boldsymbol{\pi}$  fajlagos veszteségi tényező (amelyek folytonosak és az értelmezési tartományuk belsején folytonosan differenciálhatók) úgy, hogy  $\boldsymbol{\pi} = 0$  ha  $\mathbf{q} \neq 0$  a 10.6. pontbeli megállapodásunknak megfelelően, amelyekkel  $\mathbf{w} := -(\mathbf{P} + \boldsymbol{\pi})\mathbf{f}$  a fajlagos munkavégzés; ezek a dinamikai mennyiségek teljesítik

– az egyensúlyi tulajdonságot:

$$0) \pi(e, v, e_0, v_0) = 0 \text{ ha } \mathbf{P}(e, v) = \mathbf{P}_0(e_0, v_0),$$

1)(a) ha  $\mathbf{f} = 0$ ,  $\mathbf{q} \neq 0$ , akkor  $\mathbf{q}(e, v, e_0, v_0) = 0$  akkor és csak akkor, ha  $\mathbf{T}(e, v) = \mathbf{T}_0(e_0, v_0)$ ,

1)(b) ha  $\mathbf{q} = 0$ ,  $\mathbf{f} \neq 0$ , akkor  $\mathbf{f}(e, v, e_0, v_0) = 0$  akkor és csak akkor, ha  $\mathbf{P}(e, v) = \mathbf{P}_0(e_0, v_0)$ ,

1)(c) ha  $\mathbf{f} \neq 0$  és  $\mathbf{q} \neq 0$ , akkor

• ha  $\mathbf{f}(e, v, e_0, v_0) = 0$ , akkor  $\mathbf{P}(e, v) = \mathbf{P}_0(e_0, v_0)$ ,

• ha  $\mathbf{q}(e, v, e_0, v_0) = 0$  és  $\mathbf{P}(e, v) = \mathbf{P}_0(e_0, v_0)$ , akkor  $\mathbf{T}(e, v) = \mathbf{T}_0(e_0, v_0)$ ,

•• ha  $\mathbf{T}(e, v) = \mathbf{T}_0(e_0, v_0)$ , és  $\mathbf{P}(e, v) = \mathbf{P}_0(e_0, v_0)$ , akkor  $\mathbf{q}(e, v, e_0, v_0) = 0$  és  $\mathbf{f}(e, v, e_0, v_0) = 0$ ,

– a disszipációs tulajdonságot:

$$-\frac{\mathbf{q}}{\mathbf{T}}(\mathbf{T} - \mathbf{T}_0) - \frac{\mathbf{w}}{\mathbf{P}}(\mathbf{P} - \mathbf{P}_0) \geq 0,$$

ahol egyenlőség akkor és csak akkor áll, ha  $\mathbf{q}(e, v, e_0, v_0) = 0$  és  $\mathbf{w}(e, v, e_0, v_0) = 0$ ; ez ideális munkavégzés ( $\boldsymbol{\pi} = 0$ ) esetén átirható

$$(\mathbf{q} - \mathbf{P}\mathbf{f}) \left( \frac{1}{\mathbf{T}} - \frac{1}{\mathbf{T}_0} \right) + \mathbf{f} \left( \frac{\mathbf{P}}{\mathbf{T}} - \frac{\mathbf{P}_0}{\mathbf{T}_0} \right) \geq 0$$

alakba;

3. adott a környezet  $t \mapsto (e_a(t), v_a(t)) \in D_0$  folyamata, amely időintervallumon értelmezett folytonos függvény;

4. adott a  $t \mapsto q_s(t)$  fajlagos hőforrás, amely időintervallumon értelmezett folytonos függvény;

5) a test  $t \mapsto (e(t), v(t))$  folyamatát az

$$\begin{aligned} \dot{e} &= q_s + \mathbf{q}(e, v, e_a, v_a) + \mathbf{w}(e, v, e_a, v_a), \\ \dot{v} &= \mathbf{f}(e, v, e_a, v_a) \end{aligned}$$

dinamikai egyenlet írja le.

**Megjegyzés** Az egyensúlyi tulajdonságnál az egyetlen • jel arra utal, hogyan következik a dinamikai mennyiségek nulla értékéből az intenzív mennyiségek egyenlősége; a dupla •• jel pedig ezeknek a feltételeknek az együttes megfordítására: hogyan következik az intenzívek egyenlőségéből a dinamikai mennyiségek nulla értéke.

### 13.2.2. A környezet jellemzése a hőmérséklettel és nyomással

A test és a környezet között tömegcsere nincs, így a környezet anyaga lényegtelen. A gyakorlatban környezetet a hőmérsékletével és a nyomásával tudjuk kézzelfoghatóan jellemezni, ezért a továbbiakban az  $(e_0, v_0)$  változók helyett a  $(T_0, P_0)$  változókat írjuk (de a dinamikai mennyiségek jelölésére ugyanazt a betűt használjuk, tehát például  $\mathbf{q}(e, v, T_0, P_0)$  fog szerepelni), és a környezet adott folyamatát is  $t \mapsto (T_a(t), P_a(t))$  formában tekintjük.

Jegyezzük meg tehát:  $T_0$  és  $P_0$  a környezet lehetséges hőmérsékleteit és nyomásait jelenti, míg  $T_a$  és  $P_a$  a környezetnek az adott (a lehetőségeken belül megvalósult) folyamatát.

**13.2.3. A dinamikai egyenlet más alakja**

Olykor célszerű lesz áttérni az  $(e, v)$ -változókról a  $(v, T)$ -változókra. Ekkor a

$$\begin{aligned}\mathbf{q}(v, T, T_0, P_0) &:= \mathbf{q}(\boldsymbol{\epsilon}(v, T), v, T_0, P_0), \\ \mathbf{f}(v, T, T_0, P_0) &:= \mathbf{f}(\boldsymbol{\epsilon}(v, T), v, T_0, P_0),\end{aligned}$$

valamint a

$$\begin{aligned}\mathbf{c}_v(v, T) &:= \frac{\partial \boldsymbol{\epsilon}(v, T)}{\partial T}, \\ \mathbf{n}(v, T, T_0, P_0) &:= \frac{\partial \boldsymbol{\epsilon}(v, T)}{\partial v} + \mathcal{P}(v, T) + \boldsymbol{\pi}(\boldsymbol{\epsilon}(v, T), v, T_0, P_0)\end{aligned}$$

jelöléssel a dinamikai egyenlet a

$$\begin{aligned}\mathbf{c}_v(v, T)\dot{T} &= q_s + \mathbf{q}(v, T, T_a, P_a) - \mathbf{n}(v, T, T_a, P_a)\mathbf{f}(v, T, T_a, P_a), \\ \dot{v} &= \mathbf{f}(v, T, T_a, P_a)\end{aligned}$$

alakot ölti.

Megjegyezzük, korábban az  $\mathbf{f}$  jel már szerepelt, mint a fajlagos szabadenergia a  $(v, T)$  változóiban; sajnos több a mennyiség, mint a betű, ezért kényszerülünk időnként azonos szimbólumot használni különböző objektumokra. Ebből most nem lesz zavar, mert egyszerre nem szerepel ez a két különböző dolog.

**13.2.4. Egyensúly**

Nyugalmi állapotnak az állandó (időtől független) folyamatot nevezzük. Ha a hőforrás és a környezet nem állandó, akkor nincs nyugalmi állapot. A következőkben (a feladatokról eltekintve) a hőforrást mindig nullának, a környezetet állandónak vesszük, azaz

$$q_s = 0, \quad T_a = \text{const}, \quad P_a = \text{const}.$$

Ekkor bármely nyugalmi állapot (azaz konstans folyamat) egyensúly, vagyis ott minden dinamikai mennyiség a nulla értéket veszi fel. Az  $(e_o, v_o)$  állapot akkor és csak akkor egyensúly, ha

$$\mathbf{q}(e_o, v_o, T_a, P_a) = 0, \quad \mathbf{f}(e_o, v_o, T_a, P_a) = 0,$$

illetve a megfelelő  $(v_o, T_o)$  akkor és csak akkor egyensúly, ha

$$\mathbf{q}(v_o, T_o, T_a, P_a) = 0, \quad \mathbf{f}(v_o, T_o, T_a, P_a) = 0.$$

**13.2.5. Entropikus test**

Vizsgálatainkban fontos szerepet kap entropikus test esetén a szokásos "szimbolikus" alakba írt

$$L := s - \frac{e + P_a v}{T_a} \quad (*)$$

függvény, amely egy additív és egy multiplikatív állandótól eltekintve a test és a környezet **együttes entrópiája** a környezet adott folyamatában.

Ugyanis a környezet fajlagos entrópiája a szokásos jelölésekkel

$$s_0 = \frac{e_0 + P_0 v_0 - \mu_0}{T_0}.$$

A test és a környezet együtt "zárt" rendszert alkotnak, azaz összenergiájuk és ösztérfogatuk állandó, vagyis ha a test részecskeszáma  $N$ , a környezeté  $N_0$ , akkor

$$Ne + N_0 e_0 =: E_s = \text{const}, \quad Nv + N_0 v_0 =: V_s = \text{const}.$$

Így a környezet entrópiája

$$N_0 s_0 = -N \frac{e + P_0 v}{T_0} + \frac{E_s + P_0 V_s - N_0 \mu_0}{T_0}.$$

A környezet adott állandó folyamatában a hőmérséklete és nyomása állandó, ezért a kémiai potenciálja is állandó, állandó továbbá a részecskeszáma is; tehát, ha a fenti formulába a  $T_0 = T_a$ ,  $P_0 = P_a$ ,  $\mu_0 = \mu_a := \mu_0(T_a, P_a)$  és  $N_0 = N_a$  helyettesítést tesszük, megkapjuk, hogy a test és a környezet entrópiájának összege,  $Ns + N_0 s_0$  a környezet adott folyamatában a (\*) függvény számszorosa ( $N$ -szerese, ahol  $N$  a test állandó részecskeszáma) plusz egy konstans.

A (\*) "szimbolikus" függvényt konkrétan az  $(e, v)$  változóknban is, a  $(v, T)$  változóknban is használjuk, az

$$(e, v) \mapsto \mathbf{L}(e, v) := \mathbf{s}(e, v) - \frac{e + P_a v}{T_a},$$

illetve a

$$(v, T) \mapsto \mathcal{L}(v, T) := \mathfrak{s}(v, T) - \frac{\mathfrak{e}(v, T) + P_a v}{T_a}$$

formában.

Ezek a függvények folytonosan differenciálhatók az  $\mathbf{R}$  illetve  $R$  reguláris tartományokon, és ott, ha a test entropikus,

$$\frac{\partial \mathbf{L}}{\partial e} = \frac{1}{\mathbf{T}} - \frac{1}{T_a}, \quad \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial v} = \frac{\mathbf{P}}{\mathbf{T}} - \frac{P_a}{T_a},$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial v} = \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_a} \right) \frac{\partial \mathfrak{e}}{\partial v} + \frac{\mathcal{P}}{T} - \frac{P_a}{T_a}, \quad \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial T} = \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_a} \right) \frac{\partial \mathfrak{e}}{\partial T}.$$

### 13.3. Kényszer nélküli folyamatok

Kiteszünk a levegőbe egy összenyomott és forró vasdarabot. Tapasztalataink szerint a a vasdarab kihűl és kitágul, azaz felveszi a környezetének hőmérsékletét és nyomását. Ilyen folyamatokat írunk le most.

#### 13.3.1. A dinamikai mennyiségek tulajdonságai

Azt az esetet tekintjük, amikor a test és a környezet mechanikai és termikus kapcsolatban is áll egymással, tehát  $\mathbf{q}$ -ra  $\mathbf{f}$ -re az általános kikötéseken túl semmi megszorítás nincs (ezért  $\boldsymbol{\pi} = 0$ ), a rájuk vonatkozó egyensúlyi tulajdonság így hangzik:

- ha  $\mathbf{f}(e, v, T_0, P_0) = 0$ , akkor  $\mathbf{P}(e, v) = P_0$ ,

- ha  $\mathbf{q}(e, v, T_0, P_0) = 0$  és  $\mathbf{P}(e, v) = P_0$ , akkor  $\mathbf{T}(e, v) = T_0$ ,
  - ha  $\mathbf{T}(e, v) = T_0$ , és  $\mathbf{P}(e, v) = P_0$ , akkor  $\mathbf{q}(e, v, T_0, P_0) = 0$  és  $\mathbf{f}(e, v, T_0, P_0) = 0$ ,
- a disszipációs tulajdonság pedig

$$-\frac{\mathbf{q}(e, v, T_0, P_0)}{\mathbf{T}(e, v)}(\mathbf{T}(e, v) - T_0) + \mathbf{f}(e, v, T_0, P_0)(\mathbf{P}(e, v) - P_0) \geq 0,$$

illetve – a szokásos  $q := \mathbf{q}(e, v, T_0, P_0)$  stb. rövidítő jelöléssel –

$$(q - Pf) \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + f \left( \frac{P}{T} - \frac{P_0}{T_0} \right) \geq 0,$$

ahol egyenlőség akkor és csak akkor áll, ha  $\mathbf{q}(e, v, T_0, P_0) = 0$  és  $\mathbf{f}(e, v, T_0, P_0) = 0$ .

Ezekből következik, hogy a disszipációs tulajdonságban akkor és csak akkor áll fönn egyenlőség, ha  $\mathbf{T}(e, v) = T_0$  és  $\mathbf{P}(e, v) = P_0$ .

### 13.3.2. Az egyensúly egyértelmősége

A dinamikai mennyiségek egyensúlyi tulajdonsága következtében  $(e_o, v_o)$  akkor és csak akkor egyensúly, ha

$$\mathbf{T}(e_o, v_o) = T_a, \quad \mathbf{P}(e_o, v_o) = P_a.$$

Világos, hogy csak akkor lehetséges egyensúly, ha  $(T_a, P_a)$  benne van  $(\mathbf{T}, \mathbf{P})$  értékkészletében. Az egyensúly általában nem egyértelmű; gondoljunk például a van der Waals-anyagokra: bizonyos hőmérséklet- és nyomásértékekhez tartozhat egy tisztán folyadékállapot és egy tisztán gázállapot.

Tudjuk, hogy  $(\mathbf{T}, \mathbf{P})$  injektív minden fázison, ezért igaz a következő:

**Állítás** Minden fázisban az egyensúly (ha létezik) egyértelmű.

### 13.3.3. Az egyensúly stabilitása

Tegyük fel, hogy a dinamikai mennyiségek pszeudolineárisak (most a fajlagos mennyiségekre alkalmazva a 12.3. pontbeli jeleket):

$$\begin{aligned} q &= -\lambda_q(T - T_0) + \beta_q(P - P_0) \\ f &= -\lambda_f(T - T_0) + \beta_f(P - P_0), \end{aligned}$$

ahol  $(e, v, T_0, P_0) \mapsto \lambda_q(e, v, T_0, P_0)$  stb. folytonos függvények.

Térjünk át az  $(e, v)$  változókról a  $(v, T)$  változókra; ekkor, bevezetve a

$$\mathbf{n}(v, T) := \mathcal{P}(v, T) + \frac{\partial \boldsymbol{\epsilon}(v, T)}{\partial v}$$

függvényt, a fenti formulákból és a dinamikai egyenlet 13.2.3. pontbeli alakjából

$$\begin{pmatrix} c_v(v, T) \dot{T} \\ \dot{v} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\lambda_q + \mathbf{n}(v, T) \lambda_f & \beta_q - \mathbf{n}(v, T) \beta_f \\ -\lambda_f & \beta_f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T - T_a \\ \mathcal{P}(v, T) - P_a \end{pmatrix}$$

származtatható, ahol most  $\lambda_q = \lambda_q(\boldsymbol{\epsilon}(v, T), v, T_a, P_a)$  stb.

$(v_o, T_o)$  pontosan akkor egyensúly, ha  $T_o = T_a$  és  $\mathcal{P}(v_o, T_a) = P_a$ .

Ésszerű feltevés, hogy egyensúly közelében a közvetett hővezetés elenyésző, vagyis a hővezetést a nyomáskülönbség alig befolyásolja, a rugózást pedig a hőmérsékletkülönbség nem érinti (ami igaz például mechanikailag erős rugózáásra).

**Állítás** *Ha*

$$\beta_q(e_o, v_o, T_a, P_a) = 0, \quad \lambda_f(e_o, v_o, T_a, P_a) = 0,$$

$$\lambda_a := \lambda_q(e_o, v_o, T_a, P_a) > 0, \quad \beta_a := \beta_f(e_o, v_o, T_a, P_a) > 0,$$

és a test anyagára teljesül a hőtágulási tulajdonság (lásd 3.9.), akkor a  $(v_o, T_a) \in R$  egyensúly aszimptotikusan stabil.

**Bizonyítás** Tegyük explicitté a fenti dinamikai egyenletet, azaz vigyük át  $\mathbf{c}_v$ -t jobb oldalra. Az így nyert egyenlet jobb oldala a  $(v, T)$ -nek az egyensúlyban differenciálható függvénye, mert a  $\lambda_q$  stb. folytonos és a  $(v, T) \mapsto T - T_a$  illetve a  $(v, T) \mapsto \mathcal{P}(v, T) - P_a$  differenciálható függvények szorzata, és ez utóbbiak nullák az egyensúlyban. A dinamikai egyenlet jobb oldalának deriváltja az egyensúlyban az adott feltételek mellett

$$\begin{pmatrix} -\frac{\lambda_a + \nu_a \beta_a \xi_a}{c_a} & \frac{\nu_a \beta_a \pi_a}{c_a} \\ \beta_a \xi_a & -\beta_a \pi_a \end{pmatrix}$$

ahol

$$c_a := \mathbf{c}_v(v_o, T_a),$$

$$\nu_a := P_a + \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial v}(v_o, T_a), \quad \xi_a := \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}(v_o, T_a), \quad \pi_a := -\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v}(v_o, T_a).$$

A mátrix sajátértékeit meghatározó karakterisztikus polinom

$$x \mapsto x^2 + \left( \beta_a \pi_a + \frac{\lambda_a + \nu_a \xi_a \beta_a}{c_a} \right) x + \beta_a \pi_a \frac{\lambda_a}{c_a};$$

a feltételeinkből következően minden együtttható pozitív, így a gyökök, azaz a mátrix sajátértékei negatívak.

A stabilitáselmélet linearizációs módszere szerint tehát az egyensúly aszimptotikusan stabil.

#### 13.3.4. Entropikus test egyensúlyának stabilitása

Az előbbi eredményünkhöz szükséges a hőtágulási tulajdonság; ez teljesül, ha a test anyaga entropikus. Entropikus testre azonban már minden egyéb követelmény nélkül igaz az egyensúly aszimptotikus stabilitása, amit azonnal be is bizonyítunk.

**Állítás** *Ha az anyag entropikus, akkor a reguláris tartományban minden egyensúly aszimptotikusan stabil.*

**Bizonyítás** Most a kanonikus változókat használjuk. Legyen  $(e_o, v_o) \in R$  egyensúly. A 13.2.5. pontbeli  $\mathbf{L}$  függvény első deriváltja nulla az egyensúlyban. Második deriváltja pedig megegyezik a fajlagos entrópia második deriváltjával, amely negatív definit (lásd 5.3.); következésképpen  $\mathbf{L}$ -nek szigorú lokális maximuma van  $(e_o, v_o)$ -ban.



$\mathbf{L}$ -nek a dinamikai egyenlet szerinti deriváltja

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{L}}(e, v) := & \left( \frac{1}{\mathbf{T}(e, v)} - \frac{1}{T_a} \right) (\mathbf{q}(e, v, T_a, P_a) - \mathbf{P}(e, v)\mathbf{f}(e, v, T_a, P_a)) + \\ & + \left( \frac{\mathbf{P}(e, v)}{\mathbf{T}(e, v)} - \frac{P_a}{T_a} \right) \mathbf{f}(e, v, T_a, P_a). \end{aligned}$$

Ez a függvény az egyensúly lokális egyértelműsége és a disszipációs tulajdonság következtében csak az egyensúlyban vesz fel nulla értéket, a környezetében mindenütt pozitív; más szóval  $\dot{\mathbf{L}}$ -nak szigorú minimuma van  $(e_o, v_o)$ -ban.

Mindezeket együttvéve  $\mathbf{L}$  Ljapunov-függvény az egyensúly aszimptotikus stabilitására.

### 13.4. Izochór folyamatok

A tárgyalt rendszernek felel meg például a levegőbe kitett merev és hővezető falú edénybe zárt gáz. Akár melegebb, akár hidegebb volt is kezdetben a gáz, mint a levegő, végül is a hőmérséklete meg fog egyezni a levegőével.

#### 13.4.1. A dinamikai mennyiségek tulajdonságai

Olyan rendszert vizsgálunk, amelyben a test térfogata állandó, azaz a test és a környezet csak termikus kapcsolatban áll egymással, tehát a kényszert az fejezi ki, hogy rugódzás nulla:  $\mathbf{f} = 0$ ; továbbá  $\boldsymbol{\pi} = 0$ , hiszen nincs közvetett hőátadás. A hőátadásra vonatkozó egyensúlyi tulajdonság így hangzik (lásd 13.2.1. ):

•  $\mathbf{q}(e, v, T_o, P_o) = 0$  akkor és csak akkor, ha  $\mathbf{T}(e, v) = T_o$ ,  
a disszipációs tulajdonság pedig

$$-\frac{\mathbf{q}}{\mathbf{T}}(\mathbf{T} - T_o) \geq 0 \quad \text{illetve} \quad \mathbf{q} \left( \frac{1}{\mathbf{T}} - \frac{1}{T_o} \right) \geq 0.$$

Az egyensúlyi tulajdonság miatt itt akkor és csak akkor áll egyenlőség, ha  $\mathbf{T}(e, v) = T_o$ .

#### 13.4.2. Az egyensúly egyértelműsége

Használjuk a  $(v, T)$  változókat. A

$$\mathbf{c}_v(v, T)\dot{T} = \mathbf{q}(v, T, T_a, P_a), \quad \dot{v} = 0$$

dinamikai egyenletnek minden  $v_o \in (m^3)^+$  esetén

$$U(v_o) := \{(v_o, T) \in D \mid T \in (K)^+\}$$

invariáns halmaza, amely egydimenziós részsokaság része; ez nem más, mint a  $v_o$ -nak megfelelő izochór görbe a  $v$ - $T$ -síkon (egy "függőleges" egyenesnek a konstitúciós tartományba eső része).

Adott  $v_o$  esetén  $(v_o, T_o)$  akkor és csak akkor egyensúly, ha

$$T_o = T_a,$$

vagyis az egyensúlyok halmaza a  $T_a$ -nak megfelelő izoterma (a megfelelő "víz-szintes" egyenes része a konstitúciós tartományban).

Nyilvánvalóan igaz a következő:

**Állítás** Minden izochór görbén az egyensúly (ha létezik) egyértelmű.

### 13.4.3. Az egyensúly stabilitása

**Állítás** Tetszőleges  $v_o$  esetén a  $(v_o, T_a) \in U(v_o) \cap R$  egyensúly aszimptotikusan stabil az  $U(v_o)$  feltétel mellett.

**Bizonyítás** Az egyensúly közelében az invariáns részsokaságot a hőmérséklettel paraméterezzük. A redukált dinamikai egyenlet igen egyszerű:

$$c_v(v_o, T)\dot{T} = \mathbf{q}(v_o, T, T_a, P_a).$$

A  $T \mapsto \Lambda(T) := -(T - T_a)^2$  függvény folytonosan differenciálható és szigorú lokális maximuma van  $T_a$ -ban.

$\Lambda$ -nak a redukált dinamikai egyenlet szerinti deriváltja

$$T \mapsto \dot{\Lambda}(T) = -2(T - T_a) \frac{\mathbf{q}(v_o, T, T_a, P_a)}{c_v(v_o, T)},$$

ez a függvény az egyensúly lokális egyértelműsége, a disszipációs tulajdonság és a fajhő pozitivitása miatt az egyensúlyon kívül mindenütt pozitív, azaz szigorú lokális minimuma van  $T_a$ -ban.

### 13.4.4. Entropikus test egyensúlyának stabilitása

Noha az előbbi eredményünk teljesen általános érvényű, érdemes külön ki térnünk az entropikus anyagú testre. Most a kanonikus változókat használjuk. Ekkor

$$e \mapsto \Lambda(e) := \mathbf{L}(e, v_o) = \mathbf{s}(e, v_o) - \frac{e + P_a v_o}{T_a}$$

is Ljapunov függvény az aszimptotikus stabilitásra: az  $e_o$  egyensúly (amelyet  $\mathbf{T}(e_o, v_o) = T_a$  határoz meg) egy környezetében folytonosan differenciálható, és

$$\Lambda'(e) = \frac{1}{\mathbf{T}(e, v_o)} - \frac{1}{T_a}.$$

Ezért  $\Lambda$  első deriváltja  $e_o$ -ban nulla, továbbá

$$\Lambda''(e) = -\frac{1}{\mathbf{T}(e, v_o)^2} \frac{\partial \mathbf{T}(e, v_o)}{\partial e} < 0,$$

következésképpen  $\Lambda$ -nak szigorú lokális maximuma van  $e_o$ -ban.

$\Lambda$ -nak a redukált dinamikai egyenlet szerinti deriváltja

$$e \mapsto \dot{\Lambda}(e) := \left( \frac{1}{\mathbf{T}(e, v_o)} - \frac{1}{T_a} \right) \mathbf{q}(e, v_o, T_a, P_a).$$

Ez a függvény az egyensúly  $U(v_o)$ -beli lokális egyértelműsége és a disszipációs tulajdonság következtében csak az egyensúlyban vesz fel nulla értéket, a környezetében mindenütt pozitív; más szóval  $\dot{\Lambda}$ -nak szigorú minimuma van  $e_o$ -ban.

## 13.5. Adiabaticus folyamatok

Hőszigetelt és képlékeny falú edényben – vagy egy dugattyúval lezárt hengerben – levő gázt kiteszünk 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.

### 13.5.1. A dinamikai mennyiségek tulajdonságai

Tegyük most fel, hogy hőszigetelés van a test és a környezet között, azaz a test és a környezet csak mechanikai kapcsolatban áll egymással. Amint arra 10.6. pontban felhívtuk a figyelmet, ha a hőszigetelést azzal akarjuk leírni, hogy a hőátadás nulla, akkor általában nem vehetünk ideális munkavégzést; bár most nem vezetne ellentmondásra az ideális munkavégzés feltételezése, mégis az általános utat követjük, azaz  $\mathbf{q} = 0$  mellett megengedjük, hogy  $\boldsymbol{\pi} \neq 0$ . A dinamikai mennyiségek egyensúlyi tulajdonsága most így hangzik (lásd 13.2.1.):

- $\boldsymbol{\pi}(e, v, T_0, P_0) = 0$ , ha  $\mathbf{P}(e, v) = P_0$ ,
- $\mathbf{f}(e, v, T_0, P_0) = 0$  akkor és csak akkor, ha  $\mathbf{P}(e, v) = P_0$ ,

A disszipációs tulajdonság  $\mathbf{q} = 0$  miatt a következő alakúra redukálódik:

$$-\frac{\mathbf{w}}{\mathbf{P}}(\mathbf{P} - P_0) \geq 0.$$

Az egyensúlyi tulajdonságok következtében itt akkor és csak akkor áll egyenlőség, ha  $\mathbf{P}(e, v) = P_0$ .

### 13.5.2. Az egyensúly egyértelműsége

A  $(v, T)$ -változóiban a 13.2.3. pontbeli jelöléssel a dinamikai egyenlet a

$$\mathbf{c}_v(v, T)\dot{T} = -\mathbf{n}(v, T, T_a, P_a)\dot{v}, \quad \dot{v} = \mathbf{f}(v, T, T_a, P_a) \quad (*)$$

alakot ölti.

A dinamikai egyenlet speciális alakja miatt adiabatikus folyamatban a térfogat és a hőmérséklet nem független egymástól.

$(v_o, T_o)$  akkor és csak akkor egyensúly, ha

$$\mathcal{P}(v_o, T_o) = P_a;$$

más szóval, az egyensúlyok összessége a  $P_a$ -hoz tartozó izobár görbe.

Jelölje  $U(v_o, T_o)$  a  $(v_o, T_o)$  ponton áthaladó **általánosított** adiabatát a  $v$ - $T$ -síkon, vagyis a

$$\frac{d\tau}{dv} = -\frac{\mathbf{n}(v, \tau, T_a, P_a)}{\mathbf{c}_v(v, \tau)}$$

differenciálegyenletnek a  $(v_o, T_o)$  ponton áthaladó megoldásgörbét (azaz a megfelelő  $\tau$  függvény grafikonját). Azért mondunk általánosított adiabatát, mert a 3. fejezetben adiabatán mindig az ideális munkavégzésnek megfelelő görbét értettünk.

$U(v_o, T_o)$  a (\*) dinamikai egyenlet invariáns halmaza, egy dimenziós részsokaság.

Ha  $(v_o, T_o)$  a reguláris tartományban van, akkor egy környezetében mind az izobár görbe mind az általánosított adiabata valóban görbe;  $(v_o, T_o)$ -beli érintőik

$$\left( \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}, \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v} \right) \Big|_{(v_o, T_o)} \quad \text{illetve} \quad (\mathbf{c}_v(v_o, T_o), -\mathbf{n}(v_o, T_o, T_a, P_a)).$$

$\boldsymbol{\pi}$  az egyensúlyban a nulla értéket veszi fel, ezért

$$\mathbf{n}(v_o, T_o, T_a, P_a) = P_a + \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial v}(v_o, T_o).$$

Igen könnyű látni, hogy ha teljesül a hőtágulási tulajdonság (lásd 3.9.), akkor a két érintő nem párhuzamos egymással, következésképpen:

**Állítás** *Ha a test anyagára teljesül a hőtágulási tulajdonság, akkor a reguláris tartományban bármely általánosított adiabatán az egyensúly (ha létezik) lokálisan egyértelmű (azaz van olyan környezete, amelyben az adiabatán nincs más egyensúly).*

### 13.5.3. Az egyensúly stabilitása

**Állítás** *Ha a hőtágulási tulajdonság teljesül, akkor minden  $(v_o, T_o) \in R$  egyensúly aszimptotikusan stabil az  $U(v_o, T_o)$  feltétel mellett.*

**Bizonyítás** Az  $U(v_o, T_o)$  részsokaságot az öt definiáló függvény segítségével, vagyis a  $v \mapsto (v, \tau(v))$  leképezéssel paraméterezzük. Ekkor a redukált dinamikai egyenlet:

$$\dot{v} = f(v, \tau(v), T_a, P_a).$$

Az egyensúlyban  $\pi$  a nulla értéket veszi fel, így  $\frac{\mathcal{P}(v, T) + \pi(\epsilon(v, T), v, T_a, P_a)}{\mathcal{P}(v, T)} > 0$  az egyensúly közelében, ezért ott a disszipációs tulajdonságból azt kapjuk, hogy

$$f(v, \tau(v), T_a, P_a)(\mathcal{P}(v, \tau(v)) - P_a) \geq 0,$$

ahol egyenlőség pontosan akkor áll, ha  $v = v_o$ .

Vegyük észre, hogy

$$\left. \frac{d}{dv} \mathcal{P}(v, \tau(v)) \right|_{v=v_o} = \left( \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v} - \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} \frac{\partial \epsilon}{\partial v} \right) (v_o, T_o) < 0$$

a belső stabilitási feltételek és a hőtágulási tulajdonság miatt. Ezért a  $v \mapsto \mathcal{P}(v, \tau(v))$  függvény deriváltja (amely folytonos) negatív a  $v_o$  egy környezetében.

A

$$v \mapsto \Lambda(v) := -(\mathcal{P}(v, \tau(v)) - P_a)^2$$

függvény értelmezve van a  $v_o$  egy környezetében, folytonosan differenciálható és szigorú lokális maximuma van  $v_o$ -ban (az egyensúly  $U(v_o, T_o)$ -beli lokális egyértelműsége miatt).  $\Lambda$ -nak a redukált dinamikai egyenlet szerinti deriváltja

$$v \mapsto \dot{\Lambda}(v) = -2(\mathcal{P}(v, \tau(v)) - P_a) \left( \frac{d}{dv} \mathcal{P}(v, \tau(v)) \right) f(v, \tau(v), T_a, P_a);$$

ez  $\frac{d}{dv} \mathcal{P}(v, \tau(v)) < 0$ , az egyensúly lokális egyértelműsége és a disszipációs tulajdonság miatt az egyensúlyon kívül mindenütt pozitív, azaz  $\dot{\Lambda}$ -nak szigorú lokális minimuma van  $v_o$ -ban.

### 13.5.4. Entropikus test egyensúlyának stabilitása

Vizsgáljuk most entropikus anyagú test olyan adiabatikus folyamatait, amelyekben a veszteségi tényező nulla. Ekkor az adiabatikus folyamatok izentropikusak, továbbá

$$c_v(v, \tau(v)) \frac{d\tau(v)}{dv} = - \left( \mathcal{P}(v, \tau(v)) + \frac{\partial \epsilon}{\partial v}(v, \tau(v)) \right) = -\tau(v) \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}(v, \tau(v)).$$

Az előző állításunk ebben a speciális esetben is érvényes, de érdemes megjegyezni, hogy ekkor

$$v \mapsto \Lambda(v) := \mathcal{L}(v, \tau(v)) = \mathfrak{s}(v_o, T_o) - \frac{\mathfrak{e}(v, \tau(v)) + P_a v}{T_a}$$

is Ljapunov-függvény az aszimptotikus stabilitásra. Értelmezve van  $v_o$  egy környezetében, ott folytonosan differenciálható, és

$$T_a \Lambda'(v) = - \left( \frac{\partial \mathfrak{e}}{\partial v}(v, \tau(v)) + \frac{\partial \mathfrak{e}}{\partial T}(v, \tau(v)) \frac{d\tau(v)}{dv} + P_a \right) = \mathcal{P}(v, \tau(v)) - P_a.$$

Ezért  $\Lambda$  első deriváltja  $v_o$ -ban nulla, továbbá

$$\begin{aligned} T_a \Lambda''(v) &= \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v}(v, \tau(v)) - \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}(v, \tau(v)) \frac{d\tau(v)}{dv} = \\ &= \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v}(v, \tau(v)) - \frac{\tau(v)}{\mathfrak{c}_v(v, \tau(v))} \left( \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}(v, \tau(v)) \right)^2 < 0, \end{aligned}$$

következésképpen  $\Lambda$ -nak szigorú lokális maximuma van  $v_o$ -ban.

$\Lambda$ -nak a redukált dinamikai egyenlet szerinti deriváltja

$$v \mapsto \dot{\Lambda}(v) = \frac{\mathcal{P}(v, \tau(v)) - P_a}{T_a} \mathfrak{f}(v, \tau(v), T_a, P_a).$$

Ez a függvény az egyensúly  $U(v_o, T_o)$ -beli lokális egyértelműsége és a disszipációs tulajdonság következtében csak  $v_o$ -ban vesz fel nulla értéket, a környezetében mindenütt pozitív; más szóval  $\dot{\Lambda}$ -nak szigorú minimuma van  $v_o$ -ban.

## 13.6. Izoterm folyamatok

### 13.6.1. A dinamikai mennyiségek tulajdonságai

Vizsgáljuk most azokat a folyamatokat, amelyekben a test hőmérséklete állandó, értéke  $T_o$  (a 13.10. pontban kitérünk arra, ez miképpen valósítható meg). Az eddigi kényszereket – állandó térfogat, illetve hőszigetelés – a dinamikai mennyiségekkel nyilvánvaló módon írhattuk le. Az állandó hőmérséklet kényszere is a dinamikai mennyiségekben jut kifejezésre: a hőátadás és a rugódzás nem független egymástól. Ezt szemléletessé is tehetjük. Tapasztalatból tudjuk, hogy egy test összenyomáskor általában felmelegszik (gondoljunk például arra, amikor levegőt pumpálunk a kerékpártömlőbe). Ha az összenyomás ellenére a test nem melegszik fel (izoterm a folyamat), akkor hőt kell átadnia a környezetének, mégpedig minél gyorsabb az összenyomás, időegység alatt annál többet.

Most is célszerű lesz a  $(v, T)$  változókat használni. Ekkor a folyamatok  $t \mapsto (v(t), T_o)$  alakúak. Ennek megfelelően a 13.2.3. pontbeli dinamikai egyenlet

$$\begin{aligned} 0 &= \mathfrak{q}(v, T_o, T_a, P_a) - \mathfrak{n}(v, T_o, T_a, P_a) \mathfrak{f}(v, T_o, T_a, P_a), \\ \dot{v} &= \mathfrak{f}(v, T_o, T_a, P_a) \end{aligned}$$

alakú lesz. Látjuk, hogy a hőátadás és a rugódzás nem független egymástól: a hőátadás arányos a rugódzással; elég tehát az  $f$  rugódzást előírni, abból

$$q(v, T, T_0, P_0) := n(v, T, T_0, P_0)f(v, T, T_0, P_0).$$

Mínt hogy a hőátadás nem nulla, vehetünk ideális munkavégzést

Ha  $f(v, T, T_0, P_0) = 0$  – ekkor  $q(v, T, T_0, P_0) = 0$  is teljesül, tehát a dinamikai mennyiségekre vonatkozó egyensúlyi tulajdonság következtében (lásd 13.2.1.) –, akkor  $\mathcal{P}(v, T) = P_0$  és  $T = T_0$ . Ezért, ha  $T_0 \neq T_a$ , akkor  $f(v, T_0, T_a, P_a) \neq 0$ , ami azt jelenti, hogy nincs egyensúly. Ezt is szemléletesen tehetjük. Tegyük fel, hogy a test hőmérséklete nagyobb, mint a környezeté. Ekkor a test hőt ad le a környezetnek; ahhoz, hogy ne hűljön le (állandó maradjon a hőmérséklete), folyamatosan össze kell nyomnunk: nem lehet egyensúly.

Viszont

- $f(v, T_a, T_a, P_a) = 0$  akkor és csak akkor, ha  $\mathcal{P}(v, T_a) = P_a$ .

A disszipációs tulajdonságból (mínt hogy ideális munkavégzést tekintünk) azt származtatjuk, hogy

$$f(v, T_a, T_a, P_a)(\mathcal{P}(v, T_a) - P_a) \geq 0$$

minden  $(v, T_a) \in D$  esetén.

Az egyensúlyi tulajdonság miatt itt akkor és csak akkor áll egyenlőség, ha  $\mathcal{P}(v, T_a) = P_a$ .

### 13.6.2. Az egyensúly egyértelmősége

A dinamikai egyenletnek az  $U(T_0) := \{(v, T_0) \mid v \in (m^3)^+\}$  halmaz, vagyis a  $T_0$  hőmérsékletű izoterma invariáns halmaza. Láttuk, ha  $T_0 \neq T_a$ , akkor nincs egyensúly ezen az izotermán, továbbá  $(v_0, T_a)$  akkor és csak akkor egyensúly, ha

$$\mathcal{P}(v_0, T_a) = P_a.$$

Mínt hogy egy fázisban a  $v \mapsto \mathcal{P}(v, T_a)$  hozzárendelés injektív, igaz a következő:

**Állítás** Minden fázisban a  $T_a$  hőmérsékletű izotermán az egyensúly (ha létezik) egyértelmű.

### 13.6.3. Az egyensúly stabilitása

**Állítás** A reguláris tartományban levő minden  $(v_0, T_a)$  egyensúly aszimptotikusan stabil az  $U(T_a)$  feltétel mellett.

**Bizonyítás** A redukált dinamikai egyenlet:

$$\dot{v} = f(v, T_a, T_a, P_a).$$

A  $v \mapsto \mathcal{P}(v, T_a)$  függvény értelmezve van a  $v_0$  egy környezetében, folytonosan differenciálható és szigorúan monoton csökken. Ezért a

$$v \mapsto \Lambda(v) := -(\mathcal{P}(v, T_a) - P_a)^2$$

függvénynek szigorú lokális maximuma van  $v_0$ -ban (az egyensúly lokális egyértelmősége miatt).  $\Lambda$ -nak a redukált dinamikai egyenlet szerinti deriváltja

$$v \mapsto \dot{\Lambda}(v) = -2(\mathcal{P}(v, T_a) - P_a) \frac{\partial \mathcal{P}(v, T_a)}{\partial v} f(v, T_a, T_a, P_a);$$

ez az egyensúly lokális egyértelmősége, a disszipációs tulajdonság és  $\frac{\partial \mathcal{P}(v, T_a)}{\partial v} < 0$  miatt az egyensúlyon kívül mindenütt pozitív, azaz szigorú lokális minimuma van  $v_o$ -ban.

#### 13.6.4. Entropikus test egyensúlyának stabilitása

Noha az előző eredményünk általános érvényű, érdemes külön kitérünk az entropikus anyagú test esetére. Ekkor

$$v \mapsto \Lambda(v) := \mathcal{L}(v, T_a) = \mathfrak{s}(v, T_a) - \frac{\mathfrak{e}(v, T_a) + P_a v}{T_a}$$

is Ljapunov-függvény az aszimptotikus stabilitásra. Értelmezve van  $v_o$  egy környezetében, ott folytonosan differenciálható, és

$$\Lambda'(v) = \frac{\mathcal{P}(v, T_a) - P_a}{T_a}.$$

Ezért  $\Lambda$  első deriváltja  $v_o$ -ban nulla, továbbá

$$T_a \Lambda''(v) = \frac{\partial \mathcal{P}(v, T_a)}{\partial v} < 0,$$

következésképpen  $\Lambda$ -nak szigorú lokális maximuma van  $v_o$ -ban.

$\Lambda$ -nak a redukált dinamikai egyenlet szerinti deriváltja

$$v \mapsto \dot{\Lambda}(v) := \frac{\mathcal{P}(v, T_a) - P_a}{T_a} \mathfrak{f}(v, T_a, T_a, P_a).$$

Ez a függvény az egyensúly lokális egyértelmősége és a disszipációs tulajdonság következtében csak  $v_o$ -ban vesz fel nulla értéket, a környezetében mindenütt pozitív; más szóval  $\dot{\Lambda}$ -nak szigorú minimuma van  $v_o$ -ban.

### 13.7. Izobár folyamatok

#### 13.7.1. A dinamikai mennyiségek tulajdonságai

Vizsgáljuk most azokat a folyamatokat, amelyekben a test nyomása állandó, értéke  $P_o$  (a 13.10. pontban kitérünk arra, ez miképpen valósítható meg). Az állandó nyomás kényszere, csak úgy, mint az állandó hőmérsékleté, a dinamikai mennyiségek közötti összefüggésben jelenik meg, amit szemléletessé is tehetünk: ha hőt adunk egy testnek, akkor általában növekszik a nyomása; ha a hőátadás ellenére a test nyomása változatlan (izobár a folyamat), akkor ki kell tágnia, mégpedig minél gyorsabb a hőátadás annál inkább.

Használjuk ismét a  $(v, T)$  változókat. Mivel a hőátadás nem nulla, a veszteségi tényezőt nullának vehetjük.

A folyamatokban  $v$  és  $T$  nem függetlenül változik, hiszen

$$\mathcal{P}(v, T) = P_o \quad (*)$$

kell, hogy teljesüljön, amiből

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

Ugyanakkor a dinamikai egyenlet 13.2.3. alakja szerint (a szokásos rövidítő jelöléssel)

$$c_v \dot{T} = q - \left( P_o + \frac{\partial \epsilon}{\partial v} \right) f, \quad \dot{v} = f$$

áll fönn. Ezekből az összefüggésekből látjuk, hogy a hőátadás és a rugódzás nem független egymástól: a rugódzás arányos a hőátadással; a test  $c_p$  állandó nyomáson vett fajhőjének (lásd 3.7.) a segítségével

$$f(v, T, T_o, P_o) = -\frac{1}{c_p(v, T)} \frac{\frac{\partial \mathcal{P}(v, T)}{\partial T}}{\frac{\partial \mathcal{P}(v, T)}{\partial v}} q(v, T, T_o, P_o).$$

Ha  $q(v, T, T_o, P_o) = 0$  – ekkor  $f(v, T, T_o, P_o) = 0$  is teljesül –, a dinamikai mennyiségek egyensúlyi tulajdonsága szerint (lásd 13.2.1.)  $\mathbf{P}(v, T) = P_o$  és  $T = T_o$ . Mivel most csak olyan folyamatokat tekintünk, amelyekre (\*) fennáll, ha  $P_o \neq P_a$ , akkor  $q(v, T, T_a, P_a) \neq 0$ , ami azt jelenti, hogy nincs egyensúly, ami könnyen szemléletesé tehető. Ha mondjuk a test nyomása nagyobb, mint a környezeté, akkor kitágul, változik a térfogata, nincs egyensúlyban; a tágulást megakadályozhatjuk, ha hőt vonunk el a testtől, de ekkor megint nincs egyensúly.

Viszont

$$(\mathcal{P}(v, T) =) P_o = P_a \quad (**)$$

mellett

- $q(v, T, T_a, P_a) = 0$  akkor és csak akkor, ha  $T = T_a$ .

A disszipációs tulajdonságból azt származtatjuk, hogy

$$-\frac{q(v, T, T_a, P_a)}{T} (T - T_a) \geq 0$$

minden olyan  $(v, T) \in D$  esetén, amelyre (\*\*) teljesül.

Az egyensúlyi tulajdonság miatt itt akkor és csak akkor áll egyenlőség, ha  $T = T_a$ .

### 13.7.2. Az egyensúly egyértelmősége

A hőátadás és a rugódzás közti összefüggés alapján a 13.2.3. pontbeli dinamikai egyenletnek

$$U(P_o) := \{(v, T) \mid \mathcal{P}(v, T) = P_o\},$$

vagyis a  $P_o$  nyomáshoz tartozó izobár görbe invariáns halmaza. Láttuk, ha  $P_o \neq P_a$ , akkor nincs egyensúly ezen az izobár görbén, továbbá  $(v_o, T_o)$  akkor és csak akkor egyensúly, ha  $T_o = T_a$  és  $\mathcal{P}(v_o, T_a) = P_a$ . Ugyanúgy érvelhetünk, mint az előbb, hogy bebizonyítsuk:

**Állítás** Minden fázisban a  $P_a$  nyomású izobár görbén az egyensúly (ha létezik) egyértelmű.



**13.7.3. Az egyensúly stabilitása**

**Állítás** Ha az állandó nyomáson vett fajhő pozitív, akkor a reguláris tartományban levő minden  $(v_o, T_a)$  egyensúly aszimptotikusan stabil az  $U(P_a)$  feltétel mellett.

**Bizonyítás** Fejezzük ki a térfogatot a hőmérséklet függvényében  $(v_o, T_a)$  közelében a  $\mathcal{P}(v, T) = P_a$  implicit kapcsolat alapján; jelölje  $\nu$  ezt a függvényt. Ekkor a redukált dinamikai egyenlet a rugódzás és a hőátadás összefüggése alapján

$$c_p(\nu(T), T)\dot{T} = q(\nu(T), T, T_a, P_a).$$

A

$$T \mapsto \Lambda(T) := -(T - T_a)^2$$

függvénynek szigorú lokális maximuma van  $T_a$ -ban, és a redukált dinamikai egyenlet szerinti deriváltjának, a

$$T \mapsto \dot{\Lambda}(T) = -2(T - T_a) \frac{q(\nu(T), T, T_a, P_a)}{c_p(\nu(T), T)}$$

függvénynek a disszipációs tulajdonság miatt szigorú minimuma van  $T_a$ -ban.

Furcsának tűnhet az állításunk feltétele, hiszen “köztudott”, hogy az állandó nyomáson vett fajhő pozitív. Ez azonban a mi általános kereteink között nem feltétlenül igaz; teljesül, ha az anyag rendelkezik a hőtágulási tulajdonsággal, ami következik például az entropikusságból.

**13.7.4. Entropikus test egyensúlyának stabilitása**

Érdeemes megjegyezni, hogy entropikus anyagú test esetén

$$T \mapsto \Lambda(T) := \mathcal{L}(\nu(T), T) = \mathfrak{s}(\nu(T), T) - \frac{\mathfrak{e}(\nu(T), T) + P_a \nu(T)}{T_a}$$

is Ljapunov-függvény az aszimptotikus stabilitásra. Értelmezve van  $T_a$  egy környezetében, ott folytonosan differenciálható, és

$$\frac{d\nu(T)}{dT} = -\frac{\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}}{\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v}}(\nu(T), T)$$

miatt

$$\Lambda'(T) = \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_a} \right) c_p(\nu(T), T).$$

Ezért  $\Lambda$  első deriváltja  $T_a$ -ban nulla.

Az entropikus tulajdonság következtében az állandó nyomáson vett fajhő pozitív, így

$$\Lambda''(T_a) = -\frac{1}{T_a^2} c_p(\nu(T), T) < 0,$$

így  $\Lambda$ -nak szigorú lokális maximuma van  $T_a$ -ban.

$\Lambda$ -nak a redukált dinamikai egyenlet szerinti deriváltja

$$T \mapsto \dot{\Lambda}(T) := \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_a} \right) q(\nu(T), T, T_a, P_a).$$

Ez a függvény a disszipációs tulajdonság következtében csak  $T_a$ -ban vesz fel nulla értéket, máshol mindenütt pozitív; más szóval  $\dot{\Lambda}$ -nak szigorú minimuma van  $T_a$ -ban.

### 13.8. Rugalmas burok

Most az eddigiektől elvileg lényegesen eltérő, de formailag hasonló esetet tárgyalunk. Gondoljunk egy rugalmas tömlőben levő gázra (gumilabdára), amelyet adott környezetbe helyeztünk. A gázra a külső légnyomás mellett a rugalmas burok nyomása is hat, amely függ a gáz térfogatától: minél nagyobb a térfogat, annál nagyobb a nyomás.

A szokásos adatokon (környezet és test) kívül adottnak veszünk tehát egy folytonosan differenciálható  $\mathbf{p} : (m^3)^+ \rightarrow (Pa)$  függvényt (a burok belső nyomását a bezárt térfogat függvényében), amely szigorúan monoton nő, tehát a deriváltja mindenütt pozitív. Formailag úgy járunk el, hogy a dinamikai egyenlet marad a szokásos alakú, és a dinamikai mennyiségekre ugyanazokat a feltételeket rójuk ki – egyensúlyi tulajdonság, disszipációs tulajdonság – 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  $(e_o, v_o) \in \mathbb{R}$  akkor és csak akkor egyensúly, ha

$$\mathbf{T}(e_o, v_o) = T_a, \quad \mathbf{P}(e_o, v_o) = P_a + \mathbf{p}(v_o).$$

**Állítás** *Ha a test entropikus, akkor a kényszermentes esetben a reguláris tartományban minden egyensúly aszimptotikusan stabil.*

**Bizonyítás** Jelölje  $\mathbf{r}$  a  $\mathbf{p}$  egy primitív függvényét. Ekkor az

$$(e, v) \mapsto \Lambda(e, v) := \mathbf{s}(e, v) - \frac{e + P_a v + \mathbf{r}(v)}{T_a}$$

függvény kétszer folytonosan differenciálható a reguláris tartományon, deriváltja

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial e} = \frac{1}{\mathbf{T}} - \frac{1}{T_a}, \quad \frac{\partial \Lambda}{\partial v} = \frac{\mathbf{P}}{\mathbf{T}} - \frac{P_a + \mathbf{p}}{T_a}$$

nulla az egyensúlyban. Második deriváltja

$$D^2 \Lambda = D^2 \mathbf{s} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\mathbf{p}'}{T_a} \end{pmatrix},$$

egy negatív definit és egy negatív szemidefinit mátrix összege, így  $D^2 \Lambda$  negatív definit; következésképpen  $\Lambda$ -nak szigorú lokális maximuma van az egyensúlyban.

$\Lambda$ -nak a dinamikai egyenlet szerinti deriváltja

$$\begin{aligned} \dot{\Lambda}(e, v) &= \\ &= \left( \frac{1}{\mathbf{T}(e, v)} - \frac{1}{T_a} \right) \left( \mathbf{q}(e, v, T_a, P_a + \mathbf{p}(v)) - \mathbf{P}(e, v) \mathbf{f}(e, v, T_a, P_a + \mathbf{p}(v)) \right) + \\ &\quad + \left( \frac{\mathbf{P}(e, v)}{\mathbf{T}(e, v)} - \frac{P_a + \mathbf{p}(v)}{T_a} \right) \mathbf{f}(e, v, T_a, P_a + \mathbf{p}(v)). \end{aligned}$$

Ez a függvény az egyensúly lokális egyértelműsége és a disszipációs tulajdonság 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.

Mindezeket együttvéve  $\Lambda$  Ljapunov-függvény az egyensúly aszimptotikus stabilitására.

## 13.9. Szélsőérték-tulajdonságok

### 13.9.1. A stabilitás feltételei

Az előzőekben mindig akkor tudtuk bizonyítani az aszimptotikus stabilitást, ha az egyensúly a reguláris tartományban volt. A reguláris tartományon kívül levő egyensúlyokra meg lehet például mutatni, hogy Ehrenfest-típusú másodrendű fáziskapcsolaton az egyensúly mindig aszimptotikusan stabil, Tisza-féle másodrendű fáziskapcsolaton az egyensúly lehet aszimptotikusan stabil, stabil vagy instabil is. Minthogy azonban a fáziskapcsolatok említett jellemzéseit nem tárgyaltuk behatóan, a stabilitási vizsgálatokat sem részletezzük.

Vegyük észre, hogy az aszimptotikus stabilitást lényegében **kétféle feltétel** biztosítja: egyrészt a belső stabilitási kritériumok (a konstitúciós függvények tulajdonsága), másrészt a disszipációs egyenlőtlenség (a dinamikai mennyiségek tulajdonsága).

### 13.9.2. Az entrópia szerepe

A legjobban az entropikus eset mutatja, hogy a belső stabilitási kritériumokból a Ljapunov-függvény maximuma, a disszipációs tulajdonságból 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 csupán a belső stabilitási kritériumokból vélik "levezetni" a stabilitást.

Entropikus testre az eddig tárgyalt bármely esetben – a rugalmas burokrét kivéve –, ha a munkavégzés ideális, akkor a test és a környezet összentrópiája vehető Ljapunov-függvénynek az egyensúly aszimptotikus stabilitására.

Ez egyben azt is jelenti, hogy az összentrópia szigorúan maximális az egyensúlyban. A dinamikai rendszer szerinti deriváltja, az úgynevezett **entrópia-produkció**, éppen a disszipációs tulajdonságban szereplő mennyiség, amely viszont szigorúan minimális az egyensúlyban, ami azt jelenti, hogy az összentrópia minden nem egyensúlyi folyamatban szigorúan monoton nő.

Itt nagyon világosan látszik, hogy az összentrópia egyensúlyi maximális volta és nem egyensúlyi növekedése egymástól függetlenek (lásd az Előszó 3. pontját).

Fontos látnunk azt is, hogy az entrópia egyensúlyi maximális volta és nem egyensúlyi növekedése nem szükségszerű akkor, ha egyensúlyban a kölcsönható testek megfelelő intenzív mennyiségei nem egyenlők: a rugalmas burok esetében az  $\Lambda$  Ljapunov-függvény nem a test és környezet összentrópiája. Gondolhatunk persze arra, hogy ha a burkot reálisabban vesszük figyelembe – azaz önálló testként –, akkor a test, a burok és a környezet alkotta rendszerre már ismét az összentrópia lesz a Ljapunov-függvény. Ez azonban nem megy: ha burkot nemcsak egy idealizált nyomással akarjuk megjeleníteni, akkor szükségképpen inhomogén testként kell kezelnünk, amint erre az előszóban utaltunk.

### 13.9.3. Figyelmeztetés

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.**

Például azt szokás mondani, hogy izotermikus folyamatok esetén az összszabadenergiának van minimuma egyensúlyban. Ez persze igaz, hiszen az előző jelölésekkel az össz-szabadenergia izoterm folyamatok esetén

$$N(e - Ts) + N_0(e_0 - T_0s_0) = -T_a(Ns + N_0s_0) + (Ne + N_0e_0),$$

amely egy additív és egy multiplikatív 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

$$N(e + P_av) + N_0(e_0 + P_0v_0) = (Ne + N_0e_0) + P_a(Nv + N_0v_0)$$

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.

## 13.10. Megjegyzések az intenzív kényszerekről

### 13.10.1. “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). Ez persze nincs így, hiszen egy meleg test lehül a hidegebb környezetben. Javítsuk a mondottakat így: állandó hőmérsékletű hőtartállyal termikus kapcsolatban levő test folyamatai izotermikusak, ha a kezdeti hőmérséklete megegyezik a hőtartályéval. Sajnos, ez sem igaz. Elemi tapasztalati tény, hogy összenyomáskor a testek felmelegsznek (például pumpáláskor a pumpa), hiába vannak hőtartályban (a levegőben). Óvatosabb szerzők azt mondják, hogy a hőtartállyal kapcsolt test folyamatai izotermikusak, ha a test térfogata “végtelen” lassan változik, vagy ha a hőátadás a test és a tartály között “végtelen” gyors. Vizsgáljuk meg, tudunk-e értelmet adni ezeknek a kijelentéseknek.

Tekintsük a 13.3. pontban tárgyalt rendszert a  $(v, T)$  változókkal leírva, legyen a test anyaga ideális gáz állandó  $c$  fajhővel, továbbá

$$q(v, T, T_0, P_0) := \lambda(T - T_0), \quad f(v, T, T_0, P_0) := \beta(\mathcal{P}(v, T) - P_0),$$

ahol  $\lambda$  és  $\beta$  pozitív állandók. Ekkor a dinamikai egyenlet

$$\begin{aligned} c\dot{T} &= -\lambda(T - T_a) - \beta\mathcal{P}(v, T)(\mathcal{P}(v, T) - P_a), \\ \dot{v} &= \beta(\mathcal{P}(v, T) - P_a). \end{aligned}$$

Vegyük először is észre, hogy, ha a hőmérséklet állandóan megegyezik a környezet hőmérsékletével,  $T = T_a$ , akkor  $\dot{T} = 0$ , amiből  $\mathcal{P}(v, T) - P_a = 0$ ; ez pedig azt jelenti, hogy  $\dot{v} = 0$ , azaz a térfogat is állandó: állandó hőmérsékletű folyamat szükségszerűen egyensúly; más szóval, nem egyensúlyi folyamat nem lehet izotermikus. Ez összhangban áll a mondott tapasztalatainkkal.

Tegyük most fel, hogy a térfogatváltozás “végtelen” lassú, azaz  $\beta$  “végtelen” kicsi. Ha  $\beta = 0$ , akkor a dinamikai egyenlet első tagjából, figyelembe véve a  $T(t_0) = T_a$  kezdeti feltételt, valóban azt kapjuk, hogy  $T(t) = T_a$  minden  $t$  pillanatban. Viszont a dinamikai egyenlet második tagjából  $\dot{v} = 0$ , azaz a térfogat is állandó: “végtelen” lassú térfogatváltozással nem idézhetünk elő nem egyensúlyi izotermikus folyamatot.

Tegyük most fel, hogy a hőátadás “végtelen” gyors, azaz  $\lambda$  “végtelen” nagy. Osszuk el a dinamikai egyenlet első tagját  $\lambda$ -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  $\lambda$ -val végigosztott első egyenlet jobb oldalának  $T$  szerinti deriváltja elég nagy  $\lambda$ -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

$$\dot{v} = \beta(\mathcal{P}(v, T_a) - P_a), \quad v(t_0) = v_0$$

kezdetiérték-probléma megoldását, 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.

Hasonlót mondhatunk izobár folyamatokra “végtelen gyors” térfogatváltozással, azaz  $\beta \rightarrow \infty$  határesettel.

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.

Valójában az a legjobb elképzelés, hogy közel izotermikus a folyamat, ha a hőátadás gyors a térfogatváltozáshoz képest. Ennek értelmes határesetét tudjuk biztosítani azzal, hogy a hőátadás “végtelen” gyors, viszont nem értelmes a “végtelen” lassú térfogatváltozás határesetét.

### 13.10.2. Gyakorlatilag izoterm illetve izobár folyamatok

Nem túl gyors hőátadás illetve rugódzás esetén is – bizonyos egyszerű feltételek mellett – tudunk realizálni közel izotermikus illetve izobár folyamatokat

azáltal, hogy a környezet nyomását illetve hőmérsékletét alkalmasan változtatjuk. Gondoljunk ismét a pumpálásra: ha a külső nyomás (amelyet mi gyakorolunk) mindig csak éppen nagyobb, mint a belső, akkor a pumpa lassan nyomódik össze, és közben “ráér” leadni a keletkezett hőt a környezetének.

Tekintsünk olyan kényszer nélküli folyamatokat, amelyek egyetlen fázisban futnak. Az ilyen folyamatokat a hőmérséklettel és a nyomással is egyértelműen jellemezhetjük, a dinamikai egyenleteket felírhatjuk a hőmérsékletre és nyomásra is. Adott állandó környezet esetén az egyensúly éppen a környezet hőmérséklete és nyomása lesz, és az egyensúly aszimptotikusan stabil.

Izotermikusnak tekintünk egy olyan folyamatot, amelyben a hőmérséklet ingadozása nem halad meg egy gyakorlati szempontból “jelentéktelen”  $\epsilon K > 0$  mennyiséget (itt  $K$  a hőmérséklet-egység, azaz Kelvin-fok,  $\epsilon$  pedig valamely pozitív valós szám).

Megmutatjuk például, hogy – bizonyos egyszerű feltételek mellett – össze tudunk nyomni egy testet “gyakorlatilag” izotermikusan a környezet  $T_a$  hőmérséklete mellett egy előírt  $P_\infty$  nyomásra. Közelebbről, a környezet nyomásának alkalmas változtatásával elő tudunk állítani egy  $t_0$  utáni időkre értelmezett  $t \mapsto (T(t), P(t))$  folyamatot úgy, hogy

$$|T(t) - T_a| < \epsilon K \quad (t > t_0), \quad \lim_{t \rightarrow \infty} T(t) = T_a, \quad \text{és} \quad \lim_{t \rightarrow \infty} P(t) = P_\infty. \quad (*)$$

Az első természetes feltétel ehhez az, hogy minden  $P_s \in [P(t_0), P_\infty]$  esetén  $(T_a, P_s)$  benne legyen ugyanannak a fázisnak megfelelő tartományban.

Ezután vegyük észre, hogy ha a környezet nyomása a  $P_s \in [P(t_0), P_\infty]$  állandó és  $\pi$  tetszőleges pozitív valós szám, akkor az aszimptotikus stabilitás miatt létezik olyan  $\beta(P_s) > 0$  és  $\xi(P_s) > 0$  valós szám, hogy ha

$$|T(t_s) - T_a| < \beta(P_s)K \quad \text{és} \quad |P(t_s) - P_s| < \xi(P_s)Pa,$$

teljesül (itt  $Pa$  a nyomásegység, “Pascal”), akkor

$$|T(t) - T_a| < \epsilon K, \quad \text{és} \quad |P(t) - P_s| < \pi Pa \quad (1)$$

minden  $t > t_s$  esetén, továbbá

$$\lim_{t \rightarrow \infty} T(t) = T_a \quad \text{és} \quad \lim_{t \rightarrow \infty} P(t) = P_s. \quad (2)$$

A másik feltételünk az, hogy

$$\beta := \inf\{\beta(P_s) \mid P_s \in [P(t_0), P_\infty]\} > 0,$$

$$\xi := \inf\{\xi(P_s) \mid P_s \in [P(t_0), P_\infty]\} > 0.$$

Tegyük fel, hogy a test kezdeti hőmérsékletére  $|T(t_0) - T_a| < \beta K$  teljesül. Válasszuk a környezet kezdeti nyomásának a

$$P_0 := \min \left\{ P(t_0) + \frac{\xi}{2} Pa, P_\infty \right\}$$

értéket. Oldjuk meg a dinamikai egyenletet a környezet  $(T_a, P_0)$  adataival a  $[t_0, \infty[$  intervallumon a  $(T_a, P(t_0))$  kezdeti feltétellel. A létrejövő folyamat teljesíti a fenti (1) és (2) feltételt az  $s = 0$  választással. Ha tehát  $P_0 = P_\infty$ , akkor

(\*) is teljesül. Ha  $P_0 < P_\infty$ , akkor válasszunk egy olyan  $t_1 > t_0$  időpontot, hogy  $|T(t_1) - T_a| < \beta K$  és  $|P(t_1) - P_0| < \frac{\xi}{4} Pa$  (ilyen mindig van (2) miatt).

Legyen ezután

$$P_1 := \min \left\{ P_0 + \frac{\xi}{2} Pa, P_\infty \right\}.$$

Nyilvánvaló, hogy  $|P(t_1) - P_1| < \xi Pa$ . Oldjuk meg a dinamikai egyenletet a környezet  $(T_a, P_1)$  adataival a  $[t_1, \infty[$  intervallumon a  $(T(t_1), P(t_1))$  kezdeti feltétellel. A létrejövő folyamat teljesíti a fenti (1) és (2) feltételt az  $s = 1$  választással. Ha tehát  $P_1 = P_\infty$ , akkor (\*) is teljesül. Ha  $P_1 < P_\infty$ , akkor válasszunk egy olyan  $t_2 > t_1$  értéket, hogy  $|T(t_2) - T_a| < \beta K$  és  $|P(t_2) - P_1| < \frac{\xi}{4} Pa$ .

Minthogy  $\frac{\xi}{4} Pa$ -nak valamely egész számú többszöröse már nagyobb mint  $P_\infty - P_0$ , ismételve az eljárást, kapunk egy véges  $t_0 < t_1 < \dots < t_n$  időpontsorozatot és  $P_0 < P_1 < \dots < P_n = P_\infty$  nyomássorozatot úgy, hogy a  $[t_i, t_{i+1}[$  időtartamban a környezet nyomásának  $P_i$ -t választva ( $i = 0, \dots, n; n+1 := \infty$ ) a létrejövő folyamat az elvárt tulajdonsággal rendelkezik.

Hangsúlyozzuk, így a közel izotermikus folyamatot állandó környezeti hőmérséklet és változó környezeti nyomás mellett valósítottuk meg.

Hasonlót tudnunk mondani közel izobár folyamatokra is.

### 13.11. Kényszer helyett vezérlés

#### 13.11.1. A vezérlés fogalma

Állandó térfogatú, állandó hőmérsékletű stb. folyamatokat kényszerekkel valósítottunk meg, azaz a testet "végtelenül" merev burokbba zártuk, a test és a környezet között "végtelen gyors" hővezetést létesítettünk, ami azt eredményezte, hogy a test minden folyamatában a térfogat illetve a hőmérséklet állandó stb. Kényszer nélkül, megfelelő vezérléssel – a környezet folyamatának alkalmas megválasztásával – is létrehozhatunk egyes állandó térfogatú, állandó hőmérsékletű stb. folyamatokat; ekkor azonban minden egyes folyamathoz más és más vezérlést kell választanunk. Ehhez hasonlólt láttunk már az előző pontban, amikor gyakorlatilag izoterm folyamatot állítottunk elő: a környezet nyomását alkalmasan változtattuk attól függően, milyen a környezet hőmérséklete és milyen a test kezdeti nyomása.

#### 13.11.2. Izochór folyamatok vezérlése

Azt akarjuk, hogy a környezetével kölcsönható, kényszermentes test olyan folyamata valósuljon meg, amelyben a térfogat állandó,  $v(t) = v_0$ . Ekkor tehát olyan  $t \mapsto (T_a(t), P_a(t))$  függvényt keresünk, amelyekkel

$$c(v_0, T)\dot{T} = q(v_0, T, T_a, P_a), \quad f(v_0, T, T_a, P_a) = 0$$

teljesül valamely  $t \mapsto T(t)$  függvényre, amelynek  $T(t_0)$  kezdeti értéke adott.

Ez érdekes matematikai probléma, általában még nem tudjuk, megoldható-e. A megoldás viszont általában nem egyértelmű. Vegyük azt a speciális esetet, amikor

$$f(v, T, T_a, P_a) = \beta(\mathcal{P}(v, T) - P_a),$$

ahol  $\beta > 0$  állandó. Ekkor

$$P_a(t) = \mathcal{P}(v_0, T(t)), \quad (*)$$

és a fenti első egyenlet

$$c_v(v_o, T)\dot{T} = q(v_o, T, T_a, \mathcal{P}(v_o, T))$$

alakra hozható, amely közönséges differenciálegyenlet tetszőleges  $T_a$  folytonos függvény mellett, így megoldható az adott kezdeti feltétellel. A megoldást betéve a (\*) összefüggésbe, megkapjuk a környezet vezérlő nyomását.

### 13.11.3. Izoterm folyamatok vezérlése

Azt akarjuk, hogy a környezetével kölcsönható, kényszermentes test olyan folyamata valósuljon meg, amelyben a hőmérséklet állandó,  $T(t) = T_o$ . Ekkor tehát olyan  $t \mapsto (T_a(t), P_a(t))$  függvényt keresünk, amelyekkel

$$q(v, T_o, T_a, P_a) = n(v, T_o, T_a, P_a)f(v, T_o, T_a, P_a), \quad \dot{v} = f(v, T_o, T_a, P_a)$$

teljesül valamely  $t \mapsto v(t)$  függvényre, amelynek  $v(t_o)$  kezdeti értéke adott.

Ismét vegyük azt a speciális esetet, amikor

$$f(v, T, T_a, P_a) = \beta(\mathcal{P}(v, T) - P_a),$$

ahol  $\beta > 0$  állandó. Ekkor

$$P_a(t) = \mathcal{P}(v(t), T_o) - \frac{\dot{v}(t)}{\beta}, \quad (*)$$

és a fenti első egyenlet

$$q(v, T_o, T, T_a, \mathcal{P}(v, T_o - \dot{v}/\beta)) = n(v, T_o, T_a, \mathcal{P}(v, T_o - \dot{v}/\beta))\dot{v}$$

alakra hozható, amely (implicit) közönséges differenciálegyenlet tetszőleges  $T_a$  folytonos függvény mellett, így megoldható az adott kezdeti feltétellel. A megoldást betéve a (\*) összefüggésbe, megkapjuk a környezet vezérlő nyomását.

## 13.12. Hőerőgépek

### 13.12.1. A hőerőgép modellje

A hőerőgépek (és a hőszivattyúk, hűtőgépek) olyan szerkezetek, amelyek hőáramlást 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.

A gépet egy állandó  $N$  részecskeszámú testtel modellezzük, amelynek, alkalmas környezettel kapcsolatban állva, **periodikus**  $t \mapsto (e(t), v(t))$  folyamata jön létre. Legyen szokásosan  $t \mapsto (T(t), P(t))$  a hőmérséklet és nyomás a folyamatban, és vezessük be a

$$Q(t) := Nq(T(t), P(t), T_a(t), P_a(t)), \quad W(t) := Nw(T(t), P(t), T_a(t), P_a(t))$$

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,  $\tau^\pm$  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  $\tau^\pm$  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

$$0 = Q_c + W_c.$$

### 13.12.2. 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

$$\dot{S} = \frac{Q}{T},$$

amiből

$$0 = \int_{t_1}^{t_2} \frac{Q(t)}{T(t)} dt = \int_{\tau^+} \frac{Q(t)}{T(t)} dt + \int_{\tau^-} \frac{Q(t)}{T(t)} dt,$$

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

$$\frac{Q_c^+}{T^{+\uparrow}} \leq \frac{Q_c^-}{T^{-\downarrow}}, \quad \frac{Q_c^+}{T^{+\downarrow}} \geq \frac{Q_c^-}{T^{-\uparrow}} \quad (*)$$

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) a hőfelvétel mellett szükségszerűen hőleadásnak is kell lennie: **a gép csak hőfelvétellel nem végezhet munkát.**

**13.12.3. A termikus hatásfok**

A hőerőgép termikus hatásfoka a körfolyamatban a végzett munka és a felvett hő hányadosa, feltéve, hogy az utóbbi nem nulla:

$$\eta_c := \frac{-W_c}{Q_c^+} = \frac{Q_c^+ - Q_c^-}{Q_c^+}.$$

Az előbbi becslések alapján ideális munkavégzés és entropikus test esetén

$$\eta_c \leq 1 - \frac{T^{-\downarrow}}{T^{+\uparrow}}.$$

**13.12.4. A Carnot-féle körfolyamat**

Ha a hőmérséklet állandó  $\tau^+$ -on és  $\tau^-$ -on is, azaz

$$T^{+\downarrow} = T^{+\uparrow} =: T^+, \quad T^{-\downarrow} = T^{-\uparrow} =: T^-,$$

akkor a (\*) becslésekben egyenlőség áll,

$$\frac{Q_c^+}{T^+} = \frac{Q_c^-}{T^-}. \quad (**)$$

Ha a gép munkát végez a körfolyamatban, azaz  $-W_c > 0$ , akkor  $Q_c^+ > Q_c^-$ . 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:

$$\eta_c = 1 - \frac{T^-}{T^+}.$$

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).

**13.12.5. A hatásfok**

Érdemes megjegyezni, hogy a szokásos hatásfok, 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: a testet kapcsolatba kell hozni egy hőtartállyal, aztán hőszigetelni, aztán lebontani a hőszigetelést és kapcsolatba hozni egy másik hőtartállyal, aztán megint hőszigetelni, majd lebontani a hőszigetelést; mindezek olyan gyakorlati műveletek, amelyek tetemes energiát emésztenek fel.

**13.13. Termikus hatások maximális teljesítmény mellett**

Tegyük fel, hogy a Carnot-körfolyamatban a  $T^+$  illetve a  $T^-$  hőmérsékletű izotermikus szakaszokban a gép  $T_a^+ > T^+$  illetve  $T_a^- < T^-$  állandó hőmérsékletű környezetekkel áll kapcsolatban, és a hőátadások

$$Q^+ = -\lambda^+(T^+ - T_a^+), \quad Q^- = -\lambda^-(T_a^- - T^-).$$

Ekkor tehát

$$Q_c^+ = Q^+ \tau^+, \quad Q_c^- = Q^- \tau^-,$$

és a 13.12.4. (\*\*) összefüggésből

$$\frac{\tau^+}{\tau^-} = \frac{Q^- T^+}{Q^+ T^-}.$$

Jelölje  $\gamma$  a periódusidőnek és az izotermikus szakaszok idejének az arányát. Ekkor a gép átlagos teljesítménye egy periódusban

$$\frac{Q_c^+ - Q_c^-}{t_2 - t_1} = \frac{Q^+ \tau^+ - Q^- \tau^-}{\gamma(\tau^+ + \tau^-)} = \frac{Q^+ Q^- (T^+ - T^-)}{\gamma(Q^- T^+ + Q^+ T^-)}.$$

A második egyenlőség származtatásánál figyelembe vettük a  $\tau^+/\tau^-$  fenti kifejezését.

Úgy akarjuk megválasztani a gép hőmérsékleteit az izotermikus szakaszokon, hogy az átlagos teljesítmény maximális legyen. Ehhez az kell, hogy az átlagos teljesítménynek a hőmérsékletek szerinti parciális deriváltjai nullák legyenek:

$$-\lambda^+(T^+ - T^-) + Q^+ - \frac{Q^+(T^+ - T^-)}{Q^- T^+ + Q^+ T^-} (Q^- \lambda^+ T^-) = 0,$$

$$\lambda^+(T^+ - T^-) - Q^- - \frac{Q^-(T^+ - T^-)}{Q^- T^+ + Q^+ T^-} (\lambda^- T^+ + Q^+) = 0.$$

Ezekből

$$T^- - T_a^- = \sqrt{\frac{\lambda^+ T^-}{\lambda^- T^+}} (T_a^+ - T^+),$$

amelyet behelyettesítve a fenti első egyenlőségbe, másodfokú egyenletet kapunk az  $1 - T_a^+/T^+$  mennyiségre, amelynek (szükségszerűen 1-nél kisebb) megoldása

$$1 - \frac{T_a^+}{T^+} = \frac{1 - \sqrt{T^-/T^+}}{1 + \sqrt{\lambda^+/\lambda^-}},$$

és ebből valamint az előző egyenlőségből

$$1 - \frac{T_a^-}{T^-} = \frac{\sqrt{T^+/T^-} - 1}{1 + \sqrt{\lambda^-/\lambda^+}}.$$

Ezek után könnyen kapjuk, hogy

$$\frac{T^-}{T^+} = \sqrt{\frac{T_a^-}{T_a^+}},$$

tehát a termikus hatásfok a maximális teljesítmény mellett:

$$\eta_c = 1 - \sqrt{\frac{T_a^-}{T_a^+}}.$$

Végül azt is megkapjuk, hogy maximális teljesítmény mellett

$$\frac{\tau^+}{\tau^-} = \sqrt{\frac{\lambda^-}{\lambda^+}},$$

és a

$$\xi := \frac{\sqrt{\lambda^- T_a^+} + \sqrt{\lambda^+ T_a^-}}{\sqrt{\lambda^+} + \sqrt{\lambda^-}}$$

jelöléssel a maximális teljesítményű hőmérsékletek:

$$T^+ = \xi \sqrt{T_a^+}, \quad T^- = \xi \sqrt{T_a^-}.$$

A fenti megfontolások alapján fejlődött ki az úgynevezett “véges idejű termodinamika”, amely termodinamikai folyamatok optimalizálásával foglalkozik, és a neve arra utal, hogy “valóságosabb” folyamatokat tekint azok helyett a korábban “végtelen lassúnak” felfogott tehát “végtelen ideig tartó” izotermikus folyamatok helyett, amelyekben a test és a környezet hőmérséklete megegyezik.

Érdeemes megjegyezni, hogy a fenti módszer csak erre a speciális alakú hőátadásra működik, továbbá hogy az izotermikus folyamatokat a környezet nyomásával vezérelhetjük.

### 13.14. Megjegyzések a második főtételről

A 13.9.2. 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 15.15-ben 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 13.12.2. pontbeli eredményünk alapján mindössze az entropikuságon (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 magasabb hőmérsékletéről áramlott hő 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**. Semmi sem utal 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?). Az a tapasztalati tény, hogy – legalábbis egyszerű esetekben – a gépnek hőt átadó közeg hőmérséklete nem lehet alacsonyabb mint a gépé, és a Carnot-féle körfolyamat mint klasszikus példa, eredményezte azt a hallgatólagos megállapodást, 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 tulajdonságból következik.

b. A Clausius-féle megfogalmazást a disszipációs tulajdonság tükrözi.

a. A Kelvin–Planck-féle megfogalmazás mindössze az entropikuságból (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.

### 13.15. Feladatok

1. Mutassuk meg, hogy a 13.3.-nak megfelelő kanonikus vezetési mátrix egyensúlyi értéke szimmetrikus, tehát a vezetési mátrix gyengén Onsager-féle.

2. Tárgyaljuk a kényszermentes, az izochór, az adiabatikus, az izoterm és az izobár folyamatokat az  $(e, v)$  változókkal.

3. Általában a folyamatokat leíró dinamikai egyenletek túl bonyolultak ahhoz, hogy analitikus formában elő tudjuk állítani a megoldásaikat. Most néhány olyan feladatot tűzünk ki, amelyekben a megoldás viszonylag egyszerűen megkapható.

(i) Tekintsük olyan testet, amelynek fajhője állandó,  $c$ ; tegyük fel továbbá, hogy a test és a környezet közötti hőátadásra  $q(v, T, T_0, P_0) = -\lambda(T - T_0)$  érvényes, ahol  $\lambda$  pozitív állandó. A test izochór folyamataira megkapjuk a klasszikus Newton-féle lehűlési (felmelegedési) egyenletet,

$$c\dot{T} = -\lambda(T - T_a),$$

amelynek megoldásai

$$T(t) = T_a + \exp\left(-\frac{\lambda}{c}(t - t_0)\right)(T(t_0) - T_a)$$

alakúak.

(ii) Tekintsük ideális gáz olyan izotermikus folyamatait, amelyekben adott  $\beta$  pozitív állandóval  $f(v, T, T_0, P_0) = \beta(\mathcal{P}(v, T) - P_0)$ . Ekkor

$$\dot{v} = \beta\left(\frac{kT_a}{v} - P_a\right),$$

amelynek megoldásaira az  $a := \beta P_a$ ,  $b := \frac{P_a}{kT_a}$  jelöléssel

$$b(v(t) - v(t_0)) + \log \frac{bv(t) - 1}{bv(t_0) - 1} = -ab(t - t_0).$$

(iii) Tekintsük állandó  $c$  fajhőjű ideális gáz olyan izobár folyamatait, amelyekben  $q(v, T, T_0, P_0) = -\lambda(T - T_0)$ , ahol  $\lambda$  pozitív állandó. Ekkor

$$(c + k)\dot{T} = -\lambda(T - T_a),$$

amelynek megoldásai ugyanolyanok, mint (i)-ben,  $c$  (amely az állandó térfogaton vett fajhő) helyett  $c + k$ -val (amely az állandó nyomáson vett fajhő).

4. Oldjuk meg a 3.(i) feladatot arra az esetre, amikor a környezet hőmérséklete változik az időben,  $T_a(t) = \beta(t - t_0)^r$ , ahol  $\beta \neq 0$  és  $r = 1, 2$ .

5. Tárgyaljuk az izochór, adiabatikus, izoterm és izobár folyamatokat rugalmas burokokban levő gázra!

6. Írjuk le a közel izobár folyamatok megvalósítását a 13.10.2. mintájára.

7. Vizsgáljuk meg a nem nulla állandó hőforrás esetét.

Noha formailag minden nehézség nélkül ekkor is tárgyalhatunk izoterm illetve izobár folyamatokat, az eddigieknél is kétségesebb, hogyan realizálhatjuk őket.

Az adiabatikus folyamatokat kivéve (a test hőszigetelve van, és benne hőforrás működik) létezik nyugalmi állapot, amely azonban stacionárius folyamat és nem egyensúly. Ennek stabilitásáról általában keveset tudunk mondani. Ha a 13.3. pontbeli kifejtésben  $\lambda_q = \text{const} > 0$ ,  $\beta_q = 0$  és  $\beta_f > 0$ , akkor a linearizációs módszerrel (és esetleg a hőtágulási tulajdonság felhasználásával) minden esetben bebizonyíthatjuk az aszimptotikus stabilitást a reguláris tartományban levő egyensúlyra. Kérjük az olvasót, végezze el a számításokat. Milyen feltételt kell kiróni, ha  $\lambda_q$  nem állandó?

8. Adjuk meg az izochór illetve az izobár folyamat vezérlését abban a speciális esetben, amikor  $q = -\lambda(T - T_a)$ , ahol  $\lambda$  (pozitív) állandó.

9. Tárgyaljuk az izobár folyamatok vezérlését.

10. Egy test két környezettel is lehet kapcsolatban (például egy ablaküveg a kinti és a benti 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).

Hőszigetelt test szempontjából közömbös, egy vagy két (természetesen azonos nyomású) környezettel van-e kapcsolatban; ha a test nincs hőszigetelve, akkor tárgyalhatjuk a kényszer nélküli esetet, az izochór, valamint az izobár folyamatokat.

Legyen a környezetek közös nyomása  $P_a$ , a hőmérsékletük pedig  $T_a$  illetve  $T_b$ , és tegyük fel, hogy a test és a környezetek közötti hőátadás arányos a hőmérsékletkülönbséggel, vagyis az össz-hőátadás a

$$-\lambda_a(T - T_a) - \lambda_b(T - T_b),$$

ahol  $\lambda_a$  és  $\lambda_b$  pozitív állandók.

A  $(v, T)$  változókat használva  $(v_o, T_o)$  akkor és csak akkor nyugalmi állapot azaz stacionárius folyamat, ha

$$\mathcal{P}(v_o, T_o) = P_a \quad \text{és} \quad T_o = \frac{\lambda_a T_a + \lambda_b T_b}{\lambda_a + \lambda_b}.$$

Bizonyítsuk be – bizonyos (ismert) további feltételek mellett – a reguláris tartományban levő stacionárius folyamat aszimptotikus stabilitását a linearizáció módszerével a fent említett mindhárom esetben. Az izochór folyamatokat írjuk is le konkrét formulával.

## 14. Két test adott környezetben

### 14.1. Bevezető megjegyzések

Adott környezetből és két testből álló rendszer olyan folyamatait vizsgáljuk, amelyekben nincs anyagforrás, valamint a testek között, a testek és a környezet között sincs tömegcsere (az átvándorlások nullák), tehát a testek tömege (részecskeszáma) állandó. A tárgyalás menete és az eredmények viszonylag könnyen általánosíthatók több testre is.

Ellentétben az előző fejezettel, noha a részecskeszámok állandók, a két test különböző részecskeszáma miatt most már a teljes energiát és a teljes térfogatot célszerű használni az állapotjellemezésre. Viszont a részecskeszámok állandósága miatt eltekinthetünk attól, hogy a konstitúciós függvényekben és a dinamikai mennyiségekben expliciten feltüntessük a részecskeszámoktól való függést. A teljes mennyiségek jelölésére a szokásos nagybetűket használva tehát például azt írjuk, hogy  $\mathcal{P}(V, T)$  vagy  $\mathbf{T}(E, V)$ . Továbbá az egyszerűség kedvéért, egy kicsi de félre nem érhető pontatlansággal, a (reguláris) konstitúciós tartományokra való hivatkozásoknál is a teljes mennyiségeket használjuk; például  $(V, T) \in D$  illetve  $(E, V) \in D$  azt helyettesíti, hogy  $(V/N, T) \in D$  illetve  $(E/N, V/N) \in D$ .

### 14.2. Általános formulák

#### 14.2.1. A leírás általános kerete

A következőkben minden rendszer leírása így alakul (az egyensúlyi tulajdonságnál a  $\bullet$  és a  $\bullet\bullet$  jelek értelmével kapcsolatban a 13.2.1. pont megjegyzésére utalunk).

1. adott a  $(D_1, \mathbf{T}_1, \mathbf{P}_1, \boldsymbol{\mu}_1, R_1)$  és a  $(D_2, \mathbf{T}_2, \mathbf{P}_2, \boldsymbol{\mu}_2, R_2)$  anyagú, állandó  $N_1$  illetve  $N_2$  részecskeszámú test, valamint a  $(D_0, \mathbf{T}_0, \mathbf{P}_0, \boldsymbol{\mu}_0, R_0)$  anyagú környezet;

2. adottak a

- $D_1 \times D_2$  halmazon értelmezett  $\mathbf{Q}_{12}, \mathbf{F}_{12}, \boldsymbol{\pi}_{12}$ ,
- $D_2 \times D_1$  halmazon értelmezett  $\mathbf{Q}_{21}, \mathbf{F}_{21}, \boldsymbol{\pi}_{21}$ ,
- $D_1 \times D_0$  halmazon értelmezett  $\mathbf{Q}_{10}, \mathbf{F}_{10}, \boldsymbol{\pi}_{10}$ ,
- $D_2 \times D_0$  halmazon értelmezett  $\mathbf{Q}_{20}, \mathbf{F}_{20}, \boldsymbol{\pi}_{20}$

hőátadások, rugódzások és veszteségi tényezők, amelyek folytonosak és az értelmezési tartományuk belsején folytonosan differenciálhatók, úgy, hogy  $\boldsymbol{\pi}_{12} = 0$  ha  $\mathbf{Q}_{12} \neq 0$  stb.

Ezek a dinamikai mennyiségek, a további

$$\mathbf{W}_{12} := -(\mathbf{P}_1 + \boldsymbol{\pi}_{12})\mathbf{F}_{12}$$

stb. értelmezéssel valamint a

$$Q_{12} := \mathbf{Q}_{12}(E_1, V_1, E_2, V_2), \quad T_1 := \mathbf{T}_1(E_1, V_1)$$

stb. jelöléssel teljesítik

- a kölcsönösségi tulajdonságot:

$$Q_{12} + W_{12} = -(Q_{21} + W_{21}), \quad F_{12} = -F_{21}$$

- az egyensúlyi tulajdonságot:  $i = 1, 2$  és  $k = 0, 1, 2$  esetén

- 0)  $\pi_{ik} = 0$ , ha  $P_i = P_k$ ,
- 1)(a) ha  $\mathbf{F}_{ik} = 0$ ,  $\mathbf{Q}_{ik} \neq 0$ , akkor  $Q_{ik} = 0$  akkor és csak akkor, ha  $T_i = T_k$ ,
- 1)(b) ha  $\mathbf{Q}_{ik} = 0$ ,  $\mathbf{F}_{ik} \neq 0$ , akkor  $F_{ik} = 0$  akkor és csak akkor, ha  $P_i = P_k$ ,
- 1)(c) ha  $\mathbf{F}_{ik} \neq 0$ ,  $\mathbf{Q}_{ik} \neq 0$ , akkor
- ha  $F_{ik} = 0$ , akkor  $P_i = P_k$ ,
  - ha  $Q_{ik} = 0$  és  $P_i = P_k$ , akkor  $T_i = T_k$ ,
  - ha  $T_i = T_k$  és  $P_i = P_k$ , akkor  $Q_{ik} = 0$  és  $F_{ik} = 0$ ,
- a disszipációs tulajdonságot

$$\begin{aligned} -\frac{Q_{12}}{T_1}(T_1 - T_2) - \frac{W_{12}}{P_1}(P_1 - P_2) &\geq 0, \\ -\frac{Q_{21}}{T_2}(T_2 - T_1) - \frac{W_{21}}{P_2}(P_2 - P_1) &\geq 0, \\ -\frac{Q_{10}}{T_1}(T_1 - T_0) - \frac{W_{10}}{P_1}(P_1 - P_0) &\geq 0, \\ -\frac{Q_{20}}{T_2}(T_2 - T_0) - \frac{W_{20}}{P_2}(P_2 - P_0) &\geq 0, \end{aligned}$$

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  $W_{12}=0$ ); ezek az egyenlőtlenségek ideális munkavégzések ( $\boldsymbol{\pi}_{12} = 0$ ,  $\boldsymbol{\pi}_{10} = 0$ ,  $\boldsymbol{\pi}_{20} = 0$ ) esetén átírhatók

$$\begin{aligned} (Q_{12} - P_1 F_{12}) \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + F_{12} \left( \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) &\geq 0, \\ (Q_{21} - P_2 F_{21}) \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + F_{21} \left( \frac{P_2}{T_2} - \frac{P_1}{T_1} \right) &\geq 0, \\ (Q_{10} - P_1 F_{10}) \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0} \right) + F_{10} \left( \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_0}{T_0} \right) &\geq 0, \\ (Q_{20} - P_2 F_{20}) \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_0} \right) + F_{20} \left( \frac{P_2}{T_2} - \frac{P_0}{T_0} \right) &\geq 0 \end{aligned}$$

alakba (vegyük észre, hogy itt a második egyenlőtlenség megegyezik az elsővel a kölcsönösségi tulajdonság alapján);

3. adott a környezet időintervallumon értelmezett  $t \mapsto (E_a(t), V_a(t)) \in D_0$  folyamata (amely folytonos függvény);

4. adottak a  $t \mapsto Q_{1,s}(t)$  és  $t \mapsto Q_{2,s}(t)$  hőforrások (amelyek folytonos függvények);

5. a testek  $t \mapsto (E_1(t), V_1(t), E_2(t), V_2(t))$  – állandó  $N_1$  illetve  $N_2$  részecskeszámú – folyamatát az

$$\begin{aligned} \dot{E}_1 &= Q_{1,s} + Q_{1a} + Q_{12} + W_{1a} + W_{12}, \\ \dot{V}_1 &= F_{1a} + F_{12}, \\ \dot{E}_2 &= Q_{2,s} + Q_{2a} + Q_{21} + W_{2a} + W_{21}, \\ \dot{V}_2 &= F_{2a} + F_{21} \end{aligned}$$

dinamikai egyenlet írja le, ahol  $Q_{1a} := \mathbf{Q}_{10}(E_1, V_1, E_a, V_a)$  stb.



### 14.2.2. A környezet jellemzése a hőmérséklettel és nyomással

A testek és a környezet között tömegcsere nincs, így a környezet anyaga lényegtelen. A gyakorlatban a környezetet a hőmérsékletével és a nyomásával tudjuk kézzelfoghatóan jellemezni, ezért a továbbiakban az  $(E_0, V_0)$  változók helyett a  $(T_0, P_0)$  változókat írjuk (de a dinamikai mennyiségek jelölésére ugyanazt a betűt használjuk, tehát például  $\mathbf{Q}_{10}(E, V, T_0, P_0)$  fog szerepelni), és a környezet adott folyamatát is  $t \mapsto (T_a(t), P_a(t))$  formában tekintjük.

Tehát itt is, mint egy testnél,  $T_0$  és  $P_0$  a környezet lehetséges hőmérsékleteit és nyomásait jelenti, míg  $T_a$  és  $P_a$  a környezetnek az adott (a lehetőségeken belül megvalósult) folyamatát.

### 14.2.3. Egyensúly

A következőkben (a feladatoktól eltekintve) a hőforrásokat mindig nullának, a környezetet állandónak vesszük, azaz

$$Q_{1,s} = Q_{2,s} = 0, \quad T_a = \text{const}, \quad P_a = \text{const}.$$

Ez esetben  $(E_{1o}, V_{1o}, E_{2o}, V_{2o}) \in D_1 \times D_2$  akkor és csak akkor egyensúly, ha

$$\mathbf{Q}_{12}(E_{1o}, V_{1o}, E_{2o}, V_{2o}) = 0, \quad \mathbf{F}_{12}(E_{1o}, V_{1o}, E_{2o}, V_{2o}) = 0,$$

$$\mathbf{Q}_{21}(E_{2o}, V_{2o}, E_{1o}, V_{1o}) = 0, \quad \mathbf{F}_{21}(E_{2o}, V_{2o}, E_{1o}, V_{1o}) = 0,$$

$$\mathbf{Q}_{10}(E_{1o}, V_{1o}, T_a, P_a) = 0, \quad \mathbf{F}_{10}(E_{1o}, V_{1o}, T_a, P_a) = 0,$$

$$\mathbf{Q}_{20}(E_{2o}, V_{2o}, T_a, P_a) = 0, \quad \mathbf{F}_{20}(E_{2o}, V_{2o}, T_a, P_a) = 0.$$

Értelemszerűen hasonló egyenlőségeket tudunk felírni arra, hogy – a hőmérsékletet használva állapotjellemzésre a belső energia helyett – a megfelelő  $(V_{1o}, T_{1o}, V_{2o}, T_{2o})$  egyensúly legyen.

### 14.2.4. Entropikus testek

Vizsgálatainkban fontos szerepet kap entropikus testek esetén a szokásos “szimbolikus” alakba írt

$$L := S_1 + S_2 - \frac{E_1 + E_2 + P_a(V_1 + V_2)}{T_a} \quad (*)$$

függvény, amely egy additív állandótól eltekintve a testek és a környezet **össz-entrópiája** a környezet adott folyamatában. Ugyanis a környezet entrópiája a szokásos jelölésekkel

$$S_0 = \frac{E_0 + P_0 V_0 - \mu_0 N_0}{T_0}.$$

A test és a környezet együtt “zárt” rendszert alkotnak, azaz összenergiájuk és össztérfogatuk állandó, vagyis

$$E_1 + E_2 + E_0 =: E_s = \text{const}, \quad V_1 + V_2 + V_0 =: V_s = \text{const},$$

így

$$S_0 = -\frac{E_1 + E_2 + P_0(V_1 + V_2)}{T_0} + \frac{E_s + P_0V_s - \mu_0N_0}{T_0}.$$

Ide behelyettesítve a környezet adott folyamatára a  $T_0 = T_a$ ,  $P_0 = P_a$ ,  $\mu_0 = \mu_a$  és  $N_0 = N_a$  állandó értékeket, megkapjuk, hogy a testek és a környezet entrópiájának összege,  $S_1 + S_2 + S_0$  a környezet állandó folyamatában a (\*) függvény plusz egy konstans.

A (\*) "szimbolikus" függvényt konkrétan az  $(E_1, V_1, E_2, V_2)$  változóiban is, a  $(V_1, T_1, V_2, T_2)$  változóiban is használjuk, az

$$\begin{aligned} (E_1, V_1, E_2, V_2) &\mapsto \mathbf{L}(E_1, V_1, E_2, V_2) := \\ &:= \mathbf{S}_1(E_1, V_1) + \mathbf{S}_2(E_2, V_2) - \frac{E_1 + E_2 + P_a(V_1 + V_2)}{T_a}, \end{aligned}$$

illetve a

$$\begin{aligned} (V_1, T_1, V_2, T_2) &\mapsto \mathcal{L}(V_1, T_1, V_2, T_2) := \\ &:= \mathcal{S}_1(V_1, T_1) + \mathcal{S}_2(V_2, T_2) - \frac{\mathcal{E}(V_1, T_1) + \mathcal{E}(V_2, T_2) + P_a(V_1 + V_2)}{T_a} \end{aligned}$$

formában.

Ezek a függvények folytonosan differenciálhatók az  $\mathbf{R}$  illetve  $R$  reguláris tartományokon, és ott, ha a testek entropikusak,

$$\frac{\partial \mathbf{L}}{\partial E_i} = \frac{1}{\mathbf{T}_i} - \frac{1}{T_a}, \quad \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial V_i} = \frac{\mathbf{P}_i}{\mathbf{T}_i} - \frac{P_a}{T_a},$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial V_i} = \left( \frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_a} \right) \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial V_i} + \frac{P_i}{T_i} - \frac{P_a}{T_a}, \quad \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial T_i} = \left( \frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_a} \right) \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial T_i}.$$

$$(i = 1, 2)$$

### 14.3. Kényszermentes rendszer

#### 14.3.1. A dinamikai mennyiségek tulajdonságai

Álljanak a testek egymással és a környezettel mechanikai és termikus kapcsolatban is, tehát a hőátadásokra és a rugódzásokra az általános kikötéseken túl semmi megszorítás nincs (ezért a veszteségi tényezők nullák), a rájuk vonatkozó egyensúlyi és disszipációs tulajdonság a 14.2.1. pontjában foglaltakkal egyezik meg.

Ezekből következik, hogy a disszipációs tulajdonságban  $i = 1, 2$  és  $k = 1, 2, 0$  esetén akkor és csak akkor áll fenn egyenlőség, ha  $T_i = T_k$  és  $P_i = P_k$ .

#### 14.3.2. Az egyensúly egyértelmősége

A dinamikai mennyiségek egyensúlyi tulajdonsága és 14.2.3. alapján  $(E_{1o}, V_{1o}, E_{2o}, V_{2o})$  akkor és csak akkor egyensúly, ha

$$\mathbf{T}_1(E_{1o}, V_{1o}) = \mathbf{T}_2(E_{2o}, V_{2o}) = T_a, \quad \mathbf{P}_1(E_{1o}, V_{1o}) = \mathbf{P}_2(E_{2o}, V_{2o}) = P_a.$$

Világos, hogy csak akkor lehetséges egyensúly, ha  $(T_a, P_a)$  benne van  $(\mathbf{T}_1, \mathbf{P}_1)$  és  $(\mathbf{T}_2, \mathbf{P}_2)$  értékkészletében. A hőmérséklet-nyomás függvény injektív a fázison, ezért igaz a következő:

**Állítás** Az 1-es test minden  $Z_1$  fázisa és a 2-es test minden  $Z_2$  fázisa esetén  $Z_1 \times Z_2$ -ben az egyensúly (ha létezik) egyértelmű.

### 14.3.3. Az egyensúly stabilitása

**Állítás** Ha a testek entropikusak, akkor  $R_1 \times R_2$ -ben minden egyensúly aszimptotikusan stabil.

**Bizonyítás** Legyen  $(E_{1o}, V_{1o}, E_{2o}, V_{2o}) \in R_1 \times R_2$  egyensúly. A 14.2.4. pontbeli  $\mathbf{L}$  függvény első deriváltja nulla az egyensúlyban. Második deriváltja pedig

$$D^2\mathbf{L}(E_1, V_1, E_2, V_2) = \begin{pmatrix} D^2\mathbf{S}_1(E_1, V_1) & 0 \\ 0 & D^2\mathbf{S}_2(E_2, V_2) \end{pmatrix},$$

amely negatív definit. Következésképpen  $\mathbf{L}$ -nek szigorú lokális maximuma van  $(E_{1o}, V_{1o}, E_{2o}, V_{2o})$ -ban.

$\dot{\mathbf{L}}$ -ot,  $\mathbf{L}$ -nek a dinamikai egyenlet szerinti deriváltját a szokásos egyszerűsítő jelölésekkel

$$\begin{aligned} & \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_a} \right) (Q_{12} + Q_{10} - P_1(F_{12} + F_{10})) + \left( \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_a}{T_a} \right) (F_{12} + F_{10}) + \\ & \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_a} \right) (Q_{21} + Q_{20} - P_2(F_{21} + F_{20})) + \left( \frac{P_2}{T_2} - \frac{P_a}{T_a} \right) (F_{21} + F_{20}) \end{aligned}$$

formában foglalhatjuk össze. Ezt átrendezve azt kapjuk, hogy

$$\begin{aligned} & \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_a} \right) (Q_{10} - P_1 F_{10}) + \left( \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_a}{T_a} \right) F_{10} + \\ & \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_a} \right) (Q_{20} - P_2 F_{20}) + \left( \frac{P_2}{T_2} - \frac{P_a}{T_a} \right) F_{20} + \\ & \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) (Q_{12} - P_1 F_{12}) + \left( \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) F_{12}, \end{aligned}$$

ahol felhasználtuk, hogy a kölcsönösségi tulajdonság miatt  $Q_{21} - P_2 F_{21} = -(Q_{12} - P_1 F_{12})$  és  $F_{21} = -F_{12}$ .

A fenti kifejezés, értelemszerűen az  $(E_1, V_1, E_2, V_2)$  függvényeként, az egyensúly lokális egyértelműsége és a disszipációs tulajdonság következtében csak az egyensúlyban vesz fel nulla értéket, a környezetében mindenütt pozitív; tehát  $\dot{\mathbf{L}}$ -nek szigorú lokális minimuma van  $(E_{1o}, V_{1o}, E_{2o}, V_{2o})$ -ban.

Mindezeket együttvéve  $\mathbf{L}$  Ljapunov-függvény az egyensúly aszimptotikus stabilitására.

## 14.4. Rögzített együttes térfogat

### 14.4.1. A dinamikai mennyiségek tulajdonságai

Olyan rendszert vizsgálunk, amelyben a testek a környezettel csak termikus kapcsolatban állnak, egymással mind mechanikai, mind termikus kapcsolatban.

Példaként gondoljunk egy merev hengerre, amelyet dugattyú oszt két részre, és a részeket gázok töltik ki.

Ekkor tehát

$$\mathbf{F}_{10} = \mathbf{F}_{20} = 0.$$

Mint hogy a hőátadások nem nullák, a munkavégzést ideálisnak vesszük.

A dinamikai mennyiségek egyensúlyi tulajdonsága a 14.2.1. szerinti jelölésekkel így hangzik:

- ha  $F_{12} = 0$ , akkor  $P_1 = P_2$ ,
- ha  $Q_{12} = 0$  vagy  $Q_{21} = 0$ , és  $P_1 = P_2$ , akkor  $T_1 = T_2$ ,
- ha  $T_1 = T_2$  és  $P_1 = P_2$ , akkor  $Q_{12} = 0$ ,  $Q_{21} = 0$  és  $F_{12} = 0$ ,
- $Q_{10} = 0$  akkor és csak akkor, ha  $T_1 = T_0$ , továbbá  $Q_{20} = 0$  akkor és csak akkor, ha  $T_2 = T_0$ .

A disszipációs tulajdonság: a 14.2.1. pontban leírt egyenlőtlenségekben  $W_{10} = W_{20} = 0$  és  $F_{10} = F_{20} = 0$  veendő.

#### 14.4.2. Az egyensúly egyértelmősége

A 14.2.1. szerinti jelölésekkel felírt

$$\begin{aligned} \dot{E}_1 &= Q_{10} + Q_{12} - P_1 F_{12}, & \dot{E}_2 &= Q_{20} + Q_{21} - P_2 F_{21}, \\ \dot{V}_1 &= F_{12}, & \dot{V}_2 &= F_{21} \end{aligned}$$

dinamikai egyenletből az  $F_{21} = -F_{12}$  kölcsönösségi tulajdonság miatt

$$\dot{V}_1 + \dot{V}_2 = 0$$

következik: a testek együttes térfogata állandó. Minden  $V_s \in (m^3)^+$  esetén

$$U(V_s) := \{(E_1, V_1, E_2, V_2) \mid V_1 + V_2 = V_s\}$$

a dinamikai egyenlet invariáns halmaza.

$(E_{10}, V_{10}, E_{20}, V_s - V_{10})$  akkor és csak akkor egyensúly, ha

$$\mathbf{T}_1(E_{10}, V_{10}) = \mathbf{T}_2(E_{20}, V_s - V_{10}) = T_a, \quad \mathbf{P}_1(E_{10}, V_{10}) = \mathbf{P}_2(E_{20}, V_s - V_{10}).$$

**Állítás** Minden  $Z_1$  és  $Z_2$  fázis esetén az egyensúly  $U(V_s) \cap (Z_1 \times Z_2)$ -ben (ha létezik) egyértelmű.

**Bizonyítás** Az egyensúlyi térfogatot a

$$\mathcal{P}_1(V_{10}, T_a) = \mathcal{P}_2(V_s - V_{10}, T_a)$$

összefüggés jellemzi. A

$$V_1 \mapsto \mathcal{P}_1(V_1, T_a) \quad ((V_1, T_a) \in Z_1)$$

függvény szigorúan monoton csökken, a

$$V_1 \mapsto \mathcal{P}_2(V_s - V_1, T_a) \quad ((V_s - V_1, T_a) \in Z_2)$$

pedig szigorúan monoton nő, ezért egyenlő értéket legfeljebb egy helyen vehetnek föl, azaz  $V_{10}$  egyértelműen meg van határozva. A hőmérséklet a belső energiának szigorúan monoton növekvő függvénye, ezért az adott  $V_{10}$  mellett  $\mathbf{T}_1(E_{10}, V_{10}) = T_a$  és  $\mathbf{T}_2(E_{20}, V_s - V_{10}) = T_a$  egyértelműen meghatározza az egyensúlyi energiaértékeket.

**14.4.3. Az egyensúly stabilitása**

**Állítás** Ha a testek entropikusak, akkor tetszőleges  $V_s$  esetén az

$$(E_{1o}, V_{1o}, E_{2o}, V_s - V_{1o}) \in \mathbb{R}_1 \times \mathbb{R}_2$$

egyensúly aszimptotikusan stabil az  $U(V_s)$  feltétel mellett.

**Bizonyítás** Ha  $U(V_s)$ -t  $(E_1, V_1, E_2)$ -vel paramétrezzük, akkor a redukált dinamikai egyenlet

$$\begin{aligned} \dot{E}_1 &= Q_{10} + Q_{12} - P_1 F_{12}, & \dot{E}_2 &= Q_{20} + Q_{21} + P_2 F_{12}, \\ \dot{V}_1 &= F_{12}, \end{aligned}$$

alakú lesz, amelyben értelemszerűen  $V_2$  helyett mindenütt  $V_s - V_1$  irandó, azaz

$$Q_{12} = \mathbf{Q}_{12}(E_1, V_1, E_2, V_s - V_1), \quad \text{stb.}$$

Az

$$\begin{aligned} (E_1, V_1, E_2) &\mapsto \Lambda(E_1, V_1, E_2) := \mathbf{L}(E_1, V_1, E_2, V_s - V_1) = \\ &= \mathbf{S}_1(E_1, V_1) + \mathbf{S}_2(E_2, V_s - V_1) - \frac{E_1 + E_2}{T_a} + \text{const} \end{aligned}$$

függvény folytonosan differenciálható az egyensúly egy környezetében, és

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Lambda(E_1, V_1, E_2)}{\partial E_1} &= \frac{1}{\mathbf{T}_1(E_1, V_1)} - \frac{1}{T_a}, & \frac{\partial \Lambda(E_1, V_1, E_2)}{\partial E_2} &= \frac{1}{\mathbf{T}_2(E_2, V_s - V_1)} - \frac{1}{T_a}, \\ \frac{\partial \Lambda(E_1, V_1, E_2)}{\partial V_1} &= \frac{\mathbf{P}_1(E_1, V_1)}{\mathbf{T}_1(E_1, V_1)} - \frac{\mathbf{P}_2(E_2, V_s - V_1)}{\mathbf{T}_2(E_2, V_s - V_1)}. \end{aligned}$$

Látható, hogy  $\Lambda$  első deriváltja az egyensúlyban és csak ott veszi fel a nulla értéket.

Második deriváltjára egyszerű számolással azt kapjuk, hogy

$$\mathbf{D}^2 \Lambda(E_1, V_1, E_2) = \begin{pmatrix} \mathbf{D}^2 \mathbf{S}_1(E_1, V_1) & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & C^* \mathbf{D}^2 \mathbf{S}_2(E_2, V_s - V_1) C \end{pmatrix},$$

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  $\mathbf{L}$ -nek szigorú maximuma van az egyensúlyban.

$\dot{\Lambda}$ -ot,  $\Lambda$ -nak a redukált dinamikai egyenlet szerinti deriváltját a szokásos egyszerűsítő jelölésekkel

$$\left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_a} \right) (Q_{10} + Q_{12} - P_1 F_{12}) + \left( \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) F_{12} + \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_a} \right) (Q_{20} + Q_{21} + P_2 F_{12})$$

formában foglalhatjuk össze. Ezt átrendezve azt kapjuk, hogy

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_a}\right) Q_{10} + \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_a}\right) Q_{20} + \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) (Q_{12} - P_1 F_{12}) + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2}\right) F_{12},$$

ahol felhasználtuk, hogy a kölcsönösségi tulajdonság miatt  $Q_{21} + P_2 F_{21} = -(Q_{12} - P_1 F_{12})$ .

A fenti kifejezés, értelemszerűen az  $(E_1, V_1, E_2)$  függvényeként, az egyensúly lokális egyértelműsége és a disszipációs tulajdonság 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. Ez azt jelenti, hogy az  $U(V_s)$  feltétel mellett az  $(E_{10}, V_{10}, E_{20}, V_s - V_{10})$  egyensúly aszimptotikusan stabil.

## 14.5. Rögzített együttes térfogat és együttes hőszigetelés

### 14.5.1. A dinamikai mennyiségek tulajdonságai

Olyan rendszert vizsgálunk, amelyben a testek a környezettel semmilyen kapcsolatban nem állnak, egymással pedig mind mechanikai, mind termikus kapcsolatban. Példaként gondoljunk a dugattyúval kettéosztott merev hengerre, amelynek most a falai hőszigetelők.

Ekkor tehát a környezet teljesen érdektelen,

$$\mathbf{F}_{10} = \mathbf{F}_{20} = 0, \quad \mathbf{Q}_{10} = \mathbf{Q}_{20} = 0.$$

Mínt hogy a testek közötti hőátadások nem nullák, a munkavégzést ideálisnak vesszük.

A dinamikai mennyiségek egyensúlyi tulajdonsága így hangzik:

- ha  $F_{12} = 0$ , akkor  $P_1 = P_2$ ,
- ha  $Q_{12} = 0$  vagy  $Q_{21} = 0$ , és  $P_1 = P_2$ , akkor  $T_1 = T_2$ ,
- ha  $T_1 = T_2$  és  $P_1 = P_2$ , akkor  $Q_{12} = 0$ ,  $Q_{21} = 0$  és  $F_{12} = 0$ .

A disszipációs tulajdonság: a 14.2.1. formuláiban az összes 10 és 20 indexű dinamikai mennyiség nulla.

### 14.5.2. Az egyensúly egyértelműsége

A szokásos jelölésekkel felírt

$$\begin{aligned} \dot{E}_1 &= Q_{12} - P_1 F_{12}, & \dot{E}_2 &= Q_{21} - P_2 F_{21}, \\ \dot{V}_1 &= F_{12}, & \dot{V}_2 &= F_{21} \end{aligned}$$

dinamikai egyenletből a  $Q_{21} - P_2 F_{21} = -(Q_{12} - P_1 F_{12})$  és  $F_{21} = -F_{12}$  kölcsönösségi tulajdonság miatt

$$\dot{E}_1 + \dot{E}_2 = 0 \quad \text{és} \quad \dot{V}_1 + \dot{V}_2 = 0$$

következik: a testek összenergiája és össztérfogata állandó. Minden  $E_s \in (J)^+$ ,  $V_s \in (m^3)^+$  esetén

$$U(E_s, V_s) := \{(E_1, V_1, E_2, V_2) \mid E_1 + E_2 = E_s, V_1 + V_2 = V_s\}$$

a dinamikai egyenlet invariáns halmaza.

$(E_{1o}, V_{1o}, E_s - E_{1o}, V_s - V_{1o})$  akkor és csak akkor egyensúly  $U(E_s, V_s)$ -ban, ha

$$\mathbf{T}_1(E_{1o}, V_{1o}) = \mathbf{T}_2(E_s - E_{1o}, V_s - V_{1o}) \quad \mathbf{P}_1(E_{1o}, V_{1o}) = \mathbf{P}_2(E_s - E_{1o}, V_s - V_{1o}).$$

Az egyensúly egyértelműségéről nem tudunk többet mondani, csak azt, amit a következő állítás magában foglal.

### 14.5.3. Az egyensúly stabilitása

**Állítás** Ha a két test entropikus, akkor tetszőleges  $(E_s, V_s)$  esetén az

$$(E_{1o}, V_{1o}, E_s - E_{1o}, V_s - V_{1o}) \in \mathbb{R}_1 \times \mathbb{R}_2$$

egyensúly (ha létezik) aszimptotikusan stabil az  $U(E_s, V_s)$  feltétel mellett (és ezért az egyensúly lokálisan egyértelmű  $U(E_s, V_s)$ -ben).

**Bizonyítás** Ha  $U(E_s, V_s)$ -t  $(E_1, V_1)$ -gyel paraméterezzük, akkor a redukált dinamikai egyenlet

$$\begin{aligned} \dot{E}_1 &= Q_{12} - P_1 F_{12}, \\ \dot{V}_1 &= F_{12} \end{aligned}$$

alakú lesz, amelyben értelemszerűen  $E_2$  és  $V_2$  helyett mindenütt  $E_s - E_1$  illetve  $V_s - V_1$  írandó, azaz

$$Q_{12} = \mathbf{Q}_{12}(E_1, V_1, E_s - E_1, V_s - V_1), \quad \text{stb.}$$

Az

$$\begin{aligned} (E_1, V_1) \mapsto \Lambda(E_1, V_1) &:= \mathbf{L}(E_1, V_1, E_s - E_1, V_s - V_1) = \\ &= \mathbf{S}_1(E_1, V_1) + \mathbf{S}_2(E_s - E_1, V_s - V_1) + \text{const} \end{aligned}$$

függvény folytonosan differenciálható az egyensúly egy környezetében, és első deriváltja

$$D\mathbf{S}_1(E_1, V_1) - D\mathbf{S}_2(E_s - E_1, V_s - V_1) =$$

$$\left( \frac{1}{\mathbf{T}_1(E_1, V_1)} - \frac{1}{\mathbf{T}_1(E_s - E_1, V_s - V_1)}, \frac{\mathbf{P}_1(E_1, V_1)}{\mathbf{T}_1(E_1, V_1)} - \frac{\mathbf{P}_1(E_s - E_1, V_s - V_1)}{\mathbf{T}_1(E_s - E_1, V_s - V_1)} \right)$$

az egyensúlyban és csak ott veszi fel a nulla értéket.

Második deriváltja pedig

$$D^2\mathbf{S}_1(E_1, V_1) + D^2\mathbf{S}_2(E_s - E_1, V_s - V_1),$$

két negatív definit mátrix összegeként negatív definit; következésképpen  $\Lambda$ -nak szigorú maximuma van  $(E_{1o}, V_{1o})$ -ban. A mondottak maguk után vonják azt is, hogy az egyensúly  $U(E_s, V_s)$ -ban lokálisan egyértelmű.

$\Lambda$ -ot,  $\Lambda$ -nak a redukált dinamikai egyenlet szerinti deriváltját a szokás szerinti egyszerűsítő jelölésekkel

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)(Q_{12} - P_1 F_{12}) + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2}\right)F_{12}$$

formában foglalhatjuk össze. Ez, értelemszerűen az  $(E_1, V_1)$  függvényeként, az egyensúly lokális egyértelműsége és a disszipációs tulajdonság következtében csak az egyensúlyban vesz fel nulla értéket, a környezetében mindenütt pozitív; más szóval  $\Lambda$ -nak szigorú minimuma van  $(E_{1o}, V_{1o})$ -ban.

Ez azt jelenti, hogy az  $(E_{1o}, V_{1o}, E_s - E_{1o}, V_s - V_{1o})$  egyensúly aszimptotikusan stabil az  $U(E_s, V_s)$  feltétel mellett.

## 14.6. Rögzített együttes térfogat és egyedi hőszigetelések

### 14.6.1. A dinamikai mennyiségek tulajdonságai

Olyan rendszert vizsgálunk, amelyben a testek csak egymással és csak mechanikai kapcsolatban vannak. Példaként gondoljunk a dugattyúval kettéosztott merev falú hengerre, és most a henger falai is, a dugattyú is hőszigetelők.

Ekkor tehát

$$\mathbf{F}_{10} = \mathbf{F}_{20} = 0, \quad \mathbf{Q}_{10} = \mathbf{Q}_{20} = \mathbf{Q}_{12} = \mathbf{Q}_{21} = 0.$$

A testek közötti hőátadások nullák, az ideális munkavégzés ellentmondásra vezetne. Ugyanis a kölcsönösségi tulajdonság szerint  $F_{12} = -F_{21}$  és

$$(P_1 + \pi_{12})F_{12} = -(P_2 + \pi_{21})F_{21},$$

ami nem állhat fenn nulla veszteségi tényezők mellett.

A dinamikai mennyiségek egyensúlyi tulajdonsága így hangzik:

- $F_{12} = 0$  akkor és csak akkor, ha  $P_1 = P_2$ .

A disszipációs tulajdonság:

$$\frac{W_{12}}{P_1}(P_1 - P_2) \geq 0.$$

### 14.6.2. Az egyensúly egyértelműsége

A 14.2.1. szerinti egyszerűsítő jelölésekkel felírt

$$\begin{aligned} \dot{E}_1 &= -(P_1 + \pi_{12})F_{12}, & \dot{E}_2 &= -P_2(+\pi_{21})F_{21}, \\ \dot{V}_1 &= F_{12}, & \dot{V}_2 &= F_{21} \end{aligned}$$

dinamikai egyenletből a dinamikai mennyiségek kölcsönösségi tulajdonsága miatt

$$\dot{E}_1 + \dot{E}_2 = 0 \quad \text{és} \quad \dot{V}_1 + \dot{V}_2 = 0$$

következik, továbbá még az

$$\dot{E}_1 = -(P_1 + \pi_{12})\dot{V}_1 \quad (*)$$

összefüggés is fennáll (a 2-es indexre hasonlóan, de az már következik a fentiekből).



A folyamatokban a testek összenergiája és ösztérfogata állandó, és még (\*) is teljesül. Ez utóbbi maga után vonja, hogy a belső energia megadható a térfogat függvényében a

$$\frac{dE_1}{dV_1} = -\mathbf{P}_1(E_1, V_1) - \pi_{12}(E_1, V_1, E_s - E_1, V_s - V_1) \quad (**)$$

közönséges differenciálegyenlet megoldásaként. Jelölje  $C(E_s, V_s)$  a differenciálegyenletnek az  $E_s \in (J)^+$  és  $V_s \in (m^3)^+$  kezdeti feltételnek eleget tevő integrálgörbéjét. Ekkor

$$\begin{aligned} U(E_s, V_s, C(E_s, V_s)) &:= \\ &:= \{(E_1, V_1, E_2, V_2) \mid E_1 + E_2 = E_s, V_1 + V_2 = V_s, (E_1, V_1) \in C(E_s, V_s)\} \end{aligned}$$

a dinamikai egyenlet invariáns részhalmaza.

$(E_{1o}, V_{1o}, E_{2o}, V_{2o})$  akkor és csak akkor egyensúly  $U(E_s, V_s, C(E_s, V_s))$ -ben, ha

$$\mathbf{P}_1(E_{1o}, V_{1o}) = \mathbf{P}_2(E_{2o}, V_{2o}).$$

Az egyensúly egyértelműségéről nem tudunk többet mondani, csak azt, amit a következő állítás magában foglal.

### 14.6.3. Az egyensúly stabilitása

**Állítás** *Ha mindkét testre teljesül a hőtágulási tulajdonság (lásd 3.7.), akkor minden  $(E_s, V_s)$  esetén az*

$$(E_{1o}, V_{1o}, E_{2o}, V_{2o}) \in U(E_s, V_s, C(E_s, V_s)) \cap (\mathbf{R}_1 \times \mathbf{R}_2)$$

*egyensúly (ha létezik) aszimptotikusan stabil az  $U(E_s, V_s, C(E_s, V_s))$  feltétel mellett (tehát az egyensúly lokálisan egyértelmű is  $U(E_s, V_s, C(E_s, V_s))$ -ben).*

**Bizonyítás** A szóban forgó invariáns részhalmazt  $V_1$ -gyel paraméterezve, a redukált dinamikai egyenlet

$$\dot{V}_1 = \mathbf{F}_{12}(\mathbf{E}_1(V_1), V_1, E_s - \mathbf{E}_1(V_1), V_s - V_1)$$

lesz, ahol  $\mathbf{E}_1$  a (\*\*\*) differenciálegyenlet megoldása, amelynek grafikonja  $C(E_s, V_s)$ .

Könnyű látni, hogy

$$V_1 \mapsto \left( \mathbf{P}_1(\mathbf{E}_1(V_1), V_1) - \mathbf{P}_2(E_s - \mathbf{E}_1(V_1), V_s - V_1) \right)^2$$

Ljapunov-függvény az aszimptotikus stabilitásra. Ugyanis nyilvánvaló, hogy ez a függvény folytonosan differenciálható az egyensúly egy környezetében, és az egyensúlyban szigorú minimuma van. A függvény deriváltja a

$$\frac{\partial \mathbf{P}_1}{\partial V_1}([1]) + \frac{\partial \mathbf{P}_2}{\partial V_2}([2]) - \left( \frac{\partial \mathbf{P}_1}{\partial E_1}([1]) + \frac{\partial \mathbf{P}_2}{\partial E_2}([2]) \right) (\mathbf{P}_1([1]) + \pi_{12}([1], [2])) \quad (*)$$

mennyiség  $2(\mathbf{P}_1([1]) - \mathbf{P}_2([2]))$ -szereése, ahol  $[1] := (\mathbf{E}_1(V_1), V_1)$ ,  $[2] := (E_s - \mathbf{E}_1(V_1), V_s - V_1)$ . A parciális deriváltakra vonatkozó 5.1. pontbeli összefüggések szerint

$$\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial V} - \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial E} \mathbf{P} = \left( \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial V} - \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial E} \left( \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial v} + \mathcal{P} \right) \right) \bullet;$$

minthogy egyensúlyban  $\pi_{12}$  a nulla értéket veszi fel, a belső stabilitási kritériumok és a hőtágulási tulajdonság következtében a (\*) kifejezés negatív az egyensúlyban; lévén folytonos, negatív az egyensúly egy környezetében is. Ennek a deriválnak és a redukált dinamikai egyenlet jobb oldalának a szorzata a mondottak és a disszipációs tulajdonság miatt az egyensúly egy környezetében mindenütt negatív, kivéve az egyensúlyt. Más szóval, a szóban forgó függvénynek a redukált dinamikai egyenlet szerinti deriváltja az egyensúlyban szigorú maximummal rendelkezik.

## 14.7. Rögzített egyedi térfogatok

### 14.7.1. A dinamikai mennyiségek tulajdonságai

Olyan rendszert vizsgálunk, amelyben a testek egymással és a környezettel csak termikus kapcsolatban vannak. Példaként gondoljunk a dugattyúval kettéosztott merev hengerre, amelyben a dugattyú helyzetét rögzítjük.

Ekkor tehát

$$\mathbf{F}_{10} = \mathbf{F}_{20} = \mathbf{F}_{12} = \mathbf{F}_{21} = 0.$$

Minthogy a rugódzások nullák, a kölcsönsségi tulajdonság szerint most

$$Q_1 = -Q_{21}.$$

A dinamikai mennyiségek egyensúlyi tulajdonsága így hangzik:

- $Q_{ik} = 0$  akkor és csak akkor, ha  $T_i = T_k$ , ahol  $i = 1, 2$  és  $k = 0, 1, 2$ .

A disszipációs tulajdonság:

$$-Q_{ik}(T_i - T_k) \geq 0, \quad \text{illetve} \quad Q_{ik} \left( \frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_k} \right) \geq 0,$$

$i = 1, 2$  és  $k = 0, 1, 2$ .

### 14.7.2. Az egyensúly egyértelmősége

A 14.2.1. szerinti jelölésekkel az

$$\begin{aligned} \dot{E}_1 &= Q_{10} + Q_{12}, & \dot{E}_2 &= Q_{20} + Q_{21}, \\ \dot{V}_1 &= 0, & \dot{V}_2 &= 0 \end{aligned}$$

dinamikai egyenletnek minden  $V_{10}, V_{20} \in (m^3)^+$  esetén

$$U(V_{10}, V_{20}) := \{(E_1, V_1, E_2, V_2) \mid V_1 = V_{10}, V_2 = V_{20}\}$$

invariáns halmaza.

$(E_{10}, V_{10}, E_{20}, V_{20})$  akkor és csak akkor egyensúly  $U(V_{10}, V_{20})$ -ban, ha

$$\mathbf{T}_1(E_{10}, V_{10}) = \mathbf{T}_2(E_{20}, V_{20}) = T_a.$$

Mivel az  $E_i \mapsto \mathbf{T}_i(E_i, V_{i0})$  függvények ( $i = 1, 2$ ) injektívek, a következő tény nyilvánvaló.

**Állítás** *Az egyensúly  $U(V_{10}, V_{20})$ -ban (ha létezik) egyértelmű.*

**14.7.3. Az egyensúly stabilitása**

**Állítás** Ha a két test entropikus, akkor tetszőleges  $V_{1o}$  és  $V_{2o}$  esetén az

$$(E_{1o}, V_{1o}, E_{2o}, V_{2o}) \in U(V_{1o}, V_{2o}) \cap (\mathbb{R}_1 \times \mathbb{R}_2)$$

egyensúly aszimptotikusan stabil az  $U(V_{1o}, V_{2o})$  feltétel mellett.

**Bizonyítás** Ha  $U(V_{1o}, V_{2o})$ -t  $(E_1, E_2)$ -vel paraméterezzük, akkor a redukált dinamikai egyenlet

$$\dot{E}_1 = Q_{12} + Q_{10}, \quad \dot{E}_2 = Q_{21} + Q_{20}$$

alakú lesz, amelyben értelemszerűen  $V_1$  és  $V_2$  helyett mindenütt  $V_{1o}$  illetve  $V_{2o}$  írandó, azaz

$$Q_{12} = Q_{12}(E_1, V_{1o}, E_2, V_{2o}), \quad \text{stb.}$$

Az

$$\begin{aligned} (E_1, E_2) \mapsto \Lambda(E_1, E_2) &:= \mathbf{L}(E_1, E_2, V_{1o}, V_{2o}) = \\ &= \mathbf{S}_1(E_1, V_{1o}) + \mathbf{S}_2(E_2, V_{2o}) - \frac{E_1 + E_2}{T_a} + \text{const} \end{aligned}$$

függvény értelmezve van az egyensúly egy környezetében, ott folytonosan differenciálható, és

$$\frac{\partial \Lambda(E_1, E_2)}{\partial E_i} = \frac{1}{\mathbf{T}_i(E_i, V_{io})} - \frac{1}{T_a} \quad (i = 1, 2).$$

A első deriváltja az egyensúlyban és csak ott veszi fel a nulla értéket. Második deriváltjára egyszerű számolással azt kapjuk, hogy

$$D^2 \Lambda(E_1, E_2) = \begin{pmatrix} -\left(\frac{1}{\mathbf{T}_1^2} \frac{\partial \mathbf{T}_1}{\partial E_1}\right)(E_1, V_{1o}) & 0 \\ 0 & -\left(\frac{1}{\mathbf{T}_2^2} \frac{\partial \mathbf{T}_2}{\partial E_2}\right)(E_2, V_{2o}) \end{pmatrix},$$

amely nyilvánvalóan negatív definit. Ezért  $\Lambda$ -nak szigorú maximuma van az egyensúlyban.

$\dot{\Lambda}$ -ot,  $\Lambda$ -nak a redukált dinamikai egyenlet szerinti deriváltját a szokásos egyszerűsítő jelölésekkel

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_a}\right)(Q_{10} + Q_{12}) + \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_a}\right)(Q_{20} + Q_{21})$$

formában foglalhatjuk össze. Ezt átrendezve azt kapjuk, hogy

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_a}\right) Q_{10} + \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_a}\right) Q_{20} + \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) Q_{12},$$

ahol felhasználtuk a kölcsönösségi tulajdonságot.

A fenti kifejezés, értelemszerűen az  $(E_1, E_2)$  függvényeként, az egyensúly egyértelműsége és a disszipációs tulajdonság 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. Ez azt jelenti, hogy az  $(E_{1o}, V_{1o}, E_{2o}, V_{2o})$  egyensúly aszimptotikusan stabil az  $U(V_{1o}, V_{2o})$  feltétel mellett.

## 14.8. Rögzített egyedi térfogatok és együttes hőszigetelés

### 14.8.1. A dinamikai mennyiségek tulajdonságai

Olyan rendszert vizsgálunk, amelyben a testek csak egymással és csak termikus kapcsolatban állnak. Példaként gondoljunk a dugattyúval kettéosztott merev hengerre, amelynek falai hőszigetelők, és a dugattyú helyzete rögzítve van.

Ekkor tehát

$$\mathbf{F}_{10} = \mathbf{F}_{20} = \mathbf{F}_{12} = \mathbf{F}_{21} = 0, \quad \mathbf{Q}_{10} = \mathbf{Q}_{20} = 0.$$

Mínthogy a rugódzások nullák, a kölcsönsségi tulajdonság szerint most

$$Q_{12} = -Q_{21}.$$

A dinamikai mennyiségek egyensúlyi tulajdonsága így hangzik:

- $Q_{12} = 0$  (és így  $Q_{21} = 0$ ) akkor és csak akkor, ha  $T_1 = T_2$ .

A disszipációs tulajdonság:

$$-Q_{12}(T_1 - T_1) \geq 0, \quad \text{illetve} \quad Q_{12} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \geq 0.$$

### 14.8.2. Az egyensúly egyértelmősége

A szokásos jelölésekkel az

$$\begin{aligned} \dot{E}_1 &= Q_{12}, & \dot{E}_2 &= Q_{21}, \\ \dot{V}_1 &= 0, & \dot{V}_2 &= 0 \end{aligned}$$

dinamikai egyenletből  $\dot{E}_1 + \dot{E}_2 = 0$  következik, tehát minden  $E_s \in (J)^+$  és  $V_{1o}, V_{2o} \in (m^3)^+$  esetén

$$U(E_s, V_{1o}, V_{2o}) := \{(E_1, V_1, E_2, V_2) \mid E_1 + E_2 = E_s, V_1 = V_{1o}, V_2 = V_{2o}\}$$

dinamikai egyenletnek invariáns halmaza.

$(E_{1o}, V_{1o}, E_s - E_{1o}, V_{2o})$  akkor és csak akkor egyensúly  $U(E_s, V_{1o}, V_{2o})$ -ban, ha

$$\mathbf{T}_1(E_{1o}, V_{1o}) = \mathbf{T}_2(E_s - E_{1o}, V_{2o}) = T_a.$$

Ugyanúgy érvelhetünk, mint az előbb, hogy belássuk:

**Állítás** Az egyensúly  $U(E_s, V_{1o}, V_{2o})$ -ban (ha létezik) egyértelmű.

### 14.8.3. Az egyensúly stabilitása

**Állítás** Minden  $E_s, V_{1o}$  és  $V_{2o}$  esetén az

$$(E_{1o}, V_{1o}, E_s - E_{1o}, V_{2o}) \in R_1 \times R_2$$

egyensúly aszimptotikusan stabil az  $U(E_s, V_{1o}, V_{2o})$  feltétel mellett.

**Bizonyítás** Ha  $U(E_s, V_{1o}, V_{2o})$ -t  $E_1$ -gyel paraméterezzük, akkor a redukált dinamikai egyenlet

$$\dot{E}_1 = \mathbf{Q}_{12}(E_1, V_{1o}, E_s - E_1, V_{2o}).$$

Megkérjük az olvasót, mutassa meg, hogy

$$E_1 \mapsto := -(\mathbf{T}_1(E_1, V_{1o}) - \mathbf{T}_2(E_s - E_1, V_{2o}))^2$$

Ljapunov-függvény az aszimptotikus stabilitásra.

Érdemes megjegyezni, hogy entropikus testekre

$$E_1 \mapsto \Lambda(E_1) := \mathbf{L}(E_1, V_{1o}, E_s - E_1, V_{2o}) = \mathbf{S}_1(E_1, V_{1o}) + \mathbf{S}_2(E_s - E_1, V_{2o}) + \text{const}$$

is Ljapunov-függvény az aszimptotikus stabilitásra.

## 14.9. Egyedi hőszigetelések

### 14.9.1. A dinamikai mennyiségek tulajdonságai

Olyan rendszert vizsgálunk, amelyben a testek egymással és a környezettel csak mechanikai kapcsolatban állnak. Példaként gondoljunk egy olyan (hosszú) hengerre, amelynek mindkét végét dugattyú zárja le, és a belső részt is egy dugattyú osztja két részre. A henger falai és a dugattyúk hőszigetelők.

Ekkor tehát

$$\mathbf{Q}_{10} = \mathbf{Q}_{20} = \mathbf{Q}_{12} = \mathbf{Q}_{21} = 0.$$

Noha a testek közötti hőátadások nullák, az ideális munkavégzés nem vezet ellentmondásra a környezettel való mechanikai kapcsolat miatt, ezért a veszteségi tényezőket nullának vesszük. A dinamikai mennyiségek egyensúlyi tulajdonsága így hangzik:

- $F_{ik} = 0$  akkor és csak akkor, ha  $P_i = P_k$ , ahol  $i = 1, 2$  és  $k = 0, 1, 2$ .

A disszipációs tulajdonság:

$$F_{ik}(P_i - P_k) \geq 0,$$

ahol  $i = 1, 2$  és  $k = 0, 1, 2$ .

### 14.9.2. Az egyensúly egyértelmősége

A 14.2.1. szerinti jelölésekkel az

$$\begin{aligned} \dot{E}_1 &= -P_1(F_{10} + F_{12}), & \dot{E}_2 &= -P_2(F_{20} + F_{21}), \\ \dot{V}_1 &= F_{10} + F_{12}, & \dot{V}_2 &= F_{20} + F_{21} \end{aligned}$$

a dinamikai egyenlet első két tagjából illetve második két tagjából az következik, hogy

$$\dot{E}_1 + P_1 \dot{V}_1 = 0, \quad \dot{E}_2 + P_2 \dot{V}_2 = 0.$$

Ezért az ilyen folyamatokban mindkét test energiája megadható a térfogatának a függvényében, a 14.6. pontban mondottakhoz hasonlóan.

Tekintsük ugyanis a

$$\frac{dE_i}{dV_i} = -\mathbf{P}_i(E_i, V_i) \quad (*)$$

közönséges differenciálegyenletnek egy  $C_i$  integrálgörbójét ( $i = 1, 2$ ). Ekkor

$$U(C_1, C_2) := C_1 \times C_2 = \{(E_1, V_1, E_2, V_2) \mid (E_1, V_1) \in C_1, (E_2, V_2) \in C_2\}$$

a dinamikai egyenlet invariáns részhalmaza.

$(E_{1o}, V_{1o}, E_{2o}, V_{2o})$  akkor és csak akkor egyensúly  $U(C_1, C_2)$ -ben, ha

$$\mathbf{P}_1(E_{1o}, V_{1o}) = \mathbf{P}_2(E_{2o}, V_{2o}) = P_a.$$

Az egyensúly egyértelműségéről nem tudunk többet mondani, csak azt, amit a következő állítás magában foglal.

### 14.9.3. Az egyensúly stabilitása

**Állítás** *Ha a testek entropikusak, akkor minden  $C_1$  és  $C_2$  esetén az*

$$(E_{1o}, V_{1o}, E_{2o}, V_{2o}) \in U(C_1, C_2) \cap (\mathbf{R}_1 \times \mathbf{R}_2)$$

*egyensúly (ha létezik) aszimptotikusan stabil az  $U(C_1, C_2)$  feltétel mellett (amiből következik, hogy az egyensúly lokálisan egyértelmű  $U(C_1, C_2)$ -ben).*

**Bizonyítás**  $(V_1, V_2)$ -vel paraméterezve a szóban forgó invariáns részhalmazt, a redukált dinamikai egyenlet

$$\dot{V}_1 = F_{10} + F_{12}, \quad \dot{V}_2 = F_{20} + F_{21}$$

alakú lesz, amelyben értelemszerűen  $E_1$  és  $E_2$  helyett  $\mathbf{E}_1(V_1)$  illetve  $\mathbf{E}_2(V_2)$  írandó, ahol  $\mathbf{E}_i$  az a függvény (a  $(*)$  differenciálegyenlet megoldása), amelynek a grafikonja  $C_i$ ,  $i = 1, 2$ ), azaz

$$F_{12} = \mathbf{F}_{12}(\mathbf{E}_1(V_1), V_1, \mathbf{E}_2(V_2), V_2), \quad \text{stb.}$$

Megkérjük az olvasót, mutassa meg, hogy

$$\begin{aligned} (V_1, V_2) \mapsto \Lambda(V_1, V_2) &:= \mathbf{L}(\mathbf{E}_1(V_1), V_1, \mathbf{E}_2(V_2), V_2) = \\ &= \text{const} - \frac{\mathbf{E}_1(V_1) + \mathbf{E}_2(V_2) + P_a(V_1 + V_2)}{T_a} \end{aligned}$$

Ljapunov-függvény az aszimptotikus stabilitásra.

## 14.10. Együttes hőszigetelés

### 14.10.1. A dinamikai mennyiségek tulajdonságai

Olyan rendszert vizsgálunk, amelyben a testek a környezettel csak mechanikai kapcsolatban állnak, egymással pedig mind mechanikai, mind termikus kapcsolatban. Példaként gondoljunk a dugattyúval kettéosztott hengerre, amelynek két végét is dugattyú zárja le, és a henger falai valamint a végeken levő dugattyúk hőszigetelők.

Ekkor tehát

$$\mathbf{Q}_{10} = \mathbf{Q}_{20} = 0.$$

Minthogy a testek közötti hőátadások nem nullák, a munkavégzést ideálisnak vesszük; a testek és a környezet közötti ideális munkavégzés sem vezet ellentmondásra.

A dinamikai mennyiségek egyensúlyi tulajdonsága így hangzik:

- ha  $F_{12} = 0$ , akkor  $P_1 = P_2$ ,
- ha  $Q_{12} = 0$  vagy  $Q_{21} = 0$ , és  $P_1 = P_2$ , akkor  $T_1 = T_2$ ,
- ha  $T_1 = T_2$  és  $P_1 = P_2$ , akkor  $Q_{12} = 0$ ,  $Q_{21} = 0$  és  $F_{12} = 0$ ,
- $F_{10} = 0$  akkor és csak akkor, ha  $P_1 = P_0$ , valamint  $F_{20} = 0$  akkor és csak akkor, ha  $P_2 = P_0$ .

#### 14.10.2. Megoldatlan feladat

$(E_{1o}, V_{1o}, E_{2o}, V_{2o})$  pontosan akkor egyensúly, ha

$$\mathbf{T}_1(E_{1o}, V_{1o}) = \mathbf{T}_2(E_{2o}, V_{2o}) \quad \mathbf{P}_1(E_{1o}, V_{1o}) = \mathbf{P}_2(E_{2o}, V_{2o}) = P_a.$$

Itt három egyenlet van a négy ismeretlenre; ez azt jelenti, hogy általában az egyensúly nem egyértelmű még lokálisan sem. Az eddigiekhez hasonlóan jó lenne invariáns részhalmazt találni, amelyben az egyensúly már lokálisan egyértelmű. Sajnos azonban az

$$\begin{aligned} \dot{E}_1 &= Q_{12} - P_1(F_{10} + F_{12}), & \dot{E}_2 &= Q_{21} - P_2(F_{20} + F_{21}), \\ \dot{V}_1 &= F_{10} + F_{12}, & \dot{V}_2 &= F_{20} + F_{21} \end{aligned}$$

dinamikai egyenletből nem tudunk közvetlenül megadni invariáns részhalmazt. Az egyensúlyok stabilitásának a kérdése ebben az esetben még megválaszolatlan.

### 14.11. Állandó hőmérséklet

#### 14.11.1. A dinamikai mennyiségek tulajdonságai

Vizsgáljuk most azokat a folyamatokat, amelyekben a testek hőmérséklete állandó és egyenlő. Példaként gondoljunk a dugattyúval kettéosztott és a két végén is dugattyúval lezárt hengerre; a henger falai és a dugattyúk "végtelen gyorsan" vezetik a hőt. Hasonlóan, mint egy test esetén, beláthatjuk, hogy csak akkor lehet egyensúly, ha a testek állandó hőmérséklete megegyezik a környezet hőmérsékletével.

A 13.6. pontban mondottakhoz hasonlóan a rugódzások és hőátadások nem függetlenek egymástól. Úgy vesszük, hogy minden  $i = 1, 2$  és  $k = 0, 1, 2$  esetén

$$\mathbf{Q}_{ik} := -\mathbf{N}_{ik} \mathbf{F}_{ik},$$

ahol

$$\mathbf{N}_{ik}(E_i, V_i, E_k, V_k) := \mathbf{P}_i(E_i, V_i) + \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial V_i}(V_i, \mathbf{T}_i(E_i, V_i)) + \pi_{12}(E_i, V_i, E_k, V_k).$$

Célszerű most a belső energia helyett a hőmérsékletet használni állapotjellemzésre. Ekkor értelemszerű jelölésekkel a rugódzásokra vonatkozó egyensúlyi tulajdonságból:

- $\mathcal{F}_{12}(V_1, T_a, V_2, T_a) = 0$  akkor és csak akkor, ha  $\mathcal{P}_1(V_1, T_a) = \mathcal{P}_2(V_2, T_a)$  és  $\mathcal{F}_{i0}(V_i, T_a, T_a, P_a) = 0$  akkor és csak akkor, ha  $\mathcal{P}_i(V_i, T_a) = P_a$  ( $i = 1, 2$ ).

A disszipációs tulajdonság:

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_{12}(V_1, T_a, V_2, T_a)(\mathcal{P}_1(V_1, T_a) - \mathcal{P}_2(V_2, T_a)) &\geq 0, \\ \mathcal{F}_{i0}(V_i, T_a, T_a, P_a)(\mathcal{P}_i(V_i, T_a) - P_a) &\geq 0 \quad (i = 1, 2).\end{aligned}$$

#### 14.11.2. Az egyensúly egyértelmősége

$$U(T_a) := \{(V_1, T_a, V_2, T_a) \mid V_1, V_2 \in (m^3)^+\}$$

a dinamikai egyenlet invariáns halmaza.

$(V_{1o}, T_a, V_{2o}, T_a)$  akkor és csak akkor egyensúly, ha

$$\mathcal{P}_1(V_{1o}, T_a) = \mathcal{P}_2(V_{2o}, T_a) = P_a.$$

Egy fázisban a nyomás a térfogatnak szigorúan monoton csökkenő függvénye, ezért igaz a következő:

**Állítás** Minden  $Z_1$  és  $Z_2$  fázis esetén  $U(T_a) \cap (Z_1 \times Z_2)$ -ben az egyensúly (ha létezik) egyértelmű.

#### 14.11.3. Az egyensúly stabilitása

**Állítás** Ha a testek entropikusak, akkor minden  $T_a$  esetén a

$$(V_{1o}, T_a, V_{2o}, T_a) \in R_1 \times R_2$$

egyensúly aszimptotikusan stabil az  $U(T_a)$  feltétel mellett.

**Bizonyítás** Paraméterezzük  $U(T_a)$ -t  $(V_1, V_2)$ -vel; a redukált dinamikai egyenlet:

$$\begin{aligned}\dot{V}_1 &= \mathcal{F}_{10}(V_1, T_a, T_a, P_a) + \mathcal{F}_{12}(V_1, T_a, V_2, T_a), \\ \dot{V}_2 &= \mathcal{F}_{20}(V_2, T_a, T_a, P_a) + \mathcal{F}_{21}(V_2, T_a, V_1, T_a).\end{aligned}$$

Az olvasóra bízunk, mutassa meg, hogy

$$\begin{aligned}(V_1, V_2) &\mapsto \mathcal{L}(V_1, T_a, V_2, T_a) = \\ &= \mathcal{S}_1(V_1, T_a) + \mathcal{S}_2(V_2, T_a) - \frac{\mathcal{E}_1(V_1, T_a) + \mathcal{E}_2(V_2, T_a) + P_a(V_1 + V_2)}{T_a}\end{aligned}$$

Ljapunov-függvény az aszimptotikus stabilitásra.

### 14.12. Állandó hőmérséklet és rögzített együttes térfogat

#### 14.12.1. A dinamikai mennyiségek tulajdonságai

Vizsgáljuk most azokat a folyamatokat, amelyekben a testek együttes térfogata és hőmérséklete állandó (ez utóbbi megegyezik a környezet hőmérsékletével). Példaként gondoljunk a dugattyúval kettéosztott merev falú hengerre; a henger falai és a dugattyú "végtelen gyorsan" vezetik a hőt.

Az előző pontban mondottakon túl most az is igaz, hogy

$$\mathbf{F}_{10} = \mathbf{F}_{12} = 0.$$



**14.12.2. Az egyensúly egyértelmősége**

Most is a hőmérsékletet használjuk az állapotjellemzésre a belső energia helyett. Ekkor

$$U(T_a, V_s) := \{(V_1, T_1, V_2, T_2) \mid T_1 = T_2 = T_a, V_1 + V_2 = V_s\}$$

a dinamikai egyenlet invariáns halmaza.

$(V_{1o}, T_a, V_s - V_{1o}, T_a)$  akkor és csak akkor egyensúly, ha

$$\mathcal{P}_1(V_{1o}, T_a) = \mathcal{P}_2(V_s - V_{1o}, T_a).$$

Ugyanúgy, mint 14.4. pontban, most is igaz:

**Állítás** Minden  $Z_1$  és  $Z_2$  fázis esetén az egyensúly  $U(T_a, V_s) \cap (Z_1 \times Z_2)$ -ben (ha létezik) egyértelmű.

**14.12.3. Az egyensúly stabilitása**

**Állítás** Minden  $T_a$  és  $V_s$  esetén a

$$(V_{1o}, T_a, V_s - V_{1o}, T_a) \in R_1 \times R_2$$

egyensúly aszimptotikusan stabil az  $U(T_a, V_s)$  feltétel mellett.

**Bizonyítás** Paraméterezzük  $U(T_a, V_s)$ -t  $V_1$ -gyel; a redukált dinamikai egyenlet:

$$\dot{V}_1 = \mathcal{F}_{12}(V_1, T_a, V_s - V_1, T_a).$$

Az olvasóra bízunk, mutassa meg, hogy

$$V_1 \mapsto (\mathcal{P}_1(V_1, T_a) - \mathcal{P}_2(V_s - V_1, T_a))^2$$

Ljapunov-függvény az aszimptotikus stabilitásra.

Érdemes megemlíteni, hogy entropikus testek esetén

$$\begin{aligned} V_1 \mapsto \mathcal{L}(V_1, T_a, V_s - V_1, T_a) = \\ = \mathcal{S}_1(V_1, T_a) + \mathcal{S}_2(V_s - V_1, T_a) - \frac{\mathcal{E}_1(V_1, T_a) + \mathcal{E}_2(V_s - V_1, T_a)}{T_a} + \text{const} \end{aligned}$$

is Ljapunov-függvény az aszimptotikus stabilitásra.

**14.13. Állandó nyomás****14.13.1. A dinamikai mennyiségek tulajdonságai**

Vizsgáljuk most azokat a folyamatokat, amelyekben a testek nyomása állandó. Példaként gondoljunk a dugattyúval kettéosztott és a végén is dugattyúval lezárt hengerre; a dugattyúk "végtelen mozgékonyak". Hasonlóan, mint egy test esetén, beláthatjuk, hogy csak akkor lehet egyensúly, ha a testek állandó nyomása megegyezik a környezet nyomásával.

A 13.7. pontban mondottakhoz hasonlóan a veszteségi tényezőket nullának vehetjük, és ekkor a rugódzásokat a hőátadások már egyértelműen meghatározzák; pontosabban,

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{12}(E_1, V_1, E_2, V_2) + \mathbf{F}_{10}(E_1, V_1, T_0, P_0) = \\ = \mathbf{K}_1(E_1, V_1)(\mathbf{Q}_{12}(E_1, V_1, E_2, E_2) + \mathbf{Q}_{10}(E_1, V_1, T_0, P_0)), \end{aligned}$$

ahol

$$\mathbf{K}_1(\mathcal{E}_1(V_1, T_1), V_1) := -\frac{1}{\mathbf{c}_{p,1}(V_1, T_1)} \frac{\frac{\partial \mathcal{P}_1(V_1, T_1)}{\partial T_1}}{\frac{\partial \mathcal{P}_1(V_1, T_1)}{\partial V_1}},$$

és ugyanilyen összefüggés igaz az 1-es index helyett a 2-esre is.

A hőátadásokra vonatkozó egyensúlyi tulajdonság:  $P_i = P_k = P_a$  esetén

- $Q_{ik} = 0$  akkor és csak akkor, ha  $T_i = T_k$ , ahol  $i = 1, 2$  és  $k = 0, 1, 2$ .

A disszipációs tulajdonság ugyancsak  $i = 1, 2$ ,  $k = 0, 1, 2$  és  $P_i = P_k = P_a$  esetén:

$$-Q_{ik}(T_i - T_k) \geq 0, \quad \text{illetve} \quad Q_{ik} \left( \frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_k} \right) \geq 0.$$

#### 14.13.2. Az egyensúly egyértelmősége

Most is a hőmérsékletet használva állapotjellemezésre a belső energia helyett nyilvánvaló, hogy

$$U(P_a) := \{(V_1, T_1, V_2, T_2) \mid \mathcal{P}_1(V_1, T_1) = \mathcal{P}_2(V_2, T_2) = P_a\}$$

a dinamikai egyenlet invariáns halmaza.

$(V_{1o}, T_{1o}, V_{2o}, T_{2o})$  pontosan akkor egyensúly, ha  $T_{1o} = T_{2o} = T_a$  és  $\mathcal{P}_1(V_{1o}, T_a) = \mathcal{P}_2(V_{2o}, T_a) = P_a$ .

**Állítás** Minden  $Z_1$  és  $Z_2$  fázis esetén az egyensúly  $U(P_a) \cap (Z_1 \times Z_2)$ -ben (ha létezik) egyértelmű.

#### 14.13.3. Az egyensúly stabilitása

**Állítás** Ha testek entropikusak, akkor minden  $P_a$  esetén a

$$(V_{1o}, T_a, V_{2o}, T_a) \in U(P_a) \cap (R_1 \times R_2)$$

egyensúly aszimptotikusan stabil az  $U(P_a)$  feltétel mellett.

**Bizonyítás** Fejezzük ki a térfogatokat a hőmérséklet függvényében  $(V_{1o}, T_a)$  és  $(V_{2o}, T_a)$  közelében a  $\mathcal{P}_1(V_1, T_1) = P_a$  illetve  $\mathcal{P}_2(V_2, T_2) = P_a$  implicit kapcsolat alapján; jelölje  $\nu_i$  ( $i = 1, 2$ ) ezeket a függvényeket. Ezáltal  $U(P_a)$  paramétrezhető  $(T_1, T_2)$ -vel, és a redukált dinamikai egyenlet a rugódzás és a hőátadás összefüggése alapján:

$$\begin{aligned} \mathbf{c}_{p,1}(\nu_1(T_1), T_1) \dot{T}_1 &= \mathbf{Q}_{10}(\nu_1(T_1), T_1, T_a, P_a) + \mathbf{Q}_{12}(\nu_1(T_1), T_1, \nu_2(T_2), T_2), \\ \mathbf{c}_{p,2}(\nu_2(T_2), T_2) \dot{T}_2 &= \mathbf{Q}_{20}(\nu_2(T_2), T_2, T_a, P_a) + \mathbf{Q}_{21}(\nu_2(T_2), T_2, \nu_1(T_1), T_1). \end{aligned}$$

Az olvasóra bízunk ezután, hogy a 13.7. pontbeliekhez hasonló formulák alapján lássa be:

$$\begin{aligned} (T_1, T_2) \mapsto \mathcal{L}(\nu_1(T_1), T_1, \nu_2(T_2), T_2) &= \\ &= \mathcal{S}_1(\nu_1(T_1), T_1) + \mathcal{S}_2(\nu_2(T_2), T_2) - \\ &\quad - \frac{\mathcal{E}_1(\nu_1(T_1), T_1) + \mathcal{E}_2(\nu_2(T_2), T_2) + P_a(\nu_1(T_1) + \nu_2(T_2))}{T_a} \end{aligned}$$

Ljapunov-függvény az aszimptotikus stabilitásra.

## 14.14. Állandó nyomás és együttes hőszigetelés

### 14.14.1. A dinamikai mennyiségek tulajdonságai

Vizsgáljuk most azokat a folyamatokat, amelyekben a testek nyomása állandó (megegyezik a környezet nyomásával), és a testeket hőszigetelés választja el a környezettől. Gondoljunk az előbbi példára, azzal a további megszorítással, hogy a henger falai és a végeken levő dugattyúk hőszigeteltek.

Ekkor az előző pontban mondottakon túl az is igaz, hogy

$$\mathbf{Q}_{10} = \mathbf{Q}_{20} = 0.$$

### 14.14.2. Az egyensúly egyértelmősége

A rugódzásokra vonatkozó  $F_{12} = -F_{21}$  kölcsönösségi tulajdonságból az energiaátadásra vonatkozó kölcsönösségi tulajdonságot átírhatjuk

$$Q_{12} + Q_{21} = (P_1 - P_2)F_{12}$$

alakba. Most, lévén izobár folyamatokról szó, ez azt jelenti, hogy  $Q_{21} + Q_{12} = 0$ , amit az előző pontban is megállapíthattunk volna, de ott nem jelentett volna semmi előnyt. Itt azonban ebből

$$\dot{E}_1 + P_a \dot{V}_1 + \dot{E}_2 + P_a \dot{V}_2 = 0$$

adódik, tehát – ismét a hőmérsékletet használva a belső energia helyett az állapotjellemezésre – minden  $H_s \in (J)$  esetén

$$\begin{aligned} U(P_a, H_s) := \{ (V_1, T_1, V_2, T_2) \mid \mathcal{P}_1(V_1, T_1) = \mathcal{P}_2(V_2, T_2) = P_a, \\ \mathcal{E}_1(V_1, T_1) + \mathcal{E}_2(V_2, T_2) + P_a(V_1 + V_2) = H_s \} \end{aligned}$$

a dinamikai egyenlet invariáns halmaza (az a halmaz, amelyen a testek együttes entalpiája a  $H_s$  rögzített értéket veszi fel).

$(V_{1o}, T_{1o}, V_{2o}, T_{2o}) \in U(P_a, H_s)$  akkor és csak akkor egyensúly, ha

$$T_{1o} = T_{2o} =: T_o, \quad \mathcal{P}_1(V_{1o}, T_o) = \mathcal{P}_2(V_{2o}, T_o) = P_a,$$

$$\mathcal{E}_1(V_{1o}, T_o) + \mathcal{E}_2(V_{2o}, T_o) + P_a(V_{1o} + V_{2o}) = H_s.$$

Az egyensúly egyértelmőségéről nem tudunk többet mondani, csak azt, ami a következő állítás magában foglal.

**14.14.3. Az egyensúly stabilitása**

**Állítás** *Ha testek entropikusak, akkor minden  $P_a$  és  $H_s$  esetén az*

$$(V_{1o}, T_{1o}, V_{2o}, T_{2o}) \in U(P_a, H_s) \cap (R_1 \times R_2)$$

*egyensúly (ha létezik) aszimptotikusan stabil az  $U(P_a, H_s)$  feltétel mellett (következésképpen az egyensúly lokálisan egyértelmű  $U(P_a, H_s)$ -ben).*

**Bizonyítás** Adjuk meg a  $\nu_1$  és  $\nu_2$  függvényt mint az előző pontban.

A  $T_2 \mapsto \mathcal{E}_2(\nu_2(T_2), T_2) + P_a \nu_2(T_2)$  függvény folytonosan differenciálható, deriváltja  $\mathbf{c}_{p,2}(\nu_2(T_2), T_2)$  seholsem nulla, ezért az  $\mathcal{E}_1(\nu_1(T_1), T_1) + \mathcal{E}_2(\nu_2(T_2), T_2) + P_a(\nu_1(T_1) + \nu_2(T_2)) = H_s$  feltételből  $T_2$  kifejezhető, legalábbis lokálisan a  $T_1$  függvényeként; jelölje  $\tau_2$  ezt a függvényt. Ezáltal  $U(P_a, H_s)$  paraméterezhető  $T_1$ -gyel, és redukált dinamikai egyenlet:

$$\mathbf{c}_{p,1}(\nu_1(T_1), T_1) \dot{T}_1 = \mathbf{Q}_{12}(\nu_1(T_1), T_1, \nu_2(\tau_2(T_1)), \tau_2(T_1)).$$

Az olvasóra bízunk ezután, hogy lássa be:

$$\begin{aligned} T_1 \mapsto \mathcal{L}(\nu_1(T_1), T_1, \nu_2(\tau_2(T_1)), \tau_2(T_1)) &= \\ &= \mathcal{S}_1(\nu_1(T_1), T_1) + \mathcal{S}_2(\nu_2(\tau_2(T_1)), \tau_2(T_1)) + \text{const} \end{aligned}$$

Ljapunov-függvény az aszimptotikus stabilitásra.

**14.15. Szélsőérték-tulajdonságok****14.15.1. A stabilitás feltételei**

Ugyanúgy, mint 13.9.1. pontban, most is hangsúlyozzuk, hogy az aszimptotikus stabilitást mindig a reguláris tartományokban levő egyensúlyokra bizonyítottuk, **kétféle feltétel** alapján: az egyik a belső stabilitási kritériumok (a konstitúciós függvények tulajdonsága), a másik a disszipációs egyenlőtlenség (a dinamikai mennyiségek tulajdonsága). Az egyik a Ljapunov-függvény maximumát, a másik a Ljapunov-függvény dinamikai rendszer szerinti deriváltjának a minimumát biztosítja.

**14.15.2. 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 entropikusság biztosítja az aszimptotikus stabilitást. Megjegyezzük azt is, hogy amikor a munkavégzés nem lehetett ideális (rögzített együttes térfogat és egyedi hőszigetelés esetén), akkor az entropikusság nem segít az aszimptotikus stabilitáshoz.

A tárgyalt esetek bármelyikében (az előbb említett és a 14.10. pontbeli kivételével, amelyet nem tudtunk kezelni), ha a testek entropikusak és a munkavégzés ideális, a testek és a környezet összentrópiája vehető Ljapunov-függvénynek az egyensúly aszimptotikus stabilitására.

Ez egyben azt is jelenti, hogy az összentrópia szigorúan maximális az egyensúlyban. A dinamikai rendszer szerinti deriváltja, az úgynevezett **entrópia-produkció**, éppen a disszipációs tulajdonságban szereplő mennyiség, amely viszont szigorúan minimális az egyensúlyban, ami azt jelenti, hogy az összentrópia minden nem egyensúlyi folyamatban szigorúan monoton nő.

Megint nagyon világosan látszik, hogy az összentrópia egyensúlyi maximális volta és nemegyensúlyi növekedése egymástól függetlenek.

### 14.15.3. Figyelmeztetés

Hangsúlyozzuk, hogy mindig **az összentrópiának van maximuma egyensúlyban**. Mint 13.9.3. pontban említettük, szokásos termodinamika-könyvekben egyes rendszerekre különféle függvények szélsőértékével azonosítják az egyensúlyt.

Érdemes 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 14.2.4. pontban szereplő (\*) kifejezés az

$$S_1 + S_2 - \frac{E_s + P_a}{T_a}$$

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 14.2.4. (\*) 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 14.2.4. 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 14.2.4. pontbeli (\*) kifejezés  $T_a$ -szorososa

$$T_a S_s - E_1 - E_2 - P_a(V_1 + V_2),$$

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; ezt majd a 16. fejezetben tárgyaljuk).

#### 14.16. Ismét a második főtételről

Most szemügyre vesszünk egy szokásos “bizonyítást”, amellyel megmutatják, hogy egyenértékű a második főtétel Kelvin–Planck-féle megfogalmazása,

“Nincs olyan folyamat, amelynek egyetlen eredménye az, hogy hő teljes egészében munkává alakult,”

és Clausius-féle megfogalmazása,

“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  $\dot{E}_1 = \dot{E}_2 = 0$  vehető (szokásosan a folyamatbeli teljes megváltozásokat veszik, 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 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

$$0 = Q_{1b} + W_{12}, \quad \text{és} \quad Q_{1b} > 0.$$

## 14.1. Ábra

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 14.1. 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.

Tegyük most fel, hogy a Clausius-féle megfogalmazás nem igaz. Ekkor van olyan test, 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 14.1. ábrát). Összeadva ezt a két egyenlőséget azt kapjuk, hogy

$$0 = (Q_{1a} + Q_{2a}) + W_{2a}.$$

Ismét a két testet egy rendszernek tekintve látjuk, nem történik más, mint-hogy a  $T_a$  hőtartályból hőt vesznek fel, és azzal egyenértékű munkát végeznek, azaz nem igaz a Kelvin–Planck-féle megfogalmazás. Ezzel a “bizonyítás” véget is ért.

Azért tettük idézőjelbe a bizonyítás szót, mert hiba van benne. Nem nyilvánvaló, hogy hol. Azt azonban könnyű észrevenni, **seholsem használtuk ki**, hogy  $T_a < T_b$ . A mondottak tehát legfeljebb azt “bizonyítják”, a Kelvin–Planck-féle megfogalmazás egyenértékű azzal hogy

“Nincs olyan folyamat, amelynek egyetlen eredménye az, hogy hő jutott át egy testről egy másikra.”

Nos, akit nem hagy nyugton ez a bizonyítási balszerencse, elkezdheti végigbongészni a formulákat, és örömmel fedezi fel, hogy  $T_a > T_b$  esetén a második részénél “baj van”: 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” ott hivatkoznak arra, hogy  $T_a < T_b$ , hogy ekkor “természetesen” van olyan gép, amely a mondott módon működik, az ellenkező esetben pedig nincs. Tehát 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.”

Végül érdemes megjegyezni, hogy a mondottak által esetleg “bizonyított” fenti kijelentés, bár először meglepőnek látszik, igaz. Mégha a melegebb testről áramlik is hő a hidegebbre, nem történhet úgy, hogy semmi más változás ne legyen; az egyik test összehúzódik, a másik kitágul, sőt az egyik **lehül**, a másik **felmelegszik**. Persze, mindezek a fontos tények eltűnnek, ha idealizált hőtartályokat tekintünk, amelyek térfogata is, hőmérséklete is állandó, és akkor bőven áramolhat a hő a melegebből a hidegebbre minden egyéb változás nélkül, de hát elég szegényes lenne egy olyan főtétel, amely csak ennyire idealizált esetben érvényes.

### 14.17. Feladatok

1. Mit mondhatunk a kényszermentes esetről a linearizálás módszerével (lásd 13.3.)?

2. Miért nem tudjuk az entropikus feltételezése nélkül bebizonyítani, hogy rögzített együttes térfogat és együttes hőszigetelés esetén az egyensúly lokálisan egyértelmű  $U(E_s, V_s)$ -ban? Vizsgáljuk meg a többi esetet is, ahol nem tértünk ki külön az egyensúly (lokális) egyértelműségére.

3. Miért nem jó  $(E_1, E_2) \mapsto -(\mathbf{T}_1(E_1, V_{1o}) - T_a)^2 - (\mathbf{T}_2(E_2, V_{2o}) - T_a)^2$  Ljapunov-függvénynek rögzített egyedi térfogatok esetén? Miért nem jó egyedi hőszigetelések esetén  $(V_1, V_2) \mapsto (\mathbf{P}_1(\mathbf{E}(V_1), V_1) - P_a)^2 + (\mathbf{P}_2(\mathbf{E}(V_2), V_2) - P_a)^2$  Ljapunov-függvénynek?

4. Mutassuk meg, hogy ha a testek fajhője állandó, akkor rögzített egyedi térfogatok esetén az előző függvénynek alkalmas módosítása jó lesz Ljapunov-függvénynek.

5. Bizonyítsuk be, hogy nincs olyan állandó hőmérsékletű egyensúly, amelyben a testek hőmérséklete nem egyezik meg a környezet hőmérsékletével, feltéve persze, hogy a testek nincsenek hőszigetelve a környezettől.

6. Tárgyaljuk azokat a rendszereket, amelyekben

- a testek között hőszigetelés van,
- a testek között hőszigetelés van és az együttes térfogatuk rögzített,
- a testek között hőszigetelés van és az egyedi térfogatuk rögzített,
- az egyik test térfogata rögzített,
- az egyik test hőszigetelt,
- az egyik test és a környezet között hőszigetelés van.



7. Vizsgáljuk meg azt a rendszert, amelyben a testek és a környezet között hőszigetelés van, és a testek hőmérséklete állandó. Hogy lehet ilyen rendszert megvalósítani?

8. Tekintsünk két testet, amelyek mindegyikének a térfogata rögzítve van, és hőszigetelés választja el őket a környezetüktől. Tegyük fel, hogy mindkét test belső energiája csak a hőmérséklettől függ és fajhőjük állandó, azaz  $\mathcal{E}_i(V_i, T_i, N_i) = N_i c_i T_i$ . Tegyük fel továbbá, hogy  $Q_{12} = -\lambda(T_1 - T_2)$ , ahol  $\lambda > 0$  állandó. Ekkor a dinamikai egyenlet a hőmérsékletre

$$N_1 c_1 \dot{T}_1 = -\lambda(T_1 - T_2),$$

és

$$N_1 c_1 T_1 + N_2 c_2 T_2 = E_s.$$

Ebből az egyensúlyra

$$T_o = \frac{E_s}{N_1 c_1 + N_2 c_2}$$

adódik, és a dinamikai egyenlet megoldása analitikus alakban előállítható:

$$T_1(t) = \exp\left\{-\lambda \frac{N_1 c_1 + N_2 c_2}{N_1 N_2 c_1 c_2}(t - t_0)\right\} (T_1(t_0) - T_o).$$

9. Adjuk meg analitikus formában a dinamikai egyenlet megoldását akkor, ha mindkét test térfogata rögzítve van, a belső energiára és a testek közötti hőátadásra az előző feladat összefüggése érvényes, továbbá a testek és a környezet közötti hőátadásra  $Q_{i0} = -\lambda_i(T_i - T_0)$  áll fenn, ahol  $\lambda_i \geq 0$  állandó.

10. Tegyük fel, hogy mindkét test térfogata rögzítve van, a testek és a környezet között a hőátadás az előző feladat szerinti, és legyen mindkét testben egy-egy állandó hőforrás,  $Q_{1s}$  és  $Q_{2s}$ . Ha  $\lambda\lambda_1 + \lambda\lambda_2 + \lambda_1\lambda_2 \neq 0$ , akkor van (nemeqyensúlyi) stacionárius állapot, amelyet

$$T_{1o} = T_o + \frac{(\lambda + \lambda_2)Q_{1s} + \lambda Q_{2s}}{\lambda\lambda_1 + \lambda\lambda_2 + \lambda_1\lambda_2},$$

$$T_{2o} = T_o + \frac{(\lambda + \lambda_1)Q_{2s} + \lambda Q_{1s}}{\lambda\lambda_1 + \lambda\lambda_2 + \lambda_1\lambda_2}$$

határoz meg.

Adjuk meg a dinamikai egyenlet megoldását analitikus alakban, feltéve, hogy a belső energiák és a hőmérsékletek között a 8. feladat szerinti összefüggés van.

11. Legyen állandó hőforrás a testekben. Milyenek a legegyszerűbb a dinamikai mennyiségek, amelyek biztosítják, hogy van nyugalmi állapot?



# IV. EGYSZERŰ TESTEK RENDSZERE; ÁLTALÁNOS TÁRGYALÁS

## 15. Rendszerek leírása

### 15.1. Testek rendszerének pontos meghatározása

A II. részben modottak alapján a III. részben speciális rendszereket tárgyalunk. Ezek ismeretében már remélhetőleg kézenfekvő lesz az egyszerű anyagokból álló testek rendszerének pontos matematikai megfogalmazása. Egy nyilvánvaló tényre hívjuk még fel a figyelmet: ha a testek között tömegcsere lehetséges, akkor – a jelen keretek között – a testeknek azonos anyagúaknak kell lenniük, különben a testek anyaga megszűnne egyszerűnek (azonos molekulákból állónak) lenni.

Az áttekinthetőség kedvéért a következő definícióban alkalmazzuk az egyébként mellőzött  $\iff$  és  $\implies$  logikai jeleket. Továbbá, az egyensúlyi tulajdonságnál szereplő  $\bullet$ ,  $\bullet\bullet$  és  $\bullet\bullet\bullet$  jelek értelmével kapcsolatban a 13.2.1. pont megjegyzésére utalunk.

**Definíció** Adott környezet, adott források és adott egyszerű testek alkotta termodinamikai rendszer a következőkből áll:

1.  $n$  pozitív egész szám, és  $(D_i, \mathbf{T}_i, \mathbf{P}_i, \boldsymbol{\mu}_i, R_i)$  ( $i = 0, \dots, n$ ) egyszerű anyagok; a 0-k anyagot **környezetnek**, a  $0 \neq i$ -ik anyagnak megfelelő testet a rendszerben levő  $i$ -ik **testnek** hívjuk.

2. Minden  $i, k = 0, 1, \dots, n$  esetén a

$$\begin{aligned} \mathbf{Q}_{ik} &: (D_i * \mathbb{R}_0^+) \times (D_k * \mathbb{R}_0^+) \rightarrow (J/s), \\ \mathbf{F}_{ik} &: (D_i * \mathbb{R}_0^+) \times (D_k * \mathbb{R}_0^+) \rightarrow (m^3/s), \\ \mathbf{G}_{ik} &: (D_i * \mathbb{R}_0^+) \times (D_k * \mathbb{R}_0^+) \rightarrow (1/s), \\ \boldsymbol{\pi}_{ik} &: (D_i * \mathbb{R}_0^+) \times (D_k * \mathbb{R}_0^+) \rightarrow (Pa), \\ \boldsymbol{\xi}_{ik} &: (D_i * \mathbb{R}_0^+) \times (D_k * \mathbb{R}_0^+) \rightarrow (J) \end{aligned}$$

**dinamikai mennyiségek**, amelyek folytonosak és az értelmezési tartományuk belsején folytonosan differenciálhatók. Ha az  $i$ -ik és  $k$ -ik test anyaga különböző, akkor  $\mathbf{G}_{ik} = 0$ .

A

$$\mathbf{W}_{ik} := -(\mathbf{P}_i + \boldsymbol{\pi}_{ik})\mathbf{F}_{ik}, \quad \mathbf{L}_{ik} := (\boldsymbol{\mu}_i + \boldsymbol{\xi}_{ik})\mathbf{G}_{ik},$$

$$\mathbf{A}_{ik} := \mathbf{Q}_{ik} + \mathbf{W}_{ik} + \mathbf{L}_{ik}$$

meghatározással és a

$$Q_{ik} := \mathbf{Q}_{ik}(E_i, V_i, N_i, E_k, V_k, N_k), \quad F_{ik} := \mathbf{F}_{ik}(E_i, V_i, N_i, E_k, V_k, N_k),$$

$$G_{ik} := \mathbf{G}_{ik}(E_i, V_i, N_i, E_k, V_k, N_k),$$

$$A_{ik} := \mathbf{A}_{ik}(E_i, V_i, N_i, E_k, V_k, N_k), \quad W_{ik} := \mathbf{W}_{ik}(E_i, V_i, N_i, E_k, V_k, N_k),$$

$$L_{ik} := \mathbf{L}_{ik}(E_i, V_i, N_i, E_k, V_k, N_k)$$

$$\pi_{ik} := \boldsymbol{\pi}_{ik}(E_i, V_i, N_i, E_k, V_k, N_k), \quad \xi_{ik} := \boldsymbol{\xi}_{ik}(E_i, V_i, N_i, E_k, V_k, N_k)$$

valamint a

$$T_i := \mathbf{T}_i(E_i, V_i, N_i), \quad P_i := \mathbf{P}_i(E_i, V_i, N_i), \quad \mu_i := \boldsymbol{\mu}_i(E_i, V_i, N_i)$$

egyszerűsítő jelöléssel a dinamikai mennyiségek rendelkeznek

– a kölcsönösségi tulajdonsággal:

$$A_{ik} = -A_{ki}, \quad F_{ik} = -F_{ki}, \quad G_{ik} = -G_{ki},$$

– az egyensúlyi tulajdonsággal

$$0) P_i = P_k \implies \pi_{ik} = 0,$$

$$\mu_i = \mu_k \implies \xi_{ik} = 0.$$

Továbbá  $N_i N_k \neq 0$  esetén

1) ha  $\mathbf{G}_{ik} = 0$ ,

(a) és  $\mathbf{F}_{ik} = 0$ ,  $\mathbf{Q}_{ik} \neq 0$ , akkor

$$\bullet Q_{ik} = 0 \iff T_i = T_k,$$

(b) és  $\mathbf{Q}_{ik} = 0$ ,  $\mathbf{F}_{ik} \neq 0$ , akkor

$$\bullet F_{ik} = 0 \iff P_i = P_k,$$

(c) ha  $\mathbf{F}_{ik} \neq 0$ ,  $\mathbf{Q}_{ik} \neq 0$ , akkor

$$\bullet F_{ik} = 0 \implies P_i = P_k,$$

$$\bullet Q_{ik} = 0 \text{ és } P_i = P_k \implies T_i = T_k,$$

$$\bullet \bullet T_i = T_k \text{ és } P_i = P_k \implies Q_{ik} = 0 \text{ és } F_{ik} = 0;$$

2) ha  $\mathbf{G}_{ik} \neq 0$  és értékei akármilyen előjelűek lehetnek (a továbbiakban  $\mathbf{s}_i$  jelöli az  $i$ -ik test fajlagos entrópiáját mint az extenzív mennyiségek függvényét,  $s_i$  pedig annak értékét az  $(E_i, V_i, N_i)$  állapotban)

(a) és  $\mathbf{F}_{ik} = 0$ ,  $\mathbf{Q}_{ik} = (\mathbf{T}_i \mathbf{s}_i) \mathbf{G}_{ik}$ , akkor

- $G_{ik} = 0 \iff \mu_i - \mu_k = -(T_i - T_k)s_i$ ;
- (b) és  $\mathbf{F}_{ik} = 0$ ,  $\mathbf{Q}_{ik} \neq (\mathbf{T}_i \mathbf{s}_i) \mathbf{G}_{ik}$ , akkor
- $G_{ik} = 0 \implies \mu_i - \mu_k = -(T_i - T_k)s_i$ ,
- $\mu_i - \mu_k = -(T_i - T_k)s_i$  és  $Q_{ik} = T_i s_i G_{ik} \implies T_i = T_k$   
(amiből következik, hogy ha  $G_{ik}=0$  és  $Q_{ik}=0$ , akkor  $\mu_i=\mu_k$  és  $T_i=T_k$ ),
- •  $\mu_i = \mu_k$  és  $T_i = T_k \implies G_{ik} = 0$  és  $Q_{ik} = 0$ ;
- (c) és  $\mathbf{F}_{ik} \neq 0$ ,  $\mathbf{Q}_{ik} = (\mathbf{T}_i \mathbf{s}_i) \mathbf{G}_{ik}$ , akkor
- $G_{ik} = 0 \implies \mu_i - \mu_k = -(T_i - T_k)s_i$ ,
- $\mu_i - \mu_k = -(T_i - T_k)s_i$  és  $F_{ik} = 0 \implies P_i = P_k$   
(amiből következik, hogy ha  $G_{ik}=0$  és  $F_{ik}=0$ , akkor  $\mu_i - \mu_k = -(T_i - T_k)s_i$  és  $P_i = P_k$ ),
- •  $\mu_i - \mu_k = -(T_i - T_k)s_i$  és  $P_i = P_k \implies G_{ik} = 0$  és  $F_{ik} = 0$ ;
- (d) és  $\mathbf{F}_{ik} \neq 0$ ,  $\mathbf{Q}_{ik} \neq (\mathbf{T}_i \mathbf{s}_i) \mathbf{G}_{ik}$ , akkor
- $G_{ik} = 0 \implies \mu_i - \mu_k = -(T_i - T_k)s_i$ ,
- $\mu_i - \mu_k = -(T_i - T_k)s_i$  és  $F_{ik} = 0 \implies P_i = P_k$ ,
- $\mu_i - \mu_k = -(T_i - T_k)s_i$ ,  $P_i = P_k$  és  $Q_{ik} = T_i s_i G_{ik} \implies T_i = T_k$   
(amiből következik, hogy ha  $G_{ik} = 0$ ,  $F_{ik} = 0$  és  $Q_{ik} = 0$ , akkor  $\mu_i = \mu_k$ ,  $P_i = P_k$  és  $T_i = T_k$ ),
- • •  $\mu_i = \mu_k$ ,  $P_i = P_k$  és  $T_i = T_k \implies G_{ik} = 0$ ,  $F_{ik} = 0$  és  $Q_{ik} = 0$ ;

3) ha  $\mathbf{G}_{ik} \neq 0$  és  $\mathbf{G}_{ik} \geq 0$  (és az egyenlőtlenségek értelemszerű megfordításával, ha  $\mathbf{G}_{ik} \leq 0$ ), akkor az előző (a), (b), (c) és (d) összefüggések érvényesek úgy, hogy  $\mu_i - \mu_k = -(T_i - T_k)s_i$  helyett mindenütt  $\mu_i - \mu_k \geq -(T_i - T_k)s_i$  és  $\mu_i = \mu_k$  helyett mindenütt  $\mu_i \geq \mu_k$  szerepel;

– a **disszipációs tulajdonsággal**:

$$-\frac{Q_{ik}}{T_i}(T_i - T_k) - \frac{W_{ik}}{P_i}(P_i - P_k) - \frac{L_{ik}}{\mu_i}(\mu_i - \mu_k) \geq 0,$$

ahol egyenlőség akkor és csak akkor áll, ha  $Q_{ik} = 0$ ,  $W_{ik} = 0$ ,  $L_{ik} = 0$ ; ez az egyenlőtlenség a  $\mathbf{W}_{ik} = -\mathbf{P}_i \mathbf{F}_{ik}$ ,  $\mathbf{L}_{ik} = \mu_i \mathbf{G}_{ik}$  esetben (ideális munkavégzés és energiaszállítás esetén) átírható a következő alakba:

$$A_{ik} \left( \frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_k} \right) + F_{ik} \left( \frac{P_i}{T_i} - \frac{P_k}{T_k} \right) - G_{ik} \left( \frac{\mu_i}{T_i} - \frac{\mu_k}{T_k} \right) \geq 0.$$

3. Minden  $i = 1, \dots, n$  esetén a **források**, amelyek időintervallumon értelmezett  $t \mapsto Q_{i,s}(t) \in (J/s)$  és  $t \mapsto G_{i,s}(t) \in (1/s)$  folytonos függvények.

4. A környezet folyamata, amely  $t \mapsto (E_a(t), V_a(t), N_a(t)) \in D_0 * \mathbb{R}^+$  időintervallumon adott folytonos függvény.

5. Az

$$\begin{aligned} \dot{E}_i &= Q_i + W_i + L_i & \dot{V}_i &= F_i, & \dot{N}_i &= G_i \\ & & & & & (i = 1, \dots, n) \end{aligned}$$

dinamikai egyenlet, ahol

$$Q_i := Q_{i,s} + Q_{ia} + \sum_{k=1}^n Q_{ik}, \quad F_i := F_{ia} + \sum_{k=1}^n F_{ik}, \quad G_i := G_{i,s} + G_{ia} + \sum_{k=1}^n G_{ik},$$

$$W_i := W_{ia} + \sum_{k=1}^n W_{ik}, \quad L_i := L_{ia} + \sum_{k=1}^n L_{ik},$$

és

$$Q_{ia} := \mathbf{Q}_{i0}(E_i, V_i, N_i, E_a, V_a, N_a), \quad \text{stb.}$$

## 15.2. Megjegyzések

1. A kölcsönösségi tulajdonság következtében az azonos indexű dinamikai mennyiségek nullák a veszteségi tényezőket kivéve, viszont azok lényegtelenek is, hiszen ahol szerephez jutnának (a dinamikai egyenletben), ott nullával szorozódnak.

2. A hőátadásokra nem vonatkozik a kölcsönösségi tulajdonság; csak az igaz, hogy  $Q_{ik} = -Q_{ki}$ , ha  $F_{ik} = 0$  és  $G_{ik} = 0$ .

3. A disszipációs tulajdonságban az egyenlőségre vonatkozó kikötésünk nem tartalmaz ellentmondást: nyilván egyenlőség teljesül, ha  $T_i = T_k$ ,  $P_i = P_k$  és  $\mu_i = \mu_k$ , de ez a dinamikai mennyiségek egyensúlyi tulajdonsága miatt maga után vonja, hogy a dinamikai mennyiségek a nulla értéket veszik fel.

4. Nem játszanak szerepet a leírásban a  $0k$  indexű dinamikai mennyiségek (amelyek a környezet folyamatára vonatkoznának, de az előre adva van); ezek csak a formai egyszerűség kedvéért jelentek meg (hogy ne kelljen különbséget tennünk az indexekben). Ha megadjuk a  $k0$  indexű dinamikai mennyiségeket, akkor a  $\mathbf{Q}_{0k}(E_0, V_0, N_0, E_k, V_k, N_k) := -\mathbf{Q}_{k0}(E_k, V_k, N_k, E_0, V_0, N_0)$  stb. meghatározással eleget tettünk a formai követelményeknek.

5. A környezet állandónak ("végtelen nagynak") képzelt tömege (azaz részecskeszáma) nem játszik explicit szerepet a leírásban, azonban a megfogalmazás egyszerűsége és egyöntetűsége érdekében az is megjelent a formulákban: a környezet részecskeszáma formális változó, amelytől semmi sem függ. A környezetet a fajlagos adataival jellemezzük, tehát a környezet adott folyamata valójában egy  $t \mapsto (e_a(t), v_a(t))$  függvény; ez meghatározza a környezet hőmérsékletét és nyomását, amelyek a legfontosabbak a gyakorlatban. Ezért sokszor a környezet folyamatának egy  $t \mapsto (T(t), P(t))$  függvényt tekintünk.

## 15.3. Az egyensúlyi és a disszipációs tulajdonság következményei

Használjuk a 15.1. definíció 2. pontjában bevezetett egyszerűsítő jelöléseket.

**Állítás** Legyen a munkavégzés és az energiaszállítás ideális.

1) Ha  $\mathbf{G}_{ik} = 0$ ,

(a) és  $\mathbf{F}_{ik} = 0$ ,  $\mathbf{Q}_{ik} \neq 0$ , akkor  $Q_{ik} > 0$  akkor és csak akkor, ha  $T_i - T_k < 0$ ,

(b) és  $\mathbf{Q}_{ik} = 0$ ,  $\mathbf{F}_{ik} \neq 0$ , akkor  $F_{ik} > 0$  akkor és csak akkor, ha  $P_i - P_k > 0$ ,

(c) és  $\mathbf{F}_{ik} \neq 0$ ,  $\mathbf{Q}_{ik} \neq 0$ , akkor

• ha  $P_i - P_k > 0$  és  $T_i - T_k = 0$ , akkor  $(E_i, V_i, N_i, E_k, V_k, N_k)$  rendelkezik egy olyan (matematikai) környezettel, hogy abban minden  $(E'_i, V'_i, N'_i, E'_k, V'_k, N'_k)$  esetén  $\mathbf{F}_{ik}(E'_i, V'_i, N'_i, E'_k, V'_k, N'_k) > 0$ ,

• ha  $T_i - T_k < 0$  és  $P_i - P_k = 0$ , akkor  $(E_i, V_i, N_i, E_k, V_k, N_k)$  rendelkezik egy olyan (matematikai) környezettel, hogy abban minden  $(E'_i, V'_i, N'_i, E'_k, V'_k, N'_k)$  esetén  $\mathbf{Q}_{ik}(E'_i, V'_i, N'_i, E'_k, V'_k, N'_k) > 0$ .

2) Ha  $\mathbf{G}_{ik} \neq 0$  és nem határozott előjelű,

(a) és  $\mathbf{F}_{ik} = 0$ ,  $\mathbf{Q}_{ik} = (\mathbf{T}_i \mathbf{s}_i) \mathbf{G}_{ik}$  akkor  $G_{ik} > 0$  akkor és csak akkor, ha  $\mu_i - \mu_k < -(T_i - T_k) s_i$ ,

(b) és  $\mathbf{F}_{ik} = 0$ ,  $\mathbf{Q}_{ik} \neq (\mathbf{T}_i \mathbf{s}_i) \mathbf{G}_{ik}$ , akkor ha  $\mu_i - \mu_k < 0$  és  $T_i = T_k$ , akkor  $(E_i, V_i, N_i, E_k, V_k, N_k)$  rendelkezik egy olyan (matematikai) környezettel, hogy az abba eső minden  $(E'_i, V'_i, N'_i, E'_k, V'_k, N'_k)$  esetén  $\mathbf{G}_{ik}(E'_i, V'_i, N'_i, E'_k, V'_k, N'_k) > 0$ ,

(c) és  $\mathbf{F}_{ik} \neq 0$ ,  $\mathbf{Q}_{ik} = (\mathbf{T}_i \mathbf{s}_i) \mathbf{G}_{ik}$ , akkor ha  $\mu_i - \mu_k < -(T_i - T_k) s_i$  és  $P_i = P_k = 0$ , akkor  $(E_i, V_i, N_i, E_k, V_k, N_k)$  rendelkezik egy olyan (matematikai) környezettel, hogy az abba eső minden  $(E'_i, V'_i, N'_i, E'_k, V'_k, N'_k)$  esetén  $\mathbf{G}_{ik}(E'_i, V'_i, N'_i, E'_k, V'_k, N'_k) > 0$ ,

(d) és  $\mathbf{F}_{ik} \neq 0$ ,  $\mathbf{Q}_{ik} \neq (\mathbf{T}_i \mathbf{s}_i) \mathbf{G}_{ik}$ , akkor ha  $\mu_i - \mu_k < 0$  és  $T_i - T_k = 0$ ,  $P_i - P_k = 0$ , akkor  $(E_i, V_i, N_i, E_k, V_k, N_k)$  rendelkezik egy olyan (matematikai) környezettel, hogy az abba eső minden  $(E'_i, V'_i, N'_i, E'_k, V'_k, N'_k)$  esetén  $\mathbf{G}_{ik}(E'_i, V'_i, N'_i, E'_k, V'_k, N'_k) > 0$ ,

és ugyanilyen kijelentéseket tehetünk a fordított egyenlőtlenségekkel.

**Bizonyítás** A disszipációs és egyensúlyi tulajdonságokból 1)(a) és 1)(b) nyilvánvaló. Megmutatjuk az 1)(c)-beli első összefüggést, a többit teljesen hasonlóan bizonyíthatjuk.

Legyen  $P_i > P_k$ . Ekkor az egyensúlyi tulajdonság szerint  $F_{ik}$  nem lehet nulla. Ha  $T_i - T_k = 0$ , akkor – lévén  $\mathbf{G}_{ik} = 0$  – a disszipációs tulajdonság miatt  $F_{ik} > 0$ . Mivel  $\mathbf{F}_{ik}$  folytonos függvény, a szóban forgó pont egy (matematikai) környezetében is nagyobb, mint nulla.

#### 15.4. Egyensúly

**Definíció** Az ismertett rendszer **nyugalmi állapotainak** a konstans folyamatokat nevezzük, amelyeket a folyamat állandó értékével, azaz egy  $((E_{i0}, V_{i0}, N_{i0}) \mid i = 1, \dots, n)$  állapottal adunk meg.

**Egyensúly** az olyan nyugalmi állapot, amelyben minden egyes dinamikai mennyiség a nulla értéket veszi fel; **stacionárius folyamat** az olyan nyugalmi állapot, amelyben az egyes dinamikai mennyiségek értékei nem mind nullák, de a dinamikai egyenlet jobb oldalán szereplő összegek értéke nulla.

Nyilvánvaló, hogy egyensúly csak olyan rendszerben lehetséges, amelyben minden forrás nulla. Tekintsük most egy olyan rendszer nyugalmi állapotát, amelyben minden forrás nulla. Ha ez nem volna egyensúly, akkor hő vagy térfogat vagy részecske áramolna a testek között, de úgy, hogy egy testbe pontosan

annyi áramlik be, mint ki. Gondoljunk például három testre: az elsőből a másodikba, a másodikból a harmadikba, a harmadikból az elsőbe áramlana ugyanannyi hő vagy térfogat vagy részecske. (A térfogatáramlás azt jelenti, hogy az egyik test térfogata növekszik a másik test térfogatának rovására). Tapasztalataink azt sugallják, hogy ez nem fordul elő, azaz ha nincsenek források, akkor stacionárius folyamat nem létezik. Ezt támasztja alá a következő eredmény.

**Állítás** *Ha a munkavégzések és az energiaszállítások ideálisak, akkor források híján minden nyugalmi állapot egyensúly.*

**Bizonyítás** Használjuk a 15.1. definíció 2. pontjában bevezetett egyszerűsítő jelöléseket. Azt kell megmutatnunk, hogy ha minden  $i = 1, \dots, n$  esetén

$$A_i := \sum_{k=0}^n A_{ik} = 0, \quad F_i := \sum_{k=0}^n F_{ik} = 0, \quad G_i := \sum_{k=0}^n G_{ik} = 0, \quad (*)$$

akkor

$$A_{ik} = 0, \quad F_{ik} = 0, \quad G_{ik} = 0 \quad (**)$$

minden  $i = 1, \dots, n$  és  $k = 0, 1, \dots, n$  esetén, (ami a  $0k$  indexű formális dinamikai mennyiségek bevezetésével egyenértékű azzal, hogy  $i$  a  $0$  értéket is felveszi).

A disszipációs tulajdonságból

$$\sum_{i,k=0}^n \left[ A_{ik} \left( \frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_k} \right) + F_{ik} \left( \frac{P_i}{T_i} - \frac{P_k}{T_k} \right) - G_{ik} \left( \frac{\mu_i}{T_i} - \frac{\mu_k}{T_k} \right) \right] \geq 0$$

adódik, ahol egyenlőség akkor és csak akkor áll, ha  $(**)$  teljesül. Végezzük el a következő egyszerű átalakításokat:

$$\begin{aligned} \sum_{i,k=0}^n A_{ik} \left( \frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_k} \right) &= \sum_{i,k=0}^n A_{ik} \left( \left( \frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_0} \right) - \left( \frac{1}{T_k} - \frac{1}{T_0} \right) \right) = \\ &= \sum_{i,k=0}^n A_{ik} \left( \frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_0} \right) + \sum_{i,k=0}^n A_{ki} \left( \frac{1}{T_k} - \frac{1}{T_0} \right) = \\ &= 2 \sum_{i,k=0}^n A_{ik} \left( \frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_0} \right) = 2 \sum_{i=0}^n A_i \left( \frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_0} \right). \end{aligned}$$

A második egyenlőségnél a kölcsönösségi tulajdonságot használtuk fel. Teljesen hasonlóan járhatunk el a rugódzásokat és az átvándorlásokat tartalmazó tagokkal; így kapjuk, hogy

$$\sum_{i=1}^n \left[ A_i \left( \frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_0} \right) + F_i \left( \frac{P_i}{T_i} - \frac{P_0}{T_0} \right) - G_i \left( \frac{\mu_i}{T_i} - \frac{\mu_0}{T_0} \right) \right] \geq 0,$$

ahol egyenlőség akkor és csak akkor áll, ha  $(**)$  teljesül. Itt az összegzés eredetileg nullától indulna, de a nulladik tag nulla, mert  $1/T_0 - 1/T_0$  stb. szorzók szerepelnek benne.

Nyilvánvaló, hogy  $(*)$  maga után vonja a fenti relációban az egyenlőséget, amiből pedig  $(**)$  következik.



### 15.5. Feladatok

1. Mutassuk meg, hogy ha  $\mathbf{G}_{ik} = 0$ , akkor “egymáshoz elég közeli”  $(E_i, V_i, N_i)$  és  $(E_k, V_k, N_k)$  esetén a disszipációs egyenlőtlenségben szereplő két tag külön-külön is nemnegatív.

2. Származtassunk a 15.3.-hoz hasonló összefüggéseket arra az esetre is, amikor  $\mathbf{G}_{ik} \geq 0$ .

3. Igazoljuk, hogy a 15.3. állítás és az előző két feladat eredménye akkor is igaz, ha a  $\mathbf{G}_{ik} = 0$  stb. kijelentéseket kicseréljük arra, hogy  $\mathbf{G}_{ik} \big|_{(E_i, V_i, N_i)} = 0$  stb. (lásd 10.7.)

4. Mit tudunk mondani 15.3. 1)(c) helyett mechanikailag erős rugódzásra?

## 16. Összefoglaló formulák

### 16.1. Bevezető megjegyzések

Az előbb ismertetett rendszerek leírását absztrakt keretbe foglalhatjuk össze, amely jól mutatja a matematikai struktúra lényegét.

Az egyszerűbb fogalmazás érdekében feltesszük, hogy nincsenek hőforrások és részecskeforrások; az egyensúlyra vonatkozó kijelentéseken túl minden, amit mondani fogunk, érvényben marad nem-nulla források esetén is, ezeknek az olvasó maga utána járhat.

### 16.2. A dinamikai egyenlet

$n$  testből és adott  $(E_a, V_a, N_a)$  folyamattal jellemzett környezetből (a konkrét rendszerek tárgyalásától eltérően itt célszerűbb ismét a környezetet ezzel a folyamattal jellemezni  $(T_a, P_a)$  helyett) álló rendszert vizsgálunk, ahol  $n$  tetszőleges pozitív egész szám. A testek rendszerének állapotai az

$$X := \left( (J) \times (m^3) \times \mathbb{R} \right)^n$$

vektortér

$$\prod_{i=1}^n (D_i * \mathbb{R}_0^+)$$

halmazában vannak, amelynek elemeit röviden így jelöljük:

$$x := (x_i \mid i = 1, \dots, n) := \left( (E_i, V_i, N_i) \mid i = 1, \dots, n \right).$$

A célszerűség kedvéért megengedtük azt is, hogy egy test részecskeszáma nulla legyen, hiszen előfordulhat, hogy egy folyamat során egy test “kiürül”.

Egy test nulla részecskeszámú állapotában a teljes energia és teljes térfogat is nulla; ez a nem nulla részecskeszámú állapotok halmazának különleges határpontja, amely a többiektől eltérő tulajdonságokkal rendelkezik. A továbbiakban olyan folyamatokat tekintünk, amelyek az

$$X_D := \prod_{i=1}^n (D_i * \mathbb{R}^+)$$

halmazban haladnak, azaz egyik test részecskeszáma sem nulla. Egy ilyen folyamat “befuthat” az  $X_D$  határára egy olyan állapotba, amelyben bizonyos testek részecskeszáma nulla, “kifuthat” egy ilyenből, vagy ott “maradhat”.

Az egyszerű fogalmazás érdekében célszerű a  $T$  hőmérséklet helyett  $kT$ -t tekinteni, ahol  $k$  a Boltzmann-állandó;  $kT$  energia dimenziójú, azaz  $kT \in (J)$ .

Egydimenziós vektortér duálisa a “reciproka”, azaz  $(J)$  duálisa  $(1/J)$  stb., ezért az igaz, hogy a kanonikus intenzív mennyiségek értékeinek összességére

$$y := (y_i \mid i = 1, \dots, n) := \\ := \left( \left( \frac{1}{kT_i}, \frac{P_i}{kT_i}, -\frac{\mu_i}{kT_i} \right) \mid i = 1, \dots, n \right) \in X^* = \left( \left( \frac{1}{J} \right) \times \left( \frac{1}{m^3} \right) \times \mathbb{R} \right)^n$$

teljesül.

Ezért a testek kanonikus intenzív mennyiségeinek Descartes-szorzata

$$\mathbf{y} := \prod_{i=1}^n \mathbf{y}_i := \prod_{i=1}^n \left( \frac{1}{k\mathbf{T}_i}, \frac{\mathbf{P}_i}{k\mathbf{T}_i}, -\frac{\mu_i}{k\mathbf{T}_i} \right) : X_D \rightarrow X^*$$

folytonos függvény, amely folytonosan differenciálható az

$$X_R := \prod_{i=1}^N (\mathbb{R}_i * \mathbb{R}^+)$$

halmazon.

A szokásos szimbólumokkal megjelenített

$$\dot{E}_i = Q_{ia} + W_{ia} + L_{ia} + \sum_{k=1}^n (Q_{ik} + W_{ik} + L_{ik}),$$

$$\dot{V}_i = F_{ia} + \sum_{k=1}^n F_{ik} \quad \dot{N}_i = G_{ia} + \sum_{k=1}^n G_{ik}$$

$$(i = 1, \dots, n)$$

dinamikai egyenletet az

$$x_a := (E_a, V_a, N_a)$$

és

$$\mathbf{R}_{ik} := (\mathbf{Q}_{ik} + \mathbf{W}_{ik} + \mathbf{L}_{ik}, \mathbf{F}_{ik}, \mathbf{G}_{ik}) : \\ (\mathbb{D}_i * \mathbb{R}^+) \times (\mathbb{D}_k * \mathbb{R}^+) \rightarrow ((J/s) \times (m^3/s) \times (1/s)) \\ (i, k = 0, 1, \dots, n)$$

jelöléssel

$$\dot{x}_i = \mathbf{R}_{i0}(x_i, x_a) + \sum_{k=1}^n \mathbf{R}_{ik}(x_i, x_k) \quad (i = 1, \dots, n)$$

alakba írhatjuk, vagy még rövidebben, az

$$\mathbf{R}(x, x_0) := \left( \mathbf{R}_{i0}(x_i, x_0) + \sum_{k=1}^n \mathbf{R}_{ik}(x_i, x_k) \mid i = 1, \dots, n \right)$$

$$(x \in X_D, x_0 \in D_0 * \mathbb{R}^+)$$

jelöléssel

$$(x : I \rightarrow X_D)? \quad \dot{x} = \mathbf{R}(x, x_a)$$

alakba.

Ha  $\mathbf{R}(x, x_0)$  függ  $x_0$ -tól, akkor nyugalmi állapot csak úgy lehet, hogy  $x_a$  állandó. Láttuk 15.4. pontban, hogy ez esetben ideális munkavégzés és energiaszállítás esetén  $x$  akkor és csak akkor egyensúly, ha  $\mathbf{R}(x, x_a) = 0$  (azaz minden nyugalmi állapot egyensúly).

A testek és a környezet közötti termodinamikai erők Descartes-szorzata fontos szerepet játszik a továbbiakban:

**Definíció** Az

$$\mathbf{F}(x, x_0) := (\mathbf{y}_i(x_i) - \mathbf{y}_0(x_0) \mid i = 1, \dots, n) \quad (x \in X_D, x_0 \in D_0 * \mathbb{R}^+)$$

formulával meghatározott  $\mathbf{F} : X_D \times (D_0 * \mathbb{R}^+) \rightarrow X^*$  függvényt **névleges termodinamikai erőnek** hívjuk.

Itt emlékeztetünk arra, hogy csak nem-nulla részecskeszámú állapotokat vetünk figyelembe, hiszen a nulla részecske számú állapotra az intenzív mennyiségek és így a termodinamikai erők sincsenek értelmezve.

### 16.3. Kényszerek

#### 16.3.1. Bevezető gondolatok

A kényszerekkel kapcsolatos mondandónk megvilágítására a 13.5., 13.7., 14.5. és 14.4. pontban tárgyalt rendszereket vesszük:

1. egy állandó részecskeszámú test a környezettől hőszigetelve (és ideális munkavégzéssel),
2. egy állandó részecskeszámú test állandó nyomáson adott környezetben,
3. két állandó részecskeszámú test a környezettől teljesen elszigetelve,
4. két állandó részecskeszámú test rögzített együttes térfogattal.

A kényszer kifejezései ezekben az esetekben rendre a következők:

$$\begin{aligned} \dot{E} + \mathbf{P}(E, V)\dot{V} &= 0, & \dot{N} &= 0, \\ \frac{\partial \mathbf{P}(E, V)}{\partial E}\dot{E} + \frac{\partial \mathbf{P}(E, V)}{\partial V}\dot{V} &= 0, & \dot{N} &= 0, \\ \dot{E}_1 + \dot{E}_2 &= 0, & \dot{V}_1 + \dot{V}_2 &= 0, & \dot{N}_1 &= 0, & \dot{N}_2 &= 0, \\ \dot{V}_1 + \dot{V}_2 &= 0, & \dot{N}_1 &= 0, & \dot{N}_2 &= 0. \end{aligned}$$

Hasonlóan fogalmazható meg a kényszer a 13. és 14. fejezetben tárgyalt többi esetben is. Ha a testek között részecskeáramlás is lehetséges (diffúziós folyamatok és fázisátalakulások), a kényszerek egy kicsit szélesebb körűek lehetnek, mint az előző fejezetben. Nevezetesen, itt a kényszerek mind “egyenlőség”-típusúak, ott viszont előfordulhatnak “egyenlőtlenység”-típusú kényszerek is: a félig átteresztő falak azt jelentik, hogy bizonyos átvándorlások nem-pozitívok vagy nem-negatívok. A következőkben ez utóbbiakat kizárjuk a vizsgálatainkból; majd 19.7. pontban tárgyalunk egy ilyen problémát.

A fenti példákban a jobb oldalon a nullák más és más térben vannak; alkalmas állandókkal való szorzással elérhetjük, hogy mindig a valós számok nullája szerepeljen, ezáltal egységesítjük a formulákat. A kényszer tehát azt jelenti, a folyamatsebességek adott összefüggésnek tesznek eleget, közelebbről: a folyamatsebességek egy függvényegyütthatós lineáris kombinációja nulla. Mivel az összefüggés minden folyamatra igaz, a fenti egyenlőségek úgy is fennállnak, hogy a folyamatsebességek helyett a megfelelő dinamikai mennyiséget írjuk be.

Ennek megfelelően általánosan a kényszer első tulajdonságát a következőképp fogalmazzuk meg.

Adott az  $X_D \rightarrow X^*$  folytonos leképezéseknek egy  $\Gamma$  részhalmaza úgy, hogy minden  $x \in X_D$  esetén  $\{\gamma(x) \mid \gamma \in \Gamma\}$  lineárisan független, és

$$\gamma(x)\mathbf{R}(x, x_0) = 0 \quad (\gamma \in \Gamma, x \in X_D, x_0 \in D_0 * \mathbb{R}^+), \quad (*)$$

vagy a későbbiekben is gyakran használt

$$K(x) := \bigcap_{\gamma \in \Gamma} \text{Ker} \gamma(x)$$

jelöléssel

$$\mathbf{R}(x, x_0) \in K(x)/s \quad (x \in X_D, x_0 \in D_0 * \mathbb{R}^+)$$

(itt szükségszerűen megjelenik az  $s$  időegységgel (secundummal) való osztás).

$K(x)$ -et az  $x$ -hez tartozó **kényszer-altérnek** hívjuk.

Egyszerű tény, hogy (\*) egyenértékű azzal, hogy a környezet minden  $x_a$  folyamata esetén minden  $x : I \rightarrow X_D$  folyamatra és a  $\Gamma$  minden  $\gamma$  elemére  $(\gamma \circ x)\dot{x} = 0$  áll fenn; továbbá minden kényszer-altér  $2n - |\Gamma|$  dimenziós, ahol  $|\Gamma|$  a  $\Gamma$  számossága.

### 16.3.2. Az effektív termodinamikai erő

A fent leírtak önmagukban még nem elegendők, hiszen adott  $x$  és tetszőleges  $x_0$  mellett általában sokféleképpen lehet olyan  $K(x)$  alteret kijelölni, amely tartalmazza  $\mathbf{R}(x, x_0)$ -t.

A kényszer további alaptulajdonságát a termodinamikai erőkkel illetve az egyensúllyal fogalmazzuk meg. Nézzük meg a kijelölt példáinkon, hogyan.

1. Egy állandó részecskeszámú test adiabatikus folyamatai esetén az (egy dimenziós) kényszer-altereket  $(-P, 1, 0)$  alakú elemek feszítik ki. Alkalmazva ezekre az

$$\left( \frac{1}{kT} - \frac{1}{kT_0}, \frac{P}{kT} - \frac{P_0}{kT_0}, -\frac{\mu}{kT} + \frac{\mu_0}{kT_0} \right)$$

névleges termodinamikai erőt (mint  $(J) \times (m^3) \times \mathbb{R}$  duálisának elemét); az

$$\left( \frac{1}{kT} - \frac{1}{kT_0} \right) (-P) + \left( \frac{P}{kT} - \frac{P_0}{kT_0} \right) = \frac{1}{kT_0} (P - P_a)$$

eredményt kapjuk, és ez a "valódi" termodinamikai erő. Utalunk ugyanis a 12.5. pontban mondottakra: hőszigetelés esetén nem  $\frac{P}{T} - \frac{P_a}{T_a}$ , hanem  $P - P_a$  (illetve ezzel arányos mennyiség) a hajtóerő, amelynek a nulla értéke jellemzi az egyensúlyt.

2. Egy állandó részecskeszámú test adott környezetbeli  $P_b$  nyomású izobár folyamatai esetén a rugódzás arányos a hőátadással,  $\mathbf{F}(E, V, N, E_0, V_0, N_0) = \alpha(E, V, N)\mathbf{Q}(E, V, N, E_0, V_0, N_0)$ , tehát a dinamikai egyenlet

$$\dot{E} = (1 - P_0\alpha)Q, \quad \dot{V} = \alpha Q, \quad \dot{N} = 0.$$

Ez azt jelenti, hogy az olyan  $(E, V, N)$  pontban, amelyre  $\mathbf{P}(E, V, N) = P_b$ , az (egy dimenziós) kényszer-alteret az  $(1 - P_b\alpha(E, V, N), \alpha(E, V, N), 0)$  vektor feszíti ki. Alkalmazzuk a kényszer-altér vektoraira az előző bekezdésben szereplő névleges termodinamikai erőt:

$$\left(\frac{1}{kT} - \frac{1}{kT_0}\right)(1 - P_b\alpha) + \left(\frac{P_b}{kT} - \frac{P_0}{kT_0}\right)\alpha = \frac{1}{kT} - \frac{1}{kT_0} + \frac{\alpha}{kT_0}(P_b - P_0).$$

Eredményül megkaptuk a “valódi” termodinamikai erőt: ennek a nulla értéke jellemzi az egyensúlyt, ha a környezet  $P_a$  nyomása állandó és  $P_b = P_a$ , és nem vesz fel nulla értéket (nincs egyensúly), ha  $P_b \neq P_a$  (lásd a 16.10. 3. feladatot).

3. Két állandó részecskeszámú, kölcsönható, a környezettől elszigetelt test esetén a (két dimenziós) kényszer-alteret az  $(1, 0, 0, -1, 0, 0)$  és  $(0, 1, 0, 0, -1, 0)$  vektorok feszítik ki. Alkalmazva ezekre az

$$\left(\frac{1}{kT_1} - \frac{1}{kT_0}, \frac{P_1}{kT_1} - \frac{P_0}{kT_0}, -\frac{\mu_1}{kT_1} + \frac{\mu_0}{kT_0}, \frac{1}{kT_2} - \frac{1}{kT_0}, \frac{P_2}{kT_2} - \frac{P_0}{kT_0}, -\frac{\mu_2}{kT_2} + \frac{\mu_0}{kT_0}\right)$$

névleges termodinamikai erőt, az

$$\left(\frac{1}{kT_1} - \frac{1}{kT_2}\right) \quad \text{és} \quad \left(\frac{P_1}{kT_1} - \frac{P_2}{kT_2}\right)$$

eredményt kapjuk; ezek együttese a “valódi” termodinamikai erő.

4. Két állandó részecskeszámú, kölcsönható, rögzített együttes térfogatú test esetén a (három dimenziós) kényszer-alteret az  $(1, 0, 0, 0, 0, 0)$ ,  $(0, 0, 0, 1, 0, 0)$  és  $(0, 1, 0, 0, -1, 0)$  vektorok feszítik ki. Alkalmazva ezekre az előző bekezdésben szereplő névleges termodinamikai erőt, az

$$\left(\frac{1}{kT_1} - \frac{1}{kT_0}\right), \quad \left(\frac{1}{kT_2} - \frac{1}{kT_0}\right), \quad \left(\frac{P_1}{kT_1} - \frac{P_2}{kT_2}\right)$$

eredményt kapjuk. Itt nem jelenik meg a valódi termodinamikai erő összes tagja, mert  $\left(\frac{1}{kT_1} - \frac{1}{kT_2}\right)$  hiányzik; ez azonban a fenti független tagokból már kifejezhető.

Eredményeink alapján általában azt várhatjuk, hogy a névleges termodinamikai erőnek a leszűkítése a kényszer-altérre, azaz

$$\mathbf{F}(x, x_0)|_{K(x)} \in K(x)^*$$

az adott kényszernek megfelelő “valódi” termodinamikai erő tagjaiból tevődik össze oly módon, hogy a szóban forgó tagok függetlenek, és a többi kifejezhető ezek függvényeként.

**Definíció** Legyen  $\Gamma$  a 16.3.1. szerint adva. Az

$$(x, x_0) \mapsto \mathbf{F}_\Gamma(x, x_0) := \mathbf{F}(x, x_0)|_{K(x)} \in K(x)^* \quad (x \in X_D, x_0 \in D_0 * \mathbb{R}^+)$$

függvényt a  $\Gamma$ -hoz tartozó **effektív termodinamikai erőnek** hívjuk.

Itt meg kell jegyeznünk, hogy ennek a hozzárendelésnek az érkezési halmaza (általában) minden pontban más és más; ezért mint függvény valójában az  $\bigcup_{x \in X_D} \{x\} \times K(x)$  vektornyaláb úgynevezett szeléseként értelmezhető.

Azt követeljük meg a kényszereknek az előbb felsorolt alaptulajdonságain túl, hogy a nyugalmi állapotot (egyensúlyt vagy stacionárius állapotot) az effektív termodinamikai erő eltűnése jellemezze:  $\mathbf{R}(x, x_0) = 0$  akkor és csak akkor, ha  $\mathbf{F}_\Gamma(x, x_0) = 0$ .

### 16.3.3. Pontos meghatározás

**Definíció** Használjuk az  $n$  testből álló termodinamikai rendszerre vonatkozó 16.2. pontbeli összefoglaló jelöléseket. A rendszerre kirótt kényszernek hívjuk az  $X_D \rightarrow X^*$  folytonos leképezéseknek egy  $\Gamma$  részhalmazát, ha

- (i) minden  $x \in X_D$  esetén  $\{\gamma(x) \mid \gamma \in \Gamma\}$  lineárisan független,
- (ii)  $\mathbf{R}(x, x_0) \in K(x)/s$  minden  $x \in X_D$  és  $x_0 \in D_0 * \mathbb{R}^+$  esetén, ahol  $K(x) := \bigcap_{\gamma \in \Gamma} \text{Ker} \gamma(x)$ ,
- (iii)  $\mathbf{R}(x, x_0) = 0$  akkor és csak akkor, ha  $\mathbf{F}(x, x_0)|_{K(x)} = 0$  ( $x \in X_D, x_0 \in D_0 * \mathbb{R}^+$ ).

Kényszermentes a rendszer, ha  $\Gamma = \emptyset$ , azaz  $K(x) = X$  minden  $x \in X_D$  esetén. Ekkor az effektív termodinamikai erő megegyezik a névleges termodinamikai erővel.

A kényszert differenciálhatónak, folytonosan differenciálhatónak, kétszer differenciálhatónak stb. nevezzük, ha minden  $\gamma \in \Gamma$  differenciálható stb. függvény leszűkítése.

### 16.3.4. A kényszerek osztályozása

**Holonomnak** nevezzük a kényszert, ha minden  $\gamma \in \Gamma$  esetén van olyan  $\varphi_\gamma : X \rightarrow \mathbb{R}$  folytonosan differenciálható függvény, amelynek értelmezési tartománya magában foglalja  $X_D$ -t, és  $\gamma = D\varphi_\gamma|_{X_D}$ ; ellenkező esetben a kényszer **anholonom**.

Jól ismert tény: a folytonosan differenciálható kényszer holonom voltának szükséges feltétele, hogy minden  $\gamma$  második deriváltja – amely  $X_D \rightarrow \text{Bilin}(X \times X, \mathbb{R})$  leképezés – mindenütt legyen szimmetrikus.

Megjegyezzük, hogy az üres kényszer holonom.

### 16.3.5. Kényszer-részsokaságok

Legyen a kényszer holonom, és legyen  $\varphi_\gamma : X \rightarrow \mathbb{R}$  mint az előbb. Ekkor bármely  $x : I \rightarrow X_D$  folyamatra és a  $\Gamma$  minden  $\gamma$  elemére  $D\varphi_\gamma(x)\dot{x} = 0$  azaz  $\varphi_\gamma \circ x = \text{const}$ . Ha tehát  $c_\gamma \in \text{Ran} \varphi_\gamma$  és  $c := (c_\gamma \mid \gamma \in \Gamma)$ , akkor

$$U(c) := \bigcap_{\gamma \in \Gamma} \varphi_\gamma^{-1}(\{c_\gamma\})$$

a dinamikai egyenlet invariáns halmaza. Mivel  $\{D\varphi_\gamma(x) \mid \gamma \in \Gamma\}$  lineárisan független minden  $x \in U(c)$  esetén,  $U(c)$  az  $X$ -nek  $2n - |\Gamma|$  dimenziós részsokasága.

Nyilvánvaló, hogy különböző  $c$ -khez tartozó  $U(c)$ -k diszjunktak, és uniójuk tartalmazza az egész  $X_D$ -t.

Tudjuk, hogy  $x \in X_D$  esetén  $K(x) = \bigcap_{\gamma \in \Gamma} \text{Ker}(\text{D}\varphi_\gamma(x)) = T_x(U_c)$ , ahol az utóbbi jelöli, mint szokásosan, az  $U_c$  részsokaság  $x$  feletti érintőterét.

Általában (nem csak holonom kényszer esetén) az  $U \subset X$  részsokaságot **kényszer-részsokaságnak** hívjuk, ha

$$T_x(U) = K(x) \quad (x \in U \cap X_D). \quad (*)$$

Ha  $U$  kényszer-részsokaság, akkor

$$\mathbf{R}(x, x_0) \in T_x(U) = K(x) \quad (x \in U \cap X_D).$$

Azt mondjuk, hogy a kényszer **rétegezés**, ha az  $X_D$  minden pontjához van a pontot tartalmazó kényszer-részsokaság.

A holonom kényszerek rétegezések, de anholonom kényszer is lehet rétegezés.

A kijelölt példáink közül csak a 2-ben adott kényszer anholonom, de az is rétegezés.

## 16.4. A pszeudolineáris eset

### 16.4.1. A névleges vezetési mátrix

Jelölje  $\mathbf{C}_{ik}$  az  $i$ -ik és  $k$ -ik test ( $i, k = 0, 1, \dots, n$ ) közötti kanonikus vezetési mátrixot (lásd a 12.4. fejezetet); ekkor

$$\mathbf{R}_{ik}(x_i, x_k) = \mathbf{C}_{ik}(x_i, x_k)(\mathbf{y}_i(x_i) - \mathbf{y}_k(x_k)).$$

Egyszerűen adódik, hogy

$$\sum_{k=0}^n \mathbf{C}_{ik}(x_i, x_k)(\mathbf{y}_i(x_i) - \mathbf{y}_k(x_k)) = \sum_{k=1}^n \mathbf{B}_{ik}(x, x_0)(\mathbf{y}_k(x_k) - \mathbf{y}_0(x_0)),$$

ahol

$$\mathbf{B}_{ik}(x, x_0) := \begin{cases} -\mathbf{C}_{ik}(x_i, x_k) & \text{ha } i \neq k, \\ \mathbf{C}_{i0}(x_i, x_0) + \sum_{j=1}^n \mathbf{C}_{ij}(x_i, x_j) & \text{ha } i = k. \end{cases}$$

Így a

$$\mathbf{B}(x, x_0) := (\mathbf{B}_{ik}(x, x_0) \mid i, k = 1, \dots, n) \quad (x \in X_D, x_0 \in D_0 * \mathbb{R}^+) \quad (*)$$

jelöléssel és a névleges termodinamikai erővel

$$\mathbf{R}(x, x_0) = \mathbf{B}(x, x_0)\mathbf{F}(x, x_0),$$

azaz a dinamikai egyenlet

$$(x : I \rightarrow X_D)? \quad \dot{x} = \mathbf{B}(x, x_a)\mathbf{F}(x, x_a)$$

alakú.

Itt a dinamikai egyenlet jobb oldalán a testek közötti termodinamikai erők helyett expliciten csak a névleges termodinamikai erő, azaz a testek és a környezet közötti termodinamikai erők Descartes-szorzata jelenik meg. Ezért ez a forma fizikailag indokolatlannak tűnik, amit szembetűnően mutat a környezettől teljesen elszigetelt testek esete: ekkor  $\mathbf{C}_{i0} = 0$  minden  $i$ -re, azaz egyik  $\mathbf{y}_i(x_i) - \mathbf{y}_0(x_a)$  sem szerepel az eredeti dinamikai egyenletben. Később azonban látjuk, mi az értelme és az előnye ennek a formának.

**Definíció** A (\*) formulával bevezetett  $\mathbf{B} : X_D \times D_0 * \mathbb{R}^+ \rightarrow \text{Lin}(X^*, X/s)$  függvényt **névleges vezetési mátrixnak** hívjuk.

#### 16.4.2. Megjegyzés

Érdemes figyelni arra, hogy a kölcsönösségi tulajdonság szerint

$$\begin{aligned} \mathbf{C}_{ik}(x_i, x_k)(\mathbf{y}_i(x_i) - \mathbf{y}_k(x_k)) &= -\mathbf{C}_{ki}(x_k, x_i)(\mathbf{y}_k(x_k) - \mathbf{y}_i(x_i)) = \\ &= \mathbf{C}_{ki}(x_k, x_i)(\mathbf{y}_i(x_i) - \mathbf{y}_k(x_k)), \end{aligned}$$

amiből nem következik, hogy

$$\mathbf{C}_{ik}(x_i, x_k) = \mathbf{C}_{ki}(x_k, x_i). \quad (*)$$

Mintegy azonban a vezetési mátrix önmagában sohasem fordul elő, mindig csak a termodinamikai erővel szorozva, nem szűkítjük az általánosságot, ha a továbbiakban feltesszük, hogy (\*) teljesül.

Ebből a megállapodásunkból következő egyszerű tény, hogy ha a testek közötti vezetési mátrixok (a párközi vezetési mátrixok) adott helyen felvett értékei – azaz  $\mathbf{C}_{ik}(x_i, x_k)$  – mind szimmetrikusak, akkor névleges vezetési mátrixnak a megfelelő helyen felvett értéke – azaz  $\mathbf{B}(x, x_0)$  – is szimmetrikus.

#### 16.4.3. Az effektív vezetési mátrix

Figyeljünk fel két dologra.

Először:  $\gamma(x)\mathbf{B}(x, x_0)\mathbf{F}(x, x_0) = 0$  esetén  $\gamma(x)\mathbf{B}(x, x_0) \neq 0$  lehet még akkor is, ha  $\mathbf{F}(x, x_0) \neq 0$ , tehát nem feltétlenül teljesül, hogy  $\text{Ran}\mathbf{B}(x, x_0) \subset K(x)$ .

Másodszor: általában nem igaz, hogy a névleges termodinamikai erő helyett az effektív termodinamikai erőt is szerepeltethetjük  $\mathbf{R}$  pszeudolineáris előállításában.

**Definíció** A névleges vezetési mátrix **illeszkedik a kényszerhez**, ha minden  $x \in X_D$ ,  $x_0 \in D_0 * \mathbb{R}^+$  esetén létezik  $\mathbf{B}_\Gamma(x, x_0) \in \text{Lin}(K(x)^*, K(x)/s)$  úgy, hogy

$$\mathbf{B}(x, x_0)\mathbf{F}(x, x_0) = \mathbf{B}_\Gamma(x, x_0)\mathbf{F}_\Gamma(x, x_0).$$

Ekkor az  $(x, x_0) \mapsto \mathbf{B}_\Gamma(x, x_0)$  függvényt a  $\Gamma$ -hoz tartozó **effektív vezetési mátrixnak** hívjuk.

Itt is ugyanazt a megjegyzést kell tennünk ennek a függvénynek a pontos értelmezéséről, mint 16.3.2. pontban.

Kényszermentes rendszerre az effektív vezetési mátrix megegyezik a névleges vezetési mátrixszal.

#### 16.4.4. Az effektív vezetési mátrix és a névleges vezetési mátrix kapcsolata

Az

$$i(x) : K(x) \rightarrow X$$

kanonikus beágyazás (amely lineáris injekció)

$$i(x)^* : X^* \rightarrow K(x)^*$$



transzponáltjával (amely lineáris szürjekció)

$$i(x)\mathbf{B}_\Gamma(x, x_0)i(x)^* = \mathbf{B}(x, x_0) \quad (x \in X_D, x_0 \in D_0 * \mathbb{R}^+)$$

formában írhatjuk le a kétféle vezetési mátrix közötti összefüggést.

A továbbiakban a pszeudolineáris esetben mindig feltesszük, hogy létezik az effektív vezetési mátrix (azaz a névleges vezetési mátrix illeszkedik a kényszerhez). Elméleti szempontból az effektív vezetési mátrix a lényeges, de gyakorlati szempontból a névleges is igen fontos, mert sokkal egyszerűbb matematikai objektum, ezért könnyebb a tulajdonságait vizsgálni, amelyek viszont tükrözik az effektív mátrix tulajdonságait a következőképp (lásd a Függelék 5. pontját):

- $\text{Ker}\mathbf{B}(x, x_0) \supset K(x)^\circ$ , továbbá  $\text{Ker}\mathbf{B}_\Gamma(x, x_0) = \{0\}$  pontosan akkor, ha  $\text{Ker}\mathbf{B}(x, x_0) = K(x)^\circ$ .

- $\mathbf{B}_\Gamma(x, x_0)$  pontosan akkor szimmetrikus, ha  $\mathbf{B}(x, x_0)$  szimmetrikus,

- $\mathbf{B}_\Gamma(x, x_0)$  pontosan akkor pozitív szemidefinit, ha  $\mathbf{B}(x, x_0)$  pozitív szemidefinit.

Továbbá azt tudjuk, hogy

- a névleges vezetési mátrix akkor és csak akkor illeszkedik a kényszerhez, ha minden  $x$ -re  $\text{Ran}\mathbf{B}(x, x_0) \subset K(x)$  és  $\text{Ker}\mathbf{B}(x, x_0) \subset K(x)^\circ$ , ami egyenértékű azzal, hogy  $\gamma(x)\mathbf{B}(x, x_0) = 0$  és  $\mathbf{B}(x, x_0)\gamma(x) = 0$  minden  $\gamma \in \Gamma$  esetén,

- ha  $\text{Ran}\mathbf{B}(x, x_0) \subset K(x)$  és  $\mathbf{B}(x, x_0)$  szimmetrikus minden  $x$ -re, akkor a névleges vezetési mátrix illeszkedik a kényszerhez.

## 16.5. A disszipációs tulajdonság

A továbbiakban feltesszük, hogy a munkavégzések és energiaszállítások ideálisak.

Ekkor összefoglaló jelölésünkkel a dinamikai mennyiségek disszipációs tulajdonságát (lásd 15.1.)

$$(\mathbf{y}_i(x_i) - \mathbf{y}_k(x_k))\mathbf{R}_{ik}(x_i, x_k) \geq 0 \quad (i, k = 0, 1, \dots, n),$$

alakba írhatjuk, és itt egyenlőség akkor és csak akkor áll, ha  $\mathbf{R}_{ik}(x_i, x_k) = 0$  minden  $i$  és  $k$  esetén.

Ebből az adódik, hogy

$$\mathbf{F}(x, x_0)\mathbf{R}(x, x_0) \geq 0 \quad (x \in X_D, x_0 \in D_0 * \mathbb{R}^+), \quad (*)$$

és egyenlőség pontosan akkor áll, ha  $\mathbf{R}(x, x_0) = 0$ .

Minthogy  $\mathbf{R}(x, x_0)$  benne van  $K(x)$ -ban, a fenti egyenlőtlenségből következik, hogy

$$\mathbf{F}_\Gamma(x, x_0)\mathbf{R}(x, x_0) \geq 0 \quad (x \in X_D, x_0 \in D_0 * \mathbb{R}^+),$$

és a kényszernek a 16.3.3. pontbeli definíció (iii) tulajdonsága alapján a fenti összefüggésben akkor és csak akkor áll egyenlőség, ha  $\mathbf{F}_\Gamma(x, x_0) = 0$ .

Pszeudolineáris esetben ezek az egyenlőtlenségek

$$\mathbf{F}(x, x_0)\mathbf{B}(x, x_0)\mathbf{F}(x, x_0) \geq 0 \quad (x \in X_D, x_0 \in D_0 * \mathbb{R}^+),$$

illetve, ha a névleges vezetési mátrix illeszkedik a kényszerhez,

$$\mathbf{F}_\Gamma(x, x_0)\mathbf{B}_\Gamma(x, x_0)\mathbf{F}_\Gamma(x, x_0) \geq 0 \quad (x \in X_D, x_0 \in D_0 * \mathbb{R}^+) \quad (**)$$

alakúak lesznek, és egyenlőség pontosan akkor áll, ha  $\mathbf{F}_\Gamma(x, x_0) = 0$ .

A (\*\*) formula csábít, hogy azt higgyük,  $\mathbf{B}_\Gamma(x, x_0)$  pozitív definit, de legalábbis pozitív szemidefinit; ez azonban csak akkor lenne igaz, ha nemcsak  $\mathbf{F}_\Gamma(x, x_0)$ -ra, hanem helyette  $K(x)^*$  minden  $v(x)$  elemére teljesülne ilyen egyenlőtlenség.

### 16.6. Az egyensúly stabilitása

Tegyük fel a következőkben, hogy a környezet állandó és a testek entropikusak. Ekkor

$$\begin{aligned} \mathbf{L} : X_D \rightarrow (J/K), \quad (E_1, V_1, N_1, \dots, E_n, V_n, N_n) \mapsto \\ \mapsto \sum_{i=1}^n \left( \mathbf{S}_i(E_i, V_i, N_i) - \frac{E_i + P_a V_i - \mu_a N_i}{T_a} \right) \end{aligned}$$

– 13.2.5. és 14.2.4. mintájára – additív konstans erejéig a testek és a környezet összentrópiája, amelyet az

$$y_a := \left( \frac{1}{T_a}, \frac{P_a}{T_a}, -\frac{\mu_a}{T_a} \right)$$

jelöléssel

$$\mathbf{L}(x) = \sum_{i=1}^N (\mathbf{S}_i(x_i) - (y_a | x_i))$$

alakba is írhatunk. Ez olyan függvény, amely kétszer folytonosan differenciálható  $X_R$ -en, és ennek a halmaznak minden  $x$  elemére

$$\mathbf{F}(x, x_a) = \mathbf{D}\mathbf{L}(x) \quad (*)$$

teljesül, továbbá  $\mathbf{D}^2\mathbf{L}(x)$  negatív szemidefinit, és magját az

$$(x_1, 0, 0, \dots, 0), \quad (0, x_2, 0, \dots, 0), \quad \dots \quad (0, 0, 0, \dots, x_n)$$

vektorok feszítik ki (lásd 8.4.).

Legyen  $U$  kényszer-részsokaság  $X_R$ -ben. Emlékeztetünk: az  $x_o$  állapot  $U$ -ban pontosan ekkor egyensúly, ha  $\mathbf{F}_\Gamma(x_o, x_a) = 0$ , azaz 16.3.3. (\*) alapján ha  $\mathbf{D}\mathbf{L}(x_o)|_{T_{x_o}(U)} = 0$ .

Felhívjuk az olvasó figyelmét: a speciális rendszerek tárgyalásánál megszo-  
kott, az egyensúlyra utaló  $o$  indexet ne keverje össze a környezetre utaló  $0$  in-  
dexszel!

**Állítás** *Használjuk az előző jelöléseket, és emlékezzünk a megszorításainkra:*

- *nincsenek hő- sem anyagforrások,*
- *a munkavégzések és energiaszállítások ideálisak,*
- *a környezet állandó,*
- *a testek entropikusak.*

*Legyen  $U$  kényszer-részsokaság  $X_R$ -ben, és  $x_o \in U$  egyensúly. Ha*

*(i)  $\text{Ker}(\mathbf{D}^2\mathbf{L}(x_o)) \cap T_{x_o}(U) = \{0\}$ ,*

*(ii) létezik  $U$ -nak olyan kétszer differenciálható  $p$  paraméterezése  $x_o$  környe-  
zetében, amelyre  $\mathbf{D}\mathbf{L}(x_o)\mathbf{D}^2p(p^{-1}(x_o))$  negatív szemidefinit,*

*akkor  $x_o$  aszimptotikusan stabil az  $U$  feltétel mellett.*

**Bizonyítás** Ha  $p$  az  $U$  kétszer differenciálható paraméterezése az  $x_o$  környezetében, akkor az  $\Lambda := \mathbf{L} \circ p$  függvény kétszer differenciálható, és

$$D\Lambda(\xi) = D\mathbf{L}(p(\xi))Dp(\xi), \quad (*)$$

$$D^2\Lambda(\xi) = D^2\mathbf{L}(p(\xi)) \circ (Dp(\xi) \times Dp(\xi)) + D\mathbf{L}(p(\xi))D^2p(\xi)$$

minden  $\xi \in \text{Dom}p$  esetén.

Legyen  $\xi_o := p^{-1}(x_o)$ . Mivel  $Dp(\xi_o)$  értékészlete  $T_{x_o}(U)$ , így  $(*)$  alapján  $D\Lambda(p^{-1}(x_o)) = 0$ .

Az (i) feltétel szerint  $D^2\mathbf{L}(x_o) \circ (Dp(\xi_o) \times Dp(\xi_o))$  negatív definit, ezért  $(**)$  alapján az (ii) feltétel miatt  $D^2\Lambda(\xi_o)$  negatív definit.

Következésképpen  $\Lambda$ -nak szigorú lokális maximuma van  $\xi_o$ -ban, ami egyenértékű azzal, hogy  $\mathbf{L}$ -nek szigorú lokális maximuma van  $x_o$ -ban az  $U$  feltétel mellett.

Mindezek azt jelentik (lásd Függelék 4.3.1.), hogy  $x_o$  aszimptotikusan stabil az  $U$  feltétel mellett.

**Megjegyzések** (i) Eredményünk az első pillantásra nehezen megfoghatónak tűnik, hiszen általában nincs módszerünk annak eldöntésére, van-e a kívánt tulajdonságú paraméterezés. Azonban az alábbi két igen fontos speciális esetben tudjuk, hogy van:

– ha  $U$  affin altér része, akkor a paraméterezés lehet affin leképezés, amelynek a deriváltja konstans, tehát második deriváltja azonosan nulla;

– ha a névleges termodinamikai erő nulla  $x_o$ -ban, azaz  $D\mathbf{L}(x_o) = 0$ , tehát bármely paraméterezés jó.

(ii) Ne feledjük, hogy az állításban szereplő  $T_{x_o}(U)$  egyenlő a  $K(x_o)$  kényszer-altérrel.

## 16.7. Alkalmazás speciális rendszerekre

Nézzük át az általános eredményeink szempontjából a 13. és 14. fejezetben tárgyalt rendszereket!

Az olvasóra bízunk, hogy minden esetben pontosan írja le a kényszer-altérrel, és mutassa meg, az egyensúlyt valóban az jellemzi, hogy a névleges termodinamikai erő leszűkítése a kényszer-altérre nulla értéket vesz fel.

Azt rögtön megállapíthatjuk, hogy a tisztán extenzív kényszerek (amelyekben csak valamely térfogat-, illetve belsőenergia-értékek vannak rögzítve) és persze az üres kényszerek holonomok, és a kényszer-részsokaságok affin hipersíkok, tehát alkalmazható rájuk a 16.6. állítás. Ilyennel találkoztunk a 13.3., 13.4., 14.3., 14.4., 14.5., 14.7., és a 14.8. pontokban.

A tisztán intenzív kényszerek (amelyekben csak a nyomás illetve a hőmérséklet értéke van rögzítve) holonomok, és a névleges termodinamikai erő nulla az egyensúlyban, tehát alkalmazható rájuk a 16.6. állítás. Ilyennel találkoztunk a 13.6., 13.7., 14.11. és a 14.13. pontokban.

14.12. pontban extenzív és intenzív kényszer keveredik; a kényszer holonom, és egy ügyes fogással alkalmazható rá a 16.6. állítás. Ugyanis ekkor a környezet nyomása nem jelenik meg a dinamikai egyenletben. Az egyensúlyban a két test nyomása ugyanazt a  $P_o$  értéket veszi fel. Formálisan vehetjük úgy, hogy a környezet nyomása éppen ez az érték, azaz  $P_a := P_o$ . Ekkor a névleges termodinamikai erő nulla az egyensúlyban.

A hőszigeteléssel kapcsolatos kényszerek jobbára anholonomok; kivétel az, amikor a hőszigetelés rögzített ösztérfogattal jár együtt (ami megvalósulhat úgy is, hogy minden egyes térfogat rögzített): ekkor ugyanis a hőszigetelést az összenergia megmaradása, azaz egyszerű extenzív kényszer írja le (14.5. és 14.8.). Ugyancsak kivétel az, amikor a hőszigetelés állandó nyomással társul (lásd 14.14.). Ekkor is holonom a kényszer, és az előzőhöz hasonló fogással alkalmazhatjuk a 16.6. állítást. Most ugyanis a környezet hőmérséklete nem szerepel a dinamikai egyenletben, az egyensúlyban a két test hőmérséklete ugyanazt a  $T_o$  értéket veszi fel. Formálisan vehetjük úgy, hogy  $T_a := T_o$ , és ekkor a névleges termodinamikai erő nulla az egyensúlyban.

A 13.5., 14.6. és 14.9. pontbeli hőszigeteléses kényszerek anholonomok, de vannak kényszer-részsokaságok. 13.5.-re a már jól ismert  $T_a := T_o$  fogással alkalmazhatjuk a 16.6. állítást. 14.6. pontban a munkavégzés nem lehet ideális, tehát ez a rendszer eleve kívül esik e fejezet hatósugarán (más módszerrel mégis sikerült bizonyítani az aszimptotikus stabilitást). A 14.9. pontbeli rendszerre a konkrétan megadott paraméterezés olyan, hogy második deriváltjának a névleges termodinamikai erővel vett szorzata negatív szemidefinit, tehát alkalmazható a 16.6. állítás.

A 14.10. pontbeli hőszigetelés a legkellemetlenebb, mert itt nem nyilvánvaló, mik a kényszer-alterek. Ha feltesszük, hogy közvetlenek a hőátadások, azaz  $Q_{12} = -Q_{21}$  (ez itt nem vezet ellentmondásra), akkor a kényszer-altereket a  $\dot{E}_1 + P_1 \dot{V}_1 + \dot{E}_2 + P_2 \dot{V}_2 = 0$  egyenlőség adja meg, és könnyen láthatjuk, hogy az egyensúlyt az effektív termodinamikai erő nulla volta jellemzi, tehát a kényszert jól leírtuk. Viszont a kényszer anholonom, és nem tudtunk kényszer-részsokaságokat találni. Nemcsak a 16.6. állítást nem alkalmazhatjuk, de másképp sem tudtuk kezelni ezt a rendszert.

## 16.8. Az egyensúlyok szigorú aszimptotikus stabilitása

Diffúziós folyamatokban és fázisátalakulásokban az egyensúly a kényszer-részsokaságokban többnyire nem egyértelmű még lokálisan sem. Ez egyébként fizikailag tökélesen érthető. Tekinsünk egy dugattyúval lezárt hengert, amelyből-amelybe levegő diffundálhat. Adott légköri viszonyok között egyensúly létezhet úgy is, hogy a henger tele van, úgy is, hogy félig stb. Hasonlóképpen, adott hőmérsékleten és nyomáson akár tíz gram víz és tíz gram jég, akár öt gram víz és tizenöt gram jég stb. lehet halmazállapotváltozási egyensúlyban. Ekkor tehát egy egyensúly aszimptotikus stabilitásáról szó sem lehet, de az egyensúlyok halmazának szigorú aszimptotikus stabilitásáról igen; ekkor ez fejezi ki az egyensúlyra való törekvést: ha egy egyensúlyt megzavarunk, akkor egy esetleg másik, de az eredetihez közeli egyensúly áll be.

**Állítás** *Használjuk az előző jelöléseket, és emlékezzünk a megszorításainkra:*

- *nincsenek sem hő- sem anyagforrások,*
- *a munkavégzések és az energiaszállítások ideálisak,*
- *a környezet állandó,*
- *a testek entropikusak.*

*Legyen  $U$  kényszer-részsokaság  $X_R$ -ben, és legyen  $E_q$  az egyensúlyok halmaza  $U$ -ban. Ha*

*(i) a dinamikai mennyiségek pszeudolineárisak és a névleges vezetési mátrix illeszkedik a kényszerhez,*

- (ii)  $\mathbf{B}_\Gamma(x_o, x_a)$  szimmetrikus és pozitív definit minden  $x_o \in Eq$  esetén,  
 (iii)  $Eq$  részsokaság,  
 (iv) minden  $x_o \in Eq$  esetén  $\text{Ker}(\mathbf{D}^2\mathbf{L}(x_o)) \cap T_{x_o}(U) = T_{x_o}(Eq)$ ,  
 (v) minden  $x_o \in Eq$  esetén létezik  $U$ -nak olyan kétszer differenciálható  $p$  paraméterezése  $x_o$  környezetében, amelyre  $\mathbf{DL}(x_o)\mathbf{D}^2p(p^{-1}(x_o))$  negatív szemidefinit,  
 akkor  $Eq$  szigorúan aszimptotikusan stabil az  $U$  feltétel mellett.

**Bizonyítás** A dinamikai egyenlet most

$$(x : I \rightarrow U)? \quad \dot{x} = \mathbf{B}_\Gamma(x, x_a)(\mathbf{DL})_\Gamma(x)$$

alakú, és

$$Eq = \left\{ x \in U \mid (\mathbf{DL})_\Gamma(x) = 0 \right\}.$$

Rögzítsük az  $Eq$  tetszőleges  $x_o$  elemét, és legyen  $p$  az  $U$  kétszer differenciálható paraméterezése az  $x_o$  környezetében. A  $\Lambda := \mathbf{L} \circ p$  függvényre fennállnak a 16.6. pontbeli (\*) és (\*\*) összefüggések.

A paraméterezés szerint redukált dinamikai egyenlet

$$\dot{\xi} = \mathbf{D}p(\xi)^{-1}\mathbf{B}_\Gamma(p(\xi), x_a)(\mathbf{DL})_\Gamma(p(\xi)),$$

amely  $\mathbf{D}p(\xi)^*\mathbf{DL}(p(\xi)) = \mathbf{DL}(p(\xi))\mathbf{D}p(\xi) = \mathbf{D}\Lambda(\xi)$  felhasználásával átírható

$$\dot{\xi} = \Psi(\xi)\mathbf{D}\Lambda(\xi)$$

alakba, ahol

$$\Psi(\xi) := \mathbf{D}p(\xi)^{-1}\mathbf{B}_\Gamma(p(\xi), x_a)(\mathbf{D}p(\xi)^*)^{-1}.$$

A redukált dinamikai egyenlet egyensúlyainak halmaza

$$\phi := \{\xi \in \text{Dom}p \mid \mathbf{D}\Lambda(\xi) = 0\}.$$

Legyen  $\xi_o := p^{-1}(x_o)$ . Megmutatjuk, hogy az adott feltételek mellett

$$T_{\xi_o}(\phi) = \text{Ker}\mathbf{D}^2\Lambda(\xi_o).$$

$A \subset$  tartalmazás a  $\phi$  fenti alakjából és a részsokaságokra vonatkozó jól ismert összefüggések miatt igaz.  $A \supset$  tartalmazást pedig így láthatjuk be: ha  $v$  a  $\mathbf{D}^2\Lambda(\xi_o)$  magjának az eleme, akkor a (v) tulajdonság következtében a (\*\*) egyenlőség jobb oldala mindkét tagjának a magjában is benne van, tehát  $\mathbf{D}p(\xi_o)v$  – amely eleve a  $T_{p(\xi_o)}(U)$  eleme – benne van  $\mathbf{D}^2\mathbf{L}(x_o)$  magjában, így az (iv) tulajdonság miatt  $\mathbf{D}p(\xi_o)v \in T_{x_o}(Eq)$ , ami egyenértékű azzal, hogy  $v \in T_{\xi_o}(\phi)$ .

A  $p$  szerint redukált dinamikai egyenlet jobb oldalának deriváltja  $\xi_o$ -ban

$$\Psi(\xi_o)\mathbf{D}^2\Lambda(\xi_o).$$

Az (ii) feltétel szerint  $\Psi(\xi_o)$  szimmetrikus és pozitív definit, a (v) feltétel szerint pedig az eleve szimmetrikus  $\mathbf{D}^2\Lambda(\xi_o)$  negatív szemidefinit. Ezért (lásd Függelék 5.3.)  $\Psi(\xi_o)\mathbf{D}^2\Lambda(\xi_o)$

- magja megegyezik  $\mathbf{D}^2\Lambda(\xi_o)$  magjával, amely a  $\phi$  érintőtere  $\xi_o$ -ban,
- nulla sajátértékének algebrai és geometriai multiplicitása megegyezik,
- minden nem nulla sajátértéke negatív.

Következésképpen a redukált dinamikai egyenlet egyensúlyainak halmaza szigorúan aszimptotikusan stabil (lásd Függelék 4.3.2.), amiből következik, hogy a dinamikai egyenlet  $U$ -beli egyensúlyainak halmaza szigorúan aszimptotikusan stabil az  $U$  feltétel mellett.

Érdemes megjegyezni, az állítás (ii) feltétele egyenértékű azzal, hogy (ii)'  $\mathbf{B}(x_o, x_a)$  szimmetrikus, pozitív szemidefinit és  $\text{Ker}\mathbf{B}(x_o, x_a) = T_{x_o}(U)^\circ$ , amit a gyakorlatban jól tudunk alkalmazni.

Továbbá itt is érvényes és sokszor jó szolgálatot tesz a 16.6. utáni megjegyzés.

### 16.9. Az entrópia szélsőérték-tulajdonsága és produkciója

A 16.6. állítás feltételei mellett a testek és a környezet összentrópiájának szigorú lokális maximuma van az egyensúlyban.

A 16.8. állítás feltételei mellett a testek és a környezet összentrópiájának szigorú lokális maximuma van az egyensúlyok halmazán, ami pontosan azt jelenti, hogy az összentrópia értéke ugyanaz minden egyensúlyban (az összentrópia állandó az egyensúlyok halmazán), és bármely nem egyensúlyban az értéke ennél kisebb.

A  $t \mapsto x(t)$  folyamatban az összentrópia időegységre eső változása

$$(\mathbf{L} \circ x)' = \mathbf{DL}(x)\dot{x} = \mathbf{DL}(x)\mathbf{R}(x, x_a) = \dot{\mathbf{L}}(x);$$

ezért nevezzük az  $\dot{\mathbf{L}}$  függvényt **entrópia-produkciónak**.

A 16.6. (\*) és a 16.5. (\*) összefüggései és a fenti (\*\*) alapján az entrópia-produkció nem-negatív: az összentrópia nem csökkenhet semmilyen folyamatban.

Az összentrópia egyensúlyi maximalitása és nemnegatív produkciója két független tulajdonság, amelyek együttesen biztosítják a folyamatok egyensúlyhoz tartását.

### 16.10. Feladatok

1. Legyen a kényszer olyan, hogy minden kényszer-altér ugyanaz, vagyis létezik  $K \subset X$  úgy, hogy  $K(x) = K$  minden  $x$ -re. Mutassuk meg, hogy ekkor a kényszer-részsokaságok affin alterek  $K$  fölött.

2. A kényszer definícióját módosíthatjuk úgy, hogy adott egy  $V$  véges dimenziós vektortér, egy  $\Phi : X_D \rightarrow \text{Lin}(X, V)$  folytonos leképezés úgy, hogy  $\Phi(x)$  szürjekció minden  $x$  esetén. Fogalmazzuk át ilyen alakra a kényszer holonom voltát, és mutassuk meg, hogy a 16.4.4. pontban szereplő  $\gamma(x)\mathbf{B}(x, x_0) = 0$  és  $\mathbf{B}(x, x_0)\gamma(x) = 0$  ( $\gamma \in \Gamma$ ) feltétel az fejezi ki, hogy  $\Phi(x)\mathbf{B}(x, x_0) = 0$  és  $\mathbf{B}(x, x_0)\Phi(x)^* = 0$ .

3. Magyarázzuk meg, hozzuk közel, miért nem veheti fel a nulla értéket egy test  $P_o \neq P_a$  nyomású izobár folyamataiban az

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_a} + \frac{\alpha(P_o - P_a)}{T_a}$$

effektív termodinamika erő. (Útmutatás: tekintsük a disszipációs tulajdonságot.)

4. Alkalmazható-e a 16.6. állítás a 14.17. 6. feladatban felsorolt rendszerekre?

5. Tárgyaljuk a most megismert sémával két állandó részecskeszámú test olyan folyamatait, amelyekben esetleg egyéb kényszerek (állandó össztérfogat stb.) mellett még az is teljesül, hogy a két test nyomása mindig megegyezik.

6. Kettőnél több testből álló rendszerekre a hőszigeteléssel kapcsolatos kényszerek nehezen kezelhetők. Próbáljuk meg tárgyalni azt a négy állandó részecskeszámú testből álló rendszert, amelyben a testek együttesen hőszigetelve vannak a környezettől, és két-két test hőszigetelve van egymástól. Vegyünk ideális munkavégzéseket és közvetlen hőátadásokat.

7. Általánosítsuk a most megismert sémát arra az esetre, amikor hő- és anyagforrások is vannak!

## 17. Megjegyzések néhány szokásos fogalomra

### 17.1. Az Onsager-elmélet

#### 17.1.1. Az effektív termodinamikai erő és vezetési mátrix affin kényszer esetén

A  $\mathbf{B}_\Gamma(x, x_0)$  effektív vezetési mátrixnak (ha létezik, azaz a névleges vezetési mátrix illeszkedik a kényszerhez) a  $K(x)^*$  értelmezési tartománya (és a  $K(x)$  értékkészlete) függ  $x$ -től; ezért általában az effektív vezetési mátrix nem lehet  $x$ -től független, azt az esetet kivéve, amikor minden  $K(x)$  ugyanaz.

**Affinnak** nevezünk egy kényszert, ha van egy olyan  $K \subset X$  lineáris altér, hogy  $K(x) = K$  minden  $x$ -re. Ekkor minden kényszer-részsokaság affin altér  $K$  felett (azaz  $K$  egy eltoltja).

Azt mondhatjuk tehát, hogy **az effektív vezetési mátrix csak affin kényszer esetén lehet állandó.**

Az affin kényszerek más szempontból is érdekesek.

Tekintsünk affin kényszert, és legyen a környezet  $x_a$  folyamata állandó. Ha  $x_o$  egyensúly, akkor az  $y_a := \mathbf{y}_0(x_a)$ ,  $y_a^n := (y_a, \dots, y_a)$  jelöléssel

$$0 = F_\Gamma(x_o, x_a) = (\mathbf{y}(x_o) - y_a^n) |_K,$$

ezért bármely szóba jövő  $x$ -re

$$F_\Gamma(x, x_a) = (\mathbf{y}(x) - \mathbf{y}(x_o)) |_K,$$

vagyis **affin kényszer esetén az effektív termodinamikai erő az intenzív mennyiségeknek és azok egyensúlyi értékének a különbségéből áll elő.** Nem affin kényszerre ez nem igaz, hiszen ekkor  $x \neq x_o$  esetén lehetséges, hogy  $(\mathbf{y}(x_o) - y_a^n) |_{K(x)} \neq 0$ .

Emlékeztetünk, hogy a dinamikai egyenlet leszűkítése egy  $U$  kényszer-részsokaságra

$$(x : I \rightarrow U)? \quad \dot{x} = \mathbf{B}_\Gamma(x, x_a) \mathbf{F}_\Gamma(x, x_a),$$

a diszipációs tulajdonság pedig

$$\mathbf{F}_\Gamma(x, x_a) \mathbf{B}_\Gamma(x, x_a) \mathbf{F}_\Gamma(x, x_a) \geq 0 \quad (x \in U).$$

**17.1.2. A szokásos Onsager-formalizmus áttekintése**

Említettük az Előszó 5. pontjában, hogy a termodinamika szokásos tárgyalásában is felbukkannak valóságos, időben változó folyamatok az “egyensúly közelében”, amelyeket az Onsager-féle elmélet tárgyal.

Az Onsager-formalizmus alapja az “erők és áramok” összefüggése. A termodinamikai rendszer folyamatait vezérlő  $F_k$  ( $k=1, \dots, n$ ) *erők* a kölcsönhatást jellemző intenzív mennyiségeknek az egyensúlybeli értéküktől való eltérése. Minden  $F_k$  erőhöz van egy  $J_k$  “konjugált” *áram* úgy, hogy az entrópia-produkció

$$\sigma := \sum_{k=1}^n F_k J_k \geq 0.$$

Az erők és az áramok között lineáris összefüggést tételeznek fel, azaz hogy van olyan  $(B_{ik} \mid i, k = 1, \dots, n)$  mátrix, amellyel

$$J_i = \sum_{k=1}^n B_{ik} F_k.$$

**17.1.3. Az Onsager-formalizmus pontos értelme**

Az Onsager-féle erők, mint mondtuk, a “kölcsönhatást jellemző intenzív mennyiségeknek az egyensúlybeli értéküktől való eltérése”. Ez affin kényszer esetében nem más, mint az effektív termodinamikai erő. Szorítkozzunk affin kényszerekre.

Vegyük egy  $U$  kényszer-részsokaság affin koordinátázását (és ezzel együtt természetesen  $K$  és  $K^*$  lineáris koordinátázását); jelölje  $F_k$  és  $B_{ik}$  ( $i, k = 1, \dots, n$ ) az effektív termodinamikai erő illetve az effektív vezetési mátrix komponenseit a koordinátázásban, legyen továbbá

$$J_i := \sum_{k=1}^n B_{ik} F_k \quad (i = 1, \dots, n).$$

Ekkor a dinamikai egyenlet

$$\dot{\xi}_i = J_i(\xi) \quad (i = 1, \dots, n)$$

alakú lesz, a disszipációs tulajdonság pedig

$$\sum_{k=1}^n F_k(\xi) J_k(\xi) \geq 0.$$

Emlékezzünk, hogy entropikus testek esetén a fenti egyenlőtlenség bal oldalán álló mennyiség az entrópia-produkció. Megkaptuk tehát a szokásos Onsager-formalizmust. Pontosabban, az eredeti elméletben még azt is felteszik, hogy a  $B$  mátrix állandó (azaz  $B_{ik}(\xi)$  ugyanaz minden  $\xi$ -re) és szimmetrikus (azaz  $B_{ik} = B_{ki}$ ). Ez annak felel meg, hogy  $\mathbf{B}_\Gamma$  állandó és szimmetrikus.



#### 17.1.4. Az Onsager-formalizmus korlátai

A szokásos interpretáció szerint az Onsager-elmélet a folyamatok közelítő leírására szolgál az egyensúly közelében. Most pontos választ adhatunk arra a kérdésre, mit és hogyan közelít az Onsager-elmélet.

Tegyük fel, hogy a kényszer affin és létezik az effektív vezetési mátrix. Ekkor egy  $x_o$  egyensúly esetén az  $x_o$  egy környezetében levő  $x$ -ekre a  $\mathbf{B}_\Gamma(x, x_a)$  effektív vezetési mátrixot közelíthetjük  $\mathbf{B}_\Gamma(x_o, x_a)$ -val, így a dinamikai egyenlet közelítése egy  $U$  kényszer-részsokaságon

$$(x : I \rightarrow U)? \quad \dot{x} = \mathbf{B}_\Gamma(x_o, x_a)\mathbf{F}_\Gamma(x, x_a).$$

Ennek affin koordinátázásával kapjuk a szokásos Onsager-egyenleteket.

Ha azonban a kényszer nem affin, akkor az effektív termodinamikai erő nem az intenzíveknek az egyensúlyi értéktől való eltérése, továbbá  $\mathbf{B}_\Gamma(x, x_a)$  nem helyettesíthető  $\mathbf{B}_\Gamma(x_o, x_a)$ -lal, hiszen e két objektumnak más és más az indulási és érkezési halmaza. Ekkor tehát a szokásos Onsager-formalizmus nem működik. Például izoterm vagy izobár folyamatok nem illeszthetők be a szokásos Onsager-formalizmus keretébe.

A fentiek alapján azt mondhatjuk, hogy az Onsager-féle elmélet általánosítása (és pontos megfogalmazása) nem más, mint olyan rendszerek tárgyalása, amelyben a dinamikai mennyiségek a termodinamikai erők pszeudolineáris függvényei, és létezik az effektív vezetési mátrix (a névleges vezetési mátrix illeszkedik a kényszerhez).

## 17.2. A Prigogine-elv

### 17.2.1. Speciális stacionárius állapotok

Tekintsünk egy  $(T_a, P_a)$  állandó környezetbe helyezett állandó  $V_o$  térfogatú testet, amelyben hőforrást működtetünk a test pillanatnyi állapotától függően úgy, hogy a test hőmérséklete  $T_a$ -tól különböző  $T_o$  állandó legyen. Az azonos anyagú test és környezet között tömegcsere (diffúzió) lehetséges.

Használjuk a  $(V, T, N)$  változókat a leíráshoz; jelölje ezen változóiban  $\mathcal{Q}$  a test és a környezet közötti hőátadást,  $\mathcal{G}$  az átvándorlást, és  $\mathcal{Q}_s$  a hőforrást (amely itt tehát nem adott időfüggvény, hanem a test állapotának a függvénye).

A test térfogata és hőmérséklete nem változik, ezért  $\dot{E} = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial N} \dot{N}$ , tehát a dinamikai egyenletből egyrészt

$$-\frac{V_o}{N} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \mathcal{G} = \mathcal{Q}_s + \mathcal{Q} + \mu \mathcal{G},$$

másrészt

$$\dot{N} = \mathcal{G}(V_o, T_o, N)$$

adódik. Az első összefüggés határozza meg, milyen hőforrást kell alkalmazni  $\mathcal{Q}$  és  $\mathcal{G}$  ismeretében, a második pedig leírja a részecskeszám változását. A stacionárius állapotot jelentő  $N_o$  részecskeszám mellett

$$\mathcal{G}(V_o, T_o, N_o) = 0, \quad \mathcal{Q}_s(V_o, T_o, N_o) + \mathcal{Q}(V_o, T_o, N_o) = 0.$$

Ha például a test és a környezet közötti hőátadásra illetve átvándorlásra a

$$\mathcal{Q}(V, T, N) = N(-\lambda_Q(T_o - T_a) - \vartheta_Q(\mu(V, T, N) - \mu_a)),$$

$$\mathcal{G}(V, T, N) = N(-\vartheta_G(\mu(V, T, N) - \mu_a))$$

pszeudolineáris összefüggések állnak fenn, ahol  $\lambda_Q$ ,  $\vartheta_Q$  és  $\vartheta_G$  pozitív állandók, akkor a stacionárius állapot részecskeszámát

$$\mu(T_o, \mathcal{P}(V_o/N_o)) = \mu(T_a, P_a) \quad (*)$$

határozza meg, és a stacionárius állapotban a hőforrásra

$$\mathcal{Q}_s(V_o, T_o, N_o) = N_o(\lambda_Q(T_o - T_a))$$

adódik. Minthogy  $\mu$  lokálisan a  $T$ -nek szigorúan monoton csökkenő függvénye,  $P$ -nek pedig szigorúan monoton növekvő függvénye, ha  $T_o$  elég közel van  $T_a$ -hoz és  $T_o < T_a$ , akkor  $\mathcal{P}(V_o/N_o, T_o) < P_a$  kell a  $(*)$  teljesüléséhez.

Ez a példa azt szemlélteti, gyakorlati jelentőségű olyan rendszerek vizsgálata is, amelyekben hő- vagy anyagforrások működnek a célból, hogy bizonyos intenzív mennyiségek értéke állandó maradjon.

### 17.2.2. Minimális entrópia-produkció

Vegyünk affin kényszert és legyen az effektív vezetési mátrix állandó. Tegyük fel, hogy a kényszer-altér  $K = K_1 \times K_2$  alakú; ennek megfelelően egy kényszer-részsokaság (affin altér)  $U = U_1 \times U_2$  alakú; továbbá ekkor  $K^* = K_1^* \times K_2^*$ , és így  $\mathbf{F}_\Gamma = (F_1, F_2)$ . A dinamikai egyenletben legyen  $J : U \rightarrow K_1/s$  olyan forrás, hogy  $F_1$  értéke minden folyamatban maradjon ugyanaz az  $F_{1o}$  állandó:

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= B_{11}F_{1o} + B_{12}F_2(x_1, x_2) + J(x_1, x_2), \\ \dot{x}_2 &= B_{21}F_{1o} + B_{22}F_2(x_1, x_2). \end{aligned}$$

Ahhoz, hogy ez rendben legyen, a  $D_1F_1(x_1, x_2) : K_1 \rightarrow K_1^*$  lineáris leképezésnek injektívnek kell lennie minden  $(x_1, x_2) \in U$  esetén. Ugyanis ekkor az  $F_1$  állandóságát kifejező  $D_1F_1(x_1, x_2)\dot{x}_1 + D_2F_1(x_1, x_2)\dot{x}_2 = 0$  összefüggés segítségével a forrás meghatározható:

$$\begin{aligned} J(x_1, x_2) &= \left( B_{11}F_{1o} + B_{12}F_2(x_1, x_2) - \right. \\ &\quad \left. - D_1F_1(x_1, x_2)^{-1}D_2F_1(x_1, x_2)(B_{21}F_{1o} + B_{22}F_2(x_1, x_2)) \right). \end{aligned}$$

$D_1F_1(x_1, x_2)$  injektivitása egyben azt is jelenti, hogy – legalábbis lokálisan –  $x_1$  kifejezhető az  $x_2$  függvényében; legyen  $\zeta_1$  ez a függvény, azaz  $F_1(\zeta_1(x_2), x_2) = F_{1o}$ . Ezzel a dinamikai egyenletet redukálhatjuk a második tagjára.

Ha  $x_{2o}$  stacionárius állapot, akkor

$$\begin{aligned} B_{21}F_{1o} + B_{22}F_2(\zeta_1(x_{2o}), x_{2o}) &= 0, \\ B_{11}F_{1o} + B_{12}F_2(\zeta_1(x_{2o}), x_{2o}) &= -J(\zeta_1(x_{2o}), x_{2o}). \end{aligned}$$

Entropikus testekre az entrópia-produkció az

$$\begin{aligned} x_2 \mapsto F_{1o}B_{11}F_{1o} + F_{1o}B_{12}F_2(\zeta_1(x_2), x_2) + F_2(\zeta_1(x_2), x_2)B_{21}F_{1o} + \\ + F_2(\zeta_1(x_2), x_2)B_{22}F_2(\zeta_1(x_2), x_2) =: \sigma(x_2) \end{aligned}$$

mennyiség (amely a disszipációs egyenlőtlenségben szerepel).

Egyszerű számolás adja, hogy ha  $B_{12} = B_{21}$  (a vezetési mátrix szimmetrikus), akkor

$$\begin{aligned} D\sigma(x_2) &= 2F_2'(\zeta(x_2), x_2)(B_{21}F_{1o} + B_{22}F_2(\zeta_1(x_2), x_2)), \\ D^2\sigma(x_2) &= 2F_2''(\zeta(x_2), x_2)(B_{21}F_{1o} + B_{22}F_2(\zeta_1(x_2), x_2)) + \\ &\quad + 2F_2'(\zeta_1(x_2), x_2)B_{22}F_2'(\zeta_1(x_2), x_2), \end{aligned}$$

ahol  $F_2'$  és  $F_2''$  az  $x_2 \mapsto F_2(\zeta_1(x_2), x_2)$  függvény első illetve második deriváltja.

Tehát az  $x_{2o}$  stacionárius állapotban

$$D\sigma(x_{2o}) = 0, \quad D^2\sigma(x_{2o}) = 2F_2'(\zeta_1(x_{2o}), x_{2o})B_{22}F_2'(\zeta_1(x_{2o}), x_{2o}).$$

A disszipációs egyenlőtlenség miatt a  $B$  és így  $B_{22}$  is pozitív definit, ezért, ha  $F_2'(\zeta_1(x_{2o}), x_{2o}) : K_2 \rightarrow K_2^*$  injektív, akkor  $D^2\sigma(x_{2o})$  pozitív definit. Ez azt jelenti, hogy  $\sigma$ -nak vagyis az entrópia-produkciónak minimuma van a stacionárius állapotban. Ezt a tényt szokás Prigogine-elvnek hívni.

Felhívjuk a figyelmet, hogy a Prigogine-elv csak meglehetősen szűk keretek között érvényes: a kényszer-alterek mindenütt ugyanazok (a kényszer-részcsokások affin alterek), a vezetési mátrix állandó, és a termodinamikai erők bizonyos deriváltjai adott feltételeknek tesznek eleget.

### 17.3. Kölcsönhatások termodinamikai vonatkozásai

#### 17.3.1. Az energiaegyenlet

Eddig a hőhatáson kívül csak a mechanikai kölcsönhatást (térfogatváltozás) és anyagi kölcsönhatást (részecskeszám-változás) vettünk figyelembe. Azonban minden egyéb kölcsönhatásnak is van termodinamikai vonatkozása: bármely kölcsönhatás során fellép a testek belsőenergia-változása (például az elektromos árammal átjárt test, a megvilágított test felmelegszik).

A kölcsönhatások termodinamikai jelenségeinek leírására elfogadhatónak látszik az "szabály", hogy

1. minden kölcsönhatást jellemez egy extenzív és egy intenzív mennyiség (például az elektromosság extenzív mennyisége a töltés illetve a dipólus, intenzív mennyisége a potenciál illetve a mezőerősség), és az intenzív mennyiség az extenzívek függvényeként adható meg;

2. minden kölcsönhatás ad egy tagot (dinamikai mennyiséget) a belső energia változását leíró egyenletben (az "első főtételben").

Az energiaegyenletben a kölcsönhatásra jellemző dinamikai mennyiséget ideálisnak hívjuk, ha formálisan

$$\text{sign} \left( \frac{\partial \mathcal{Y}}{\partial \bar{X}} \right) Y \dot{X}$$

alakú, ahol  $X$  és  $Y$  a kölcsönhatáshoz tartozó extenzív illetve intenzív mennyiség. Ugyanúgy, mint a munkavégzésnél, az ideálistól való eltérést közvetett hővezetésnek foghatjuk fel (például az áramló töltések mozgási energiát is szállítanak, amely a részecskékkel való ütközések során belső energiává alakul). Mindig ideális energiajárulékot vehetünk, ha a test nincs hőszigetelve; hőszigetelést viszont – egyes eseteket kivéve – nem írhatunk le úgy, hogy a hőátadás nulla (állandó részecskeszám mellett), az energiajárulék pedig ideális.

**17.3.2. Az energiadisszipáció**

Minden kölcsönhatás ad egy járulékot a disszipációs egyenlőtlenségben, amelyet ideális esetben formálisan

$$\dot{X}\mathcal{F}(\mathcal{Y}, \mathcal{Y}_\bullet)$$

alakúnak fogadunk el, ahol  $\mathcal{F}(\mathcal{Y}, \mathcal{Y}_\bullet)$  a kölcsönhatás termodinamikai ereje a testek között.

**17.3.3. Kölcsönhatások és az entrópia**

A szokásos tárgyalásokban nem tekintenek differenciálegyenleteket, az első főtétele egy testre “differenciálokkal” írják fel a 8.5. formalizmus alapján, mindig feltételezve, hogy a test entropikus,

$$dE = TdS - PdV + \mu dN + \sum_{i=1}^m s(i)Y_i dX_i,$$

ahol tehát  $X_i$  és  $Y_i$  az  $i$ -edik kölcsönhatást jellemző extenzív illetve intenzív mennyiség, és ez utóbbit a  $(V, T, N, X_1, \dots, X_m)$  függvényének tekintve

$$s(i) := \text{sign} \left( \frac{\partial \mathcal{Y}_i}{\partial X_i} \right).$$

Kifejtve a differenciálok valódi jelentését, az entrópiára vonatkozó “szabály” formálisan így írható:

$$T \frac{\partial S}{\partial X_i} = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial X_i} - s(i)Y_i.$$

Ha  $(E, V, N, X_1, \dots, X_m)$ -et vesszük független változónak, akkor értelemeszerű jelöléssel:

$$\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial X_i} = -s(i) \frac{\mathbf{Y}_i}{\mathbf{T}},$$

Mint látni fogjuk az elektromágnességgel kapcsolatban, az entrópiára vonatkozó ilyen összefüggések erősen kérdésesek.

**17.4. Entrópia és belső stabilitás**

Noha az entrópiára tett előbbi feltételezés általában kérdéses, összetett anyagokra mindenképpen jó, és már csak ezért is érdemes megvizsgálni az entrópia második deriváltjának definitőségét, amely eddig, mint láttuk, szoros kapcsolatban állt a stabilitással. Az eddig vizsgált testek (teljes) entrópiájának második deriváltja negatív szemidefinit, rögzített részecskeszám mellett viszont negatív definit (mert ez a fajlagos entrópia második deriváltjának számszorosa).

Elektromágneses testekkel kapcsolatban látni fogjuk, hogy a fajlagos mennyiségek, így a fajlagos entrópia sem értelmezhetők. Ezért most rögzített részecskeszám melletti teljes mennyiségekről beszélünk; eredményünk érvényben marad fajlagos mennyiségekre, ha azok értelmesek.

Az előző fejezetben szereplő extenzív és intenzív mennyiségeket pontosan a következőképpen formalizálhatjuk.

Legyen  $I_0 := (m^3)$ ,  $X_0 := V$ , és legyenek  $I_i$ -k mértékegyenesek, amelynek elemeit  $X_i$ -vel jelöljük ( $i = 1, \dots, m$ ); vezessük be az  $X := (X_0, \dots, X_m)$  jelet.

Legyen adott

$$\begin{aligned} (K)^+ \times \prod_{i=0}^m I_i &\mapsto (J), & (T, X) &\mapsto \mathcal{E}(T, X), \\ (K)^+ \times \prod_{i=0}^m I_i &\mapsto (J/K), & (T, X) &\mapsto \mathcal{S}(T, X) \end{aligned}$$

a belső energia illetve az entrópia mint a hőmérséklet és az adott extenzívek mennyiségek függvénye (rögzített részecskeszám mellett).

Ekkor  $(E, X)$  a kanonikus változók, ezekben  $(E, X) \mapsto \mathbf{T}(E, X)$  a hőmérsékletfüggvény, és  $\mathbf{S}(E, X) = \mathcal{S}(\mathbf{T}(E, X), X)$  az entrópia.

Legyen

$$\mathcal{K}_i : (K)^+ \times \prod_{i=0}^m I_i \mapsto (J)/I_k \quad (i = 1, \dots, m)$$

olyan mennyiség, amelyre

$$T \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial X_i} = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial X_i} - \mathcal{K}_i$$

teljesül (ez az előbbi  $s(i)\mathcal{Y}_i$  megfelelője); ekkor a kanonikus változóiban

$$\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial E} = -\frac{1}{\mathbf{T}}, \quad \frac{\partial \mathbf{S}}{\partial X_i} = -\frac{\mathbf{K}_i}{\mathbf{T}}, \quad (i = 0, \dots, m), \quad (*)$$

ahol  $\mathbf{K}_i(E, X) := \mathcal{K}_i(\mathbf{T}(E, X), X)$  és természetesen  $\mathcal{K}_i(T, X) = \mathbf{K}_i(\mathcal{E}(T, X), X)$

A parciális deriváltakra vonatkozó szokásos formulák alapján

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{K}_i}{\partial X_k} \bullet &= \frac{\partial \mathbf{K}_i}{\partial X_k} + \left( \frac{\partial \mathbf{K}_i}{\partial E} \right) \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial X_k} \bullet \\ &= \frac{\partial \mathbf{K}_i}{\partial X_k} + \left( -\frac{\partial \mathbf{T}}{\partial E} \frac{\partial \mathbf{S}}{\partial X_i} - \mathbf{T} \frac{\partial^2 \mathbf{S}}{\partial E \partial X_i} \right) \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial X_i} \bullet \\ &= \frac{\partial \mathbf{K}_i}{\partial X_k} + \left( \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial E} \frac{\mathbf{K}_i}{\mathbf{T}} + \frac{1}{\mathbf{T}} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial X_i} \right) \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial X_k} \bullet \\ &= \frac{\partial \mathbf{K}_i}{\partial X_k} - \frac{\mathbf{K}_k}{\mathbf{T}} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial X_k} - \frac{1}{\mathbf{T}} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial E} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial X_k} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial X_i} \\ &= -\frac{\mathbf{T} \partial^2 \mathbf{S}}{\partial X_k \partial X_i} - \frac{1}{\mathbf{T}} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial E} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial X_k} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial X_i}. \end{aligned}$$

Ezt átrendezve kapjuk, hogy

$$\frac{\partial^2 \mathbf{S}}{\partial X_k \partial X_i} = -\frac{1}{\mathbf{T}^2} \left( \frac{1}{\mathbf{T}} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial E} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial X_k} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial X_i} + \mathbf{T} \frac{\partial \mathcal{K}_i}{\partial X_k} \bullet \right),$$

amiből azonnal adódik, hogy ha

$$\left( \frac{\partial \mathcal{K}_i}{\partial X_k} \mid i, k = 0, \dots, m \right) \quad (**)$$

pozitív definit, akkor

$$\left( \frac{\partial^2 \mathbf{S}}{\partial X_k \partial X_i} \mid i, k = 0, \dots, m \right)$$

negatív definit.

**Állítás** Ha az  $\mathbf{S}$  teljes entrópiára mint a kanonikus változók függvényére a (\*) egyenlőségek teljesülnek és a (\*\*) mátrix pozitív definit, akkor

$$D^2 \mathbf{S} = -\frac{1}{\mathbf{T}^2} \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial E} & \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial X_i} \\ \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial X_k} & \frac{1}{\frac{\partial \mathbf{T}}{\partial E}} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial X_k} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial X_i} + \mathbf{T} \frac{\partial \mathcal{K}_i}{\partial X_k} \bullet \end{pmatrix}_{i,k=0,\dots,m}$$

negatív definit.

**Bizonyítás** Az adott feltétel mellett a zárójelben levő mátrix “jobb alsó blokkja” pozitív definit; csak azt kell megmutatnunk, hogy a mátrix determinánsa pozitív. Minden  $k = 0, \dots, m$  esetén a mátrix első sorának  $\frac{1}{\frac{\partial \mathbf{T}}{\partial E}} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial X_k}$ -szeresét levonva a  $k$ -adik sorból a

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial E} & \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial X_i} \\ 0 & \mathbf{T} \frac{\partial \mathcal{K}_i}{\partial X_k} \bullet \end{pmatrix}_{i,k=0,\dots,m}$$

mátrixot kapjuk, amelynek a determinánsa nyilvánvalóan pozitív.  $\square$

Megismételjük: az állítás a teljes entrópiára állandó részecskeszám mellett vonatkozik (a részecskeszám nem szerepel a változók között), ami abban nyilvánul meg, hogy a (\*\*) mátrixot pozitív definitnek tételeztük fel. Ha a teljes entrópiát változó részecskeszám mellett tekintjük, akkor a második deriváltja negatív szemidefinit.

Ha értelmezhető a fajlagos entrópia, akkor rá mint a fajlagos kanonikus változók függvényére érvényben marad az állítás minden korlátozás nélkül.

## 17.5. Feladatok

1. Használjuk 17.2.1. jelöléseit, és legyen  $N_1$  az a részecskeszám, amelyre  $\mathcal{P}(V_o/N_1, T_a) = P_a$  teljesül. Hogy viszonylik egymáshoz  $N_1$  és  $N_o$ ?
2. Adjuk meg explicit alakban a 17.2.2. pontban szereplő  $F_2'(\zeta_1(x_2), x_2)$ -t az  $F_1$  és az  $F_2$  parciális deriváltjaival.
3. Vizsgáljuk meg egyszerű rendszerek esetén, teljesül-e a Prigogine-elv származtatásakor a termodinamikai erők deriváltjaira kirótt feltétel.

## V. SPECIÁLIS RENDSZEREK TÖMEGCSERÉVEL

### 18. 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.

A 15.1. pontban rögzítettek alapján folytatjuk tárgyalásunkat. Minthogy a diffúzióra és a fázisátalakulásra koncentráljuk a figyelmünket, olyan rendszereket vizsgálunk, amelyekben bármely két test illetve bármely test és a környezet között lehetséges a részecskeátadás, ezért minden test anyaga ugyanaz.

A diffúzióra tipikus példa az, amikor egy felfújt gumilabdából levegő-molekulák furakodnak át a gumiköpenyen, és így egyenlítődik ki a külső és a belső nyomás. 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; nem ilyen a helyzet például, ha nem résen szivárog, hanem nyitott ablakon keresztül áramlik a levegő.

A 13. és 14. fejezet vizsgálatai jól mutatják, hogy minél nagyobb a rendszerek szabadsági foka (minél több független változó írja le a rendszert), annál erősebb feltétel mellett biztosítható csak az egyensúlyhoz tartás (aszimptotikus stabilitás). Általában az entropikuság (reguláris tartományban levő egyensúly és ideális munkavégzés esetén) már minden esetben elegendő feltétel, amint ezt a 16. fejezetben láttuk.

Diffúziós folyamatok és fázisátalakulások esetén (a mostani tudásunk alapján) csak entropikus testekre és pszeudolineáris dinamikai mennyiségekre tudunk megfelelő eredményeket biztosítani a 16.6. és a 16.8. állítás szerint.

A diffúziós folyamatokat és a fázisátalakulásokat korlátozó kényszerek egy kicsit szélesebb körűek lehetnek, mint eddig, amikor is a kényszerek mind “egyenlőség”-típusúak, vagyis a dinamikai mennyiségekre egyenlőségek formájában rótunk ki feltételeket. Itt előfordulhatnak “egyenlőtlenség”-típusú kényszerek is: a félig áteresztő falak azt jelentik, hogy bizonyos átvándorlások nem-pozitívok vagy nem-negatívok. Egy ilyen problémát is tárgyalunk 19.7. pontban.

## 19. Egy test adott környezetben

### 19.1. Általános formulák

#### 19.1.1. A leírás kerete

Adott környezetből és vele azonos anyagú egyetlen testből álló rendszer olyan folyamatait vizsgáljuk, amelyekben a folyamatok egy megadott fázisban futnak, a test és a környezet között tömegcsere (diffúzió) lép fel; a munkavégzést és az energiaszállítást ideálisnak vesszük.

A 15.1. pontban mondottak erre az egyszerű esetre a következőképpen alakulnak.

1. Adott a  $(D, \mathbf{T}, \mathbf{P}, \boldsymbol{\mu}, R)$  anyagú test és ugyanolyan anyagú környezet.

2. Adott a  $(D * \mathbb{R}_0^+) \times (D * \mathbb{R}_0^+)$  halmazon értelmezett  $\mathbf{Q}$  hőátadás,  $\mathbf{F}$  rugó-dzás,  $\mathbf{G} \neq 0$  átvándorlás (amelyek folytonosak és folytonosan differenciálhatók az értelmezési tartományuk belesaján); ezek a dinamikai mennyiségek a

$$\begin{aligned} Q &:= \mathbf{Q}(E, V, N, E_0, V_0, N_0), \\ F &:= \mathbf{F}(E, V, N, E_0, V_0, N_0), \\ G &= \mathbf{G}(E, V, N, E_0, V_0, N_0), \end{aligned}$$

valamint

$$\begin{aligned} T &:= \mathbf{T}(E, V, N), & T_0 &:= \mathbf{T}(E_0, V_0, N_0), \\ P &:= \mathbf{P}(E, V, N), & P_0 &:= \mathbf{P}(E_0, V_0, N_0), \\ \mu &:= \boldsymbol{\mu}(E, V, N), & \mu_0 &:= \boldsymbol{\mu}(E_0, V_0, N_0), \\ s &:= \mathbf{s}(E, V, N) \end{aligned}$$

jelöléssel teljesítik

– az egyensúlyi tulajdonságot  $N \neq 0$  esetén:

ha  $\mathbf{G}$  értékei akármilyen előjelűek lehetnek

(a) ha  $\mathbf{F} = 0$  és  $\mathbf{Q} = (\mathbf{T}s)\mathbf{G}$ , akkor

- $G = 0$  akkor és csak akkor, ha  $\mu - \mu_0 = -(T - T_0)s$ ,

(b) ha  $\mathbf{F} = 0$  és  $\mathbf{Q} \neq (\mathbf{T}s)\mathbf{G}$ , akkor

- $G = 0$  maga után vonja, hogy  $\mu - \mu_0 = -(T - T_0)s$ ,

- $\mu - \mu_0 = -(T - T_0)s$  és  $Q = (Ts)G$  maga után vonja, hogy  $T = T_0$ ,

- •  $T = T_0$  és  $\mu = \mu_0$  maga után vonja, hogy  $G = 0$  és  $Q = 0$ ,

(c) ha  $\mathbf{F} \neq 0$  és  $\mathbf{Q} = (\mathbf{T}s)\mathbf{G}$ , akkor

- $G = 0$  maga után vonja, hogy  $\mu - \mu_0 = -(T - T_0)s$ ,

- $\mu - \mu_0 = -(T - T_0)s$  és  $F = 0$  maga után vonja, hogy  $P = P_0$ ,

- •  $P = P_0$  és  $\mu - \mu_0 = -(T - T_0)s$  maga után vonja, hogy  $F = 0$  és  $G = 0$ ,

(d) ha  $\mathbf{F} \neq 0$  és  $\mathbf{Q} \neq (\mathbf{T}s)\mathbf{G}$ , akkor

- $G = 0$  maga után vonja, hogy  $\mu - \mu_0 = -(T - T_0)s$ ,



- $\mu - \mu_0 = -(T - T_0)s$  és  $F = 0$  maga után vonja, hogy  $P = P_0$ ,
  - $\mu - \mu_0 = -(T - T_0)s$ ,  $P = P_0$  és  $Q = 0$  maga után vonja, hogy  $T = T_0$ ,
  - • •  $T = T_0$ ,  $P = P_0$  és  $\mu = \mu_0$  maga után vonja, hogy  $Q = 0$ ,  $F = 0$  és  $G = 0$ ,
- a disszipációs tulajdonságot:

$$-\frac{Q}{T}(T - T_0) + F(P - P_0) - G(\mu - \mu_0) \geq 0,$$

amely átírható

$$(Q - PF + \mu G) \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + F \left( \frac{P}{T} - \frac{P_0}{T_0} \right) - G \left( \frac{\mu}{T} - \frac{\mu_0}{T_0} \right) \geq 0$$

alakba.

3. Adott a szóban forgó anyagnak egy  $Z$  fázisa és a környezetnek a  $t \mapsto (E_a(t), V_a(t), N_a(t)) \in Z * \mathbb{R}^+$  folyamata (amely időintervallumon értelmezett folytonos függvény).

4. Adott a  $t \mapsto Q_s(t)$  hőforrás és a  $t \mapsto G_s(t)$  anyagforrás (amelyek időintervallumon értelmezett folytonos függvények).

5. A test  $t \mapsto (E(t), V(t), N(t)) \in Z * \mathbb{R}^+$  folyamatát az

$$\begin{aligned} \dot{E} &= Q_s + Q - PF + \mu(G_s + G), \\ \dot{V} &= F, \\ \dot{N} &= G_s + G \end{aligned}$$

dinamikai egyenlet írja le, ahol  $Q := \mathbf{Q}(E, V, N, E_a, V_a, N_a)$ .

### 19.1.2. Speciális esetek

A konkrét feladatokban a környezetet a hőmérsékletével és a nyomásával célszerű jellemezni, ezért 13.2.2. pontbeli megállapodást alkalmazzuk értelem-szerűen.

A továbbiakban a környezet folyamatát állandónak vesszük, azaz

$$T_a = \text{const} \quad P_a = \text{const};$$

ekkor természetesen  $\mu_a$  szintén konstans.

A feladatoktól eltekintve a forrásokat nullának tekintjük, azaz

$$Q_s = 0, \quad G_s = 0.$$

Sokszor egyszerűsíthetjük a formulákat az  $e := \frac{E}{N}$  és  $v := \frac{V}{N}$  fajlagos mennyiségek használatával.

Olykor most is célszerű lesz a belső energia helyett a hőmérsékletet venni állapotjellemzésre. Ekkor a dinamikai egyenlet az

$$\begin{aligned} N c_v \dot{T} &= Q_s + Q - \left( P + \frac{\partial \epsilon}{\partial v} \right) F + \mu(G_s + G), \\ \dot{V} &= F, \\ \dot{N} &= G_s + G \end{aligned}$$

alakot ölti, ahol természetesen  $Q := \mathbf{Q}(\mathcal{E}(V, T, N), V, N, T_a, P_a)$  stb.

**19.1.3. Pszeudolineáris dinamikai mennyiségek**

Legtöbbször a pszeudolineáris esetre korlátozódunk, azaz a dinamikai mennyiségeket a kanonikus termodinamikai erővel és a vezetési mátrixszal az ismert formában fejezzük ki, tehát a dinamikai egyenlet jobb oldalát

$$\begin{pmatrix} \lambda_A & \beta_A & \vartheta_A \\ \lambda_F & \beta_F & \vartheta_F \\ \lambda_G & \beta_G & \vartheta_G \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \\ \frac{P}{T} - \frac{P_0}{T_0} \\ -\frac{\mu}{T} + \frac{\mu_0}{T_0} \end{pmatrix}$$

alakba írjuk, ahol

$$\lambda_A := \lambda_Q - P\lambda_F + \mu\lambda_G, \quad \beta_A := \beta_Q - P\beta_F + \mu\beta_G,$$

$$\vartheta_A := \vartheta_F - P\vartheta_F + \mu\vartheta_G,$$

és a mátrix tagjai az  $(E, V, N, T_a, P_a)$  függvényei, továbbá természetesen úgy értendő, hogy  $T = \mathbf{T}(E, V, N)$ ,  $P = \mathbf{P}(E, V, N)$ .

Most persze, lévén csak egy test a rendszerben, a fenti mennyiségek a névleges vezetési mátrix illetve a névleges termodinamikai erő.

**19.1.4. Egyensúly**

A nulla részecskeszámú állapot a rendszer egyensúlya, hiszen ott minden dinamikai mennyiség a nulla értéket veszi fel. A továbbiakban olyan folyamatokra korlátozódunk, amelyekben a test tömege nem nulla.

Nyilvánvaló továbbá, hogy itt minden stacionárius állapot egyensúly.

Mivel a test folyamata ugyanabban a fázisban fut, mint amiben a környezet állapota van, ha a környezet és a test hőmérséklete is nyomása is egyenlő, akkor a kémiai potenciáljaik is egyenlő értéket vesznek fel.

A továbbiakban  $e_o$  és  $v_o$  jelöli azokat a fajlagos mennyiségeket, amelyeknél a test és a környezet hőmérséklete illetve nyomása megegyezik, és ezeket a

$$\mathbf{T}(e_o, v_o) = T_a, \quad \mathbf{P}(e_o, v_o) = P_a$$

egyenlőségek egyértelműen meghatározzák.

**19.1.5. Entropikus test**

A test és a környezet összentrópiája, amely – entropikus test esetén – fontos szerepet játszik az egyensúly meghatározásában és stabilitási tulajdonságaiban, egy additív állandótól eltekintve megegyezik az

$$(E, V, N) \mapsto \mathbf{L}(E, V, N) := \mathbf{S}(E, V, N) - \frac{E + P_a V - \mu_a N}{T_a}$$

függvénnyel. A névleges termodinamikai erő az  $\mathbf{L}$  deriváltja,

$$\left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_a}, \frac{P}{T} - \frac{P_a}{T_a}, -\frac{\mu}{T} + \frac{\mu_a}{T_a} \right),$$

ahol  $T := \mathbf{T}(E, V, N)$  stb.

Továbbá  $\mathbf{D}^2\mathbf{L}(E, V, N) = \mathbf{D}^2\mathbf{S}(E, V, N)$  negatív szemidefinit, a magja az  $(E, V, N)$  által kifeszített lineáris altér.

## 19.2. Kényszer nélküli folyamatok

### 19.2.1. Az egyensúlyok halmaza

Álljon a test és a környezet egymással mechanikai, termikus és anyagi kapcsolatban is. Az egyensúlyt az határozza meg, hogy a test és a környezet hőmérséklete illetve nyomása megegyezik. A test részecskeszámára semmi kikötés nincs, ezért 19.1.4. jelölésével:

**Állítás** *A nem nulla részecskeszámú egyensúlyok összessége*

$$\{N(e_o, v_o, 1) \mid N \in \mathbb{R}^+\}.$$

Az egyensúly nem egyértelmű még lokálisan sem; az egyensúlyok összessége egy félegyenes. Ez egyébként fizikailag teljesen érthető, ha a példaként felhozott tömlőben levő levegőre gondolunk: lévén a tömlő teljesen képlékeny, a külső légtér hőmérsékletével és nyomásával rendelkező akármennyi levegő is van benn, egyensúly áll fenn.

### 19.2.2. Az egyensúlyok stabilitása

**Állítás** *Ha a test entropikus és a 19.1.3. pontbeli névleges vezetési mátrix egyensúlyi helyen felvett értéke szimmetrikus és pozitív definit, akkor az egyensúlyok összessége szigorúan aszimptotikusan stabil.*

**Bizonyítás** Az egyensúlyok összessége részsokaság, bármely pontjának érintőtere az  $(e_o, v_o, 1)$  által kifeszített altér, és ez megegyezik  $D^2\mathbf{L}(N(e_o, v_o, 1))$  magjával. Nincs kényszer, ezért a 16.8. állítás feltételei mind teljesülnek.  $\square$

Gondoljunk arra, hogy a testet egy teljesen képlékeny tömlőben levő meleg és nagy nyomású levegő képezi, amelyből a tömlő falán keresztül anyag diffundál ki a hideg és kis nyomású légtérbe (környezetbe), miközben a test tágul is, hűl is. Ezzel jól szemléltethetjük a szigorú aszimptotikus stabilitást: ha például egy kicsit megnyomjuk az egyensúlyban levő tömlőt vagy egy kis hőt közlünk vele, akkor kilép az egyensúlyból, és a létrejövő folyamat egy új (az eredeti hőmérsékletű és nyomású, de esetleg egy kicsit más részecskeszámú) egyensúlyhoz közelít.

## 19.3. Rögzített térfogat

### 19.3.1. Az egyensúly egyértelműsége

Rögzítsük a test térfogatát: a test és a környezet csak termikus és anyagi kapcsolatban áll egymással; gondoljunk egy merev de átjárható falú edényben levő gázra. A (nem nulla) térfogat rögzítése azt is jelenti, hogy a test részecskeszáma sem lehet nulla. A rugódzás nulla:  $\mathbf{F} = 0$ ; ez holonom kényszert határoz meg:

$$\dot{V} = 0.$$

A kényszer-alterek annullátora a  $(0, 1, 0)$  többszöröseiből áll, a kényszer-altereket az  $(1, 0, 0)$  és  $(0, 0, 1)$  elemek feszítik ki (a kényszer-altér minden pontban ugyanaz).

Az effektív termodinamikai erő

$$\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_a}, -\frac{\mu}{T} + \frac{\mu_a}{T_a}\right).$$

Minden  $V_o \in (m^3)$  esetén

$$U(V_o) := \{(E, V_o, N) \in Z \mid E \in (J), N \in \mathbb{R}^+\}$$

a dinamikai egyenlet kényszer-részsokasága.

Egyensúlyban a test és a környezet hőmérséklete valamint kémiai potenciálja megegyezik; a nyomások lehetnek különbözők. Azonban a Gibbs–Duhem-relációk alapján  $\mu(T_a, \cdot)$  lokálisan injektív, ezért  $P_a$ -nak egy környezetében tőle különböző egyensúlyi nyomásérték nem lehet.

**Állítás** *Ha  $V_o$  a rögzített térfogat, akkor az*

$$N_o := \frac{V_o}{v_o}$$

*meghatározással*

$$N_o(e_o, v_o, 1) \quad (*)$$

*$U(V_o)$ -ban lokálisan egyértelmű egyensúly.*

### 19.3.2. Az egyensúly stabilitása

**Állítás** *Ha a test entropikus, akkor tetszőleges  $V_o$  esetén a (\*) egyensúly aszimptotikusan stabil az  $U(V_o)$  feltétel mellett (még akkor is, ha a dinamikai mennyiségek nem állnak elő az erők pszeudolineáris függvényeként).*

**Bizonyítás** Mivel az  $(1, 0, 0)$  és  $(0, 0, 1)$  vektorok kifeszítette altérnek (bármely kényszer-altérnek) és  $D^2\mathbf{L}(N_o(e_o, v_o, 1))$  magjának a metszete a nulla, alkalmazhatjuk a 16.6. állítást.

## 19.4. Állandó hőmérséklet

### 19.4.1. A dinamikai mennyiségek tulajdonságai

Vizsgáljuk most azokat a diffúziós folyamatokat, amelyekben a test hőmérséklete állandó, megegyezik a környezet hőmérsékletével. Az állandó hőmérséklet biztosítása nem magától értetődő feladat; az olvasó újra végiggondolhatja, amit 13.10. pontban mondtunk.

A hőmérséklet állandósága holonom kényszert jelent:

$$\frac{\partial \mathbf{T}}{\partial E} \dot{E} + \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial V} \dot{V} + \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial N} \dot{N} = 0.$$

Az

$$N \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial N} = -e \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial e} - v \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial v}$$

összefüggés alapján ez átírható

$$\frac{\partial \mathbf{T}}{\partial e} \dot{E} + \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial v} \dot{V} - \left( e \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial e} + v \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial v} \right) \dot{N} = 0$$

alakba.

A dinamikai mennyiségeket nem adhatjuk meg egymástól függetlenül: a hőátadást a rugódzás és az átvándorlás egyértelműen meghatározza; kérjük az

olvasót, győződjön meg arról a 13.6. pontban mondottakhoz hasonlóan, hogy – a szokásos “elnagyolt” jelölésekkel –

$$Q = \left( P + \frac{\partial \epsilon}{\partial v} \right) F + \left( e - \mu + v \frac{\partial \epsilon}{\partial v} \right) G. \quad (*)$$

#### 19.4.2. Az effektív termodinamikai erő és vezetési mátrix

A kényszer-altérket  $(-\frac{\partial \mathbf{T}}{\partial v}, \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial e}, 0)$  és  $(e \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial e} + v \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial v}, 0, \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial e})$  feszítik ki. Minthogy  $T = T_a$ , egyszerűen adódik, hogy az effektív termodinamikai erő

$$\frac{1}{T_a} (P - P_a, -\mu + \mu_a).$$

A 19.1.3. pontbeli névleges vezetési mátrix akkor és csak akkor illeszkedik a kényszerhez (lásd 16.4.4. ), ha

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial e} & \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial v} & -e \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial e} - v \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial v} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda_A & \beta_A & \vartheta_A \\ \lambda_F & \beta_F & \vartheta_F \\ \lambda_G & \beta_G & \vartheta_G \end{pmatrix} = 0,$$

$$\begin{pmatrix} \lambda_A & \beta_A & \vartheta_A \\ \lambda_F & \beta_F & \vartheta_F \\ \lambda_G & \beta_G & \vartheta_G \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial e} \\ \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial v} \\ -e \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial e} - v \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial v} \end{pmatrix} = 0.$$

#### 19.4.3. Az egyensúlyok halmaza

Minden  $T_a \in (K)$  esetén

$$U(T_a) := \{(E, V, N) \in Z \mid \mathbf{T}(E, V, N) = T_a\}$$

a dinamikai egyenlet kényszer-részsokasága.

Az egyensúlyt a nyomások egyenlősége jellemzi (a hőmérsékletek eleve egyenlők); a részecskeszám egyensúlyi értékére semmilyen megszorítás sincs, tehát a 19.1.3. jelölésével:

**Állítás**  $U(T_a)$ -ban a nem nulla részecskeszámú egyensúlyok halmaza

$$Eq(T_a) := \{N(e_o, v_o, 1) \mid N \in \mathbb{R}^+\}.$$

Az egyensúlyok összessége félegyenes, tehát részsokaság.

#### 19.4.4. Az egyensúlyok stabilitása

**Állítás** Ha a test entropikus, a 19.1.3. pontbeli névleges vezetési mátrix illeszkedik a kényszerhez és az egyensúlyi helyen felvett értéke szimmetrikus, pozitív szemidefinit, és legfeljebb

$$\left( \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial E}(Ne_o, Nv_o, N), \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial V}(Ne_o, Nv_o, N), \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial N}(Ne_o, Nv_o, N) \right)$$

számszorosát képezi a nullába, akkor  $Eq(T_a)$  szigorúan aszimptotikusan stabil az  $U(T_a)$  feltétel mellett.

**Bizonyítás** Mint tudjuk, az  $(E, V, N)$  pontbeli kényszer-altér annullátora éppen a  $D\mathbf{T}(E, V, N)$  kifeszítette lineáris altér. Ha tehát a névleges vezetési mátrix szimmetrikus és pozitív szemidefinit, akkor biztosítva van a 16.8. állítás (ii) feltétele az (ii)' formában.

Az egyensúlyok halmaza részsokaság (affin altér része), és bármely pontjában az érintőtere (az alulfekvő lineáris altér) egyenlő  $D^2\mathbf{L}$ -nek a szóban forgó pontbeli magjával. Egyensúlyban a névleges termodinamikai erők nullák; következőképpen a 16.8. állítás minden feltétele teljesül.

## 19.5. Állandó nyomás

### 19.5.1. A dinamikai mennyiségek tulajdonságai

Vizsgáljuk most azokat a diffúziós folyamatokat, amelyekben a test nyomása állandó, megegyezik a környezet nyomásával; itt is utalunk arra, amit 13.10. pontban mondtunk.

A nyomás állandósága holonom kényszert jelent:

$$\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial E} \dot{E} + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial V} \dot{V} + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial N} \dot{N} = 0.$$

Ezt az előző pontban mondottakhoz hasonlóan átírhatjuk

$$\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial e} \dot{E} + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial v} \dot{V} - \left( e \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial e} + v \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial v} \right) \dot{N} = 0$$

alakba.

A dinamikai mennyiségek nem függetlenek egymástól: a rugódzást a hőátadás és az átvándorlás egyértelműen meghatározza; kérjük az olvasót, győződjön meg arról a 13.6. pontban mondottakhoz hasonlóan, hogy – a szokásos “elnagyolt” jelölésekkel –

$$F = \frac{1}{c_p} \left( \frac{\partial P}{\partial T} Q + \left( c_v v + \frac{\partial P}{\partial v} \left( \mu + v \frac{\partial e}{\partial v} \right) G \right) \right).$$

### 19.5.2. Az effektív termodinamikai erő és vezetési mátrix

A kényszer-altereket  $(-\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial v}, \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial e}, 0)$  és  $(0, -e \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial e} - v \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial v}, -\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial v})$  feszítik ki.

Mínt hogy  $P = P_a$ , egyszerűen adódik, hogy az effektív termodinamikai erőnek vehető

$$\left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_a}, -\frac{\mu}{T} + \frac{\mu_a}{T_a} \right)$$

(e két komponens lineáris kombinációja jelenik meg a névleges termodinamikai erőnek a kényszer-altereket kifeszítő vektorokra való alkalmazásakor).

Teljesen hasonló mondhatunk a vezetési mátrix kényszerhez illeszkedéséről, mint az előbb az izotermikus esetben. Kérjük az olvasót, fogalmazza meg pontosan a szükséges és elégséges feltételt.

**19.5.3. Az egyensúlyok halmaza**

Minden  $P_a \in (Pa)$  esetén

$$U(P_a) := \{(E, V, N) \in Z \mid \mathbf{P}(E, V, N) = P_a\}$$

a dinamikai egyenlet kényszer-részsokasága.

Az egyensúlyt a hőmérsékletek egyenlősége jellemzi (a nyomások eleve egyenlők); a részecskeszám egyensúlyi értékére semmilyen megszorítás sincs, tehát a 19.1.3. jelölésével:

**Állítás**  $U(P_a)$ -ban a nem nulla részecskeszámú egyensúlyok halmaza

$$Eq(P_a) := \{N(e_o, v_o, 1) \mid N \in \mathbb{R}^+\}.$$

Az egyensúlyok összessége félegyenes, tehát részsokaság.

**19.5.4. Az egyensúlyok stabilitása**

A következőt ugyanúgy bizonyíthatjuk, mint az előbb az állandó hőmérsékletre vonatkozó állítást.

**Állítás** *Ha a test entropikus, a 19.1.3. pontbeli névleges vezetési mátrix illeszkedik a kényszerhez, és egyensúlyi helyen felvett értéke szimmetrikus, pozitív szemidefinit, és legfeljebb*

$$\left( \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial E}(Ne_o, Nv_o, N), \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial V}(Ne_o, Nv_o, N), \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial N}(Ne_o, Nv_o, N) \right)$$

többszörösét képezi a nullába, akkor  $Eq(P_a)$  szigorúan aszimptotikusan stabil az  $U(P_a)$  feltétel mellett.

**19.6. Hőszigetelés****19.6.1. Az effektív termodinamikai erő**

Vegyük körül a testet hőszigetelő de áthatolható burokkal. Ekkor  $\mathbf{Q} = (Ts)\mathbf{G}$  és így a test belső energiájára

$$\dot{E} = (Ts)\dot{N} - P\dot{V} + \mu\dot{N}$$

alakú egyenletünk van.  $(1, P, -Ts(T, P) - \mu(T, P))$  többszöröse adják a kényszer-alterek annullátorát,  $(-P, 1, 0)$  és  $(Ts(T, P) + \mu(T, P), 0, 1)$  feszítik ki a kényszer-altereket.

A termodinamikai erő most igen érdekes, mert szokatlan. Az

$$\left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_a}, \frac{P}{T} - \frac{P_a}{T_a}, -\frac{\mu}{T} + \frac{\mu_a}{T_a} \right)$$

névleges termodinamikai erőnek a kényszer-altereket kifeszítő vektorokra való alkalmazása a

$$\left( \frac{P - P_a}{T_a}, -\frac{\mu(T, P) - \mu_a + \mathbf{s}(T, P)(T - T_a)}{T_a} \right)$$

mennyiségeket eredményezi. Itt tehát *nem* a kémiai potenciálok különbsége jelenik meg az effektív termodinamikai erőben.

### 19.6.2. Kényszer-részsohaságok

A belső energia egyenletéből a fajlagos mennyiségekre  $-E = Ne$ ,  $V = Nv$  – a jól ismert  $Ts = e - Pv + \mu$  összefüggés alapján azt kapjuk, hogy

$$\dot{e} = -P\dot{v}. \quad (*)$$

Tehát tömegcsere esetén is a hőszigetelt test folyamatai a fajlagos mennyiségek adiabatáin futnak; ilyen folyamatokban a fajlagos belső energia megadható a fajlagos térfogat függvényében, amit a  $C$  adiabatának megfelelően jelöljünk így:  $v \mapsto e_C(v)$ . Ez a

$$\frac{de}{dv} = -\mathbf{P}(e, v)$$

differenciálegyenletnek egy megoldása (amelyet a kezdeti értékek egyértelműen meghatároznak). Így kényszer-részsohaságot tudunk megadni minden  $C$  adiabatához

$$U(C) := \{(E, V, N) \in Z \mid E = Ne_C(V/N)\}$$

alakban.

### 19.6.3. Az egyensúlyok halmaza

Az egyensúlyt az effektív termodinamikai erő eltűnése jellemzi: egyensúlyban tehát  $P = P_a$  és

$$\mu(T, P_a) - \mu_a + \mathbf{s}(T, P_a)(T - T_a) = 0. \quad (*)$$

Itt egy lehetőség  $T = T_a$ , de általában nem ez az egyetlen. A fenti bal oldalnak mint  $T$  függvényének a deriváltja a Gibbs–Duhem-relációk alapján

$$\frac{\partial \mathbf{s}(T, P_a)}{\partial T}(T - T_a),$$

ami entropikus test esetén nem nulla, ha  $T \neq T_a$  (lásd 7.11.).

Ezért a (\*) egyenlet megoldásai  $T$ -re lokálisan egyértelműek. Ha tehát  $T = T_o$  eleget tesz a (\*) egyenlőségnek, akkor a

$$\mathbf{T}(e_o, v_o) = T_o, \quad \mathbf{P}(e_o, v_o) = P_a \quad (**)$$

összefüggésekkel az  $e_o$ ,  $v_o$  fajlagos egyensúlyi mennyiségek is lokálisan egyértelműek.

**Állítás** *Ha a test entropikus, akkor a (\*) egyenlet  $T = T_o$  megoldásával és a (\*\*) összefüggéssel meghatározott mennyiségek által az  $(e_o, v_o)$ -on átmenő  $C$  adiabatának megfelelő  $U(C)$ -ben a nem nulla részecskeszámú egyensúlyok halmaza*

$$\{N(e_o, v_o, 1) \mid N \in \mathbb{R}^+\}.$$

### 19.6.4. Az egyensúlyok stabilitása

Kérjük az olvasót, fogalmazza meg és bizonyítsa be a megfelelő állítást az eddig is használt séma szerint a 16.8. állítás alapján.



## 19.7. Félig áteresztő fal, rögzített térfogat

### 19.7.1. Az egyensúlyok halmaza

Legyen a test és a környezet között olyan merev, hővezető és félig áteresztő fal, amely csak a környezetből a testbe engedi meg a részecskék átlépését. Ez azt jelenti, hogy  $\mathbf{F} = 0$  és  $\mathbf{G} \geq 0$ . Ez az egyenlőtlenség-típusú kényszer nem tárgyalható az eddigi séma szerint. Használjuk a térfogatot, a hőmérsékletet és a részecskeszámot az állapotjellemzésre. 15.1. alapján egyensúlyban a hőmérséklet megegyezik a környezet hőmérsékletével, a fajlagos térfogatra pedig

$$\mu(T_a, \mathcal{P}(v, T_a)) \geq \mu(T_a, P_a)$$

ad megszorítást.

Minden  $V_o \in (m^3)$  esetén

$$U(V_o) := \{(V_o, T, N) \in Z \mid T \in (K)^+, N \in \mathbb{R}^+\}$$

a dinamikai egyenletnek invariáns részsokasága.

A  $v \mapsto \mathcal{P}(v, T_a)$  függvény szigorúan monoton csökken, a  $P \mapsto \mu(T_a, P)$  függvény szigorúan monoton nő, így  $v \mapsto \mu(T_a, \mathcal{P}(v, T_a))$  szigorúan monoton csökken. Ezért, ha  $v_a$  jelöli a környezet fajlagos térfogatát, akkor az

$$A := \{v \in (m^3) \mid (v, T_a) \in Z, v < v_a\}$$

jelöléssel az egyensúlyi fajlagos térfogatok halmaza  $A \cup \{v_a\}$ .

Az  $U(V_o)$  invariáns halmazban a  $v$  fajlagos térfogattal a részecskeszám  $V_o/v$  formában fejezhető ki. Ezért az

$$Eq(V_o) := \left\{ \left( V_o, T_a, \frac{V_o}{v} \right) \mid v \in A \right\}$$

jelöléssel az egyensúlyok halmaza  $U(V_o)$ -ban  $Eq(V_o) \cup \left\{ \left( V_o, T_a, \frac{V_o}{v_a} \right) \right\}$ .

### 19.7.2. Az egyensúlyok stabilitása

Pszudolineáris mennyiségeket tekintve természetes az a feltevés, hogy

$$\mathbf{Q}(T, P, T_a, P_a) = -\lambda_Q(T, P, T_a, P_a)(T - T_a) + \vartheta_Q(T, P, T_a, P_a)(\mu_a - \mu(T, P))^+,$$

$$\mathbf{G}(T, P, T_a, P_a) = \vartheta_G(T, P, T_a, P_a)(\mu_a - \mu(T, P))^+,$$

ahol  $( )^+$  jelöli a függvény pozitív részét.

**Állítás** Ha a dinamikai mennyiségekre a fenti összefüggések érvényesek, akkor  $Eq(V_o)$  szigorúan aszimptotikusan stabil az  $U(V_o)$  feltétel mellett.

**Bizonyítás** Adott  $V_o$  mellett térjünk át a részecskeszámról a fajlagos térfogatra mint független változóra a  $v = \frac{V_o}{N}$  képlettel. Ekkor a redukált dinamikai egyenlet

$$\begin{aligned} \dot{T} &= -\frac{\lambda_Q(v, T)}{c_v(v, T)}(T - T_a) + \frac{\vartheta_Q(v, T)}{c_v(v, T)}(\mu_a - \mu(v, T))^+, \\ \dot{v} &= -\frac{v^2 \vartheta_G(v, T)}{V_o}(\mu_a - \mu(v, T))^+ \end{aligned}$$

lesz, ahol  $\mathbf{c}_v$  az anyag fajhője, és megengedtük magunknak azt, hogy ugyanazokkal a betűkkel az előzőektől különböző függvényeket jelöljünk, azaz  $\lambda_Q(v, T) := \lambda_Q(T, \mathcal{P}(v, T), T_a, P_a)$  stb. A redukált dinamikai egyenlet változóiban  $Eq(V_o)$ -nak az  $A$  halmaz felel meg.

Legyen  $(v_o, T_a) \in A$ . A kémiai potenciál folytonossága miatt van olyan  $\eta > 0$ , hogy minden  $(v, T) \in D$ ,

$$|v - v_o| < \eta v_a, \quad |T - T_a| < \eta T_a$$

esetén  $\mu(v, T) > \mu_a$ , azaz  $(\mu_a - \mu(v, T))^+ = 0$ .

Ha tehát  $t \mapsto (v(t), T(t))$  olyan folyamat, hogy  $|v(0) - v_o| < \eta v_o$  és  $|T(0) - T_a| < \eta T_a$ , akkor a fenti redukált dinamikai egyenlet szerint

$$v(t) = v(0), \quad \text{tehát} \quad |v(t) - v_o| < \eta v_a,$$

és

$$\dot{T} = -\frac{\lambda_Q(v, T)}{\mathbf{c}_v(v, T)}(T - T_a),$$

amiből könnyen kapjuk, hogy

$$|T(t) - T_a| \leq |T(0) - T_a| < \eta T_a,$$

továbbá

$$\lim_{t \rightarrow \infty} T(t) = T_a.$$

Legyen most  $\epsilon > 0$  tetszőleges, és  $\delta_\epsilon := \min\{\epsilon, \eta\}$ . A mondottak szerint, ha

$$|v(0) - v_o| < \delta_\epsilon v_o \quad \text{és} \quad |T(0) - T_a| < \delta_\epsilon T_a,$$

akkor

$$|v(t) - v_o| < \epsilon v_o \quad \text{és} \quad |T(t) - T_a| < \epsilon T_a,$$

tehát  $(v_o, T_a)$  stabil egyensúly, továbbá

$$\lim_{t \rightarrow \infty} (v(t), T(t)) = (v_o, T_a) \in A,$$

tehát  $A$  a redukált dinamikai egyenlet egyensúlyainak szigorúan aszimptotikusan stabil halmaza.

## 19.8. Feladatok

1. Tárgyaljuk a kényszermentes esetet a  $(V, T, N)$  változókkal!
2. Adjuk meg konkrétan, mi a feltétele annak, hogy az izoterm illetve az izobár folyamatok esetén az effektív vezetési mátrix egyensúlyi értéke szimmetrikus és pozitív definit (azaz a névleges vezetési mátrix szimmetrikus, és a magja  $D\mathbf{T}$  illetve  $D\mathbf{P}$  számszorosai).
3. Tegyük fel, hogy a testben állandó anyagforrás működik. Mit tudunk mondani a stacionárius állapotról? Vizsgáljuk meg külön a rögzített térfogat esetét!
4. Mutassuk meg, hogy állandó fajhőjű ideális gáz esetén a 19.5. pontban tárgyalt rendszernek van  $T_a$ -tól különböző hőmérsékletű egyensúlya is.
5. Tárgyaljuk a rugalmas, hővezető és félig áteresztő fallal körülvett testet.

## 20. Két test adott környezetben

### 20.1. Általános formulák

#### 20.1.1. A leírás kerete

Azonos anyagú két testből és környezetből álló speciális rendszerek olyan folyamatait vizsgáljuk, amelyekben a folyamatok adott fázisban futnak, a testek között valamint a testek és a környezet között tömegcsere (diffúzió) léphet fel.

A 15.1. pontban megadott keretet alkalmazzuk, az anyag- illetve hőforrásokat nullának, a munkavégzést és energiaszállítást ideálisnak vesszük.

Állandó környezetet tekintünk, azt a  $T_a$  és  $P_a$  nyomásával jellemezzük; a  $\mu_a$  kémiai potenciál is állandó.

Csak nagy vonalakban vázoljuk a leírás keretét, a részleteket az olvasóra bízjuk, mert reméljük, az eddigiekben elég gyakorlatra tett szert.

Tehát

1. Adott az ugyanazon  $(\mathbf{D}, \mathbf{T}, \mathbf{P}, \boldsymbol{\mu}, \mathbf{R})$  anyagú két test és a környezet,
2. adottak a  $(\mathbf{D} * \mathbb{R}_0^+) \times (\mathbf{D} * \mathbb{R}_0^+)$  halmazon értelmezett  $\mathbf{Q}_{ik}$ ,  $\mathbf{F}_{ik}$  és  $\mathbf{G}_{ik}$  dinamikai mennyiségek ( $i = 1, 2$ ;  $k = 0, 1, 2$ ), amelyek teljesítik a kölcsönösségi, az egyensúlyi és a disszipációs tulajdonságot,
3. adott a szóban forgó anyag egy  $Z$  fázisa és a környezet  $(T_a, P_a) \in (\mathbf{T}, \mathbf{P})[Z]$  állandó folyamata,
4. a források nullák,
5. a testek olyan folyamatait tekintjük, amelyek  $Z * \mathbb{R}^+$ -ben futnak, ezeket az

$$\begin{aligned}\dot{E}_1 &= Q_{1a} + Q_{12} - P_1(F_{1a} + F_{12}) + \mu_1(G_{1a} + G_{12}), \\ \dot{V}_1 &= F_{1a} + F_{12}, \\ \dot{N}_1 &= G_{1a} + G_{12},\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\dot{E}_2 &= Q_{2a} + Q_{21} - P_2(F_{2a} + F_{21}) + \mu_2(G_{2a} + G_{21}), \\ \dot{V}_2 &= F_{2a} + F_{21}, \\ \dot{N}_2 &= G_{2a} + G_{21}\end{aligned}$$

dinamikai egyenlet írja le.

#### 20.1.2. A névleges vezetési mátrix

A továbbiakban többnyire arra az esetre szorítkozunk, amikor a dinamikai mennyiségek a termodinamikai erő pszeudolineáris függvényei, ezért részletezzük a vezetési mátrixra vonatkozó ismereteinket. A két test, valamint a testek és a környezet közötti kapcsolatot a (szokásos jelölésünkkel megadott)

$$C_{ik} := \begin{pmatrix} \lambda_{ik}^A & \beta_{ik}^A & \vartheta_{ik}^A \\ \lambda_{ik}^F & \beta_{ik}^F & \vartheta_{ik}^F \\ \lambda_{ik}^G & \beta_{ik}^G & \vartheta_{ik}^G \end{pmatrix}$$

párközi vezetési mátrixokkal írjuk le (az eddigiektől eltérően a dinamikai mennyiségekre utaló indexeket célszerűen felülre tettük), ahol  $i = 1, 2$  és  $k = 0, 1, 2$ . A 16.4.2. megjegyzése szerint úgy vesszük, hogy

$$\mathbf{C}_{12}(E_1, V_1, N_1, E_2, V_2, N_2) = \mathbf{C}_{21}(E_2, V_2, N_2, E_1, V_1, N_1).$$

Ezekből 16.4.1. szerint a névleges vezetési mátrix

$$B := \begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} \\ B_{21} & B_{22} \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} C_{10} + C_{12} & -C_{12} \\ -C_{21} & C_{20} + C_{21} \end{pmatrix}. \quad (*)$$

Ha tehát

$$x_1 := (E_1, V_1, N_1), \quad x_2 := (E_2, V_2, N_2),$$

$$\mathbf{y} := \left( \frac{1}{\mathbf{T}}, \frac{\mathbf{P}}{\mathbf{T}}, -\frac{\boldsymbol{\mu}}{\mathbf{T}} \right),$$

$$y_a := \left( \frac{1}{T_a}, \frac{P_a}{T_a}, -\frac{\mu_a}{T_a} \right),$$

akkor a dinamikai egyenlet (a vezetési mátrixban a környezet intenzív mennyiségeit feltüntetve)

$$\begin{pmatrix} \dot{x}_1 \\ \dot{x}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{B}_{11}(x_1, x_2, y_a) & \mathbf{B}_{12}(x_1, x_2) \\ \mathbf{B}_{21}(x_1, x_2) & \mathbf{B}_{22}(x_1, x_2, y_a) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{y}(x_1) - y_a \\ \mathbf{y}(x_2) - y_a \end{pmatrix}$$

alakú lesz.

### 20.1.3. Entropikus testek

Most is olyan folyamatokra korlátozódunk, amelyekben egyik részecskeszám sem veszi fel a nulla értéket.

A testek és a környezet összentrópiája, amely – entropikus testek esetén – fontos szerepet játszik az egyensúly meghatározásában és stabilitási tulajdonságaiban, egy additív állandótól eltekintve a

$$(E_1, V_1, N_1, E_2, V_2, N_2) \mapsto \mathbf{L}(E_1, V_1, N_1, E_2, V_2, N_2) := \mathbf{S}(E_1, V_1, N_1) + \mathbf{S}(E_2, V_2, N_2) - \frac{E_1 + E_2 + P_a(V_1 + V_2) - \mu_a(N_1 + N_2)}{T_a}$$

függvény. A névleges termodinamikai erő  $\mathbf{L}$  deriváltja,

$$\left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_a}, \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_a}{T_a}, -\frac{\mu_1}{T_1} + \frac{\mu_a}{T_a}, \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_a}, \frac{P_2}{T_2} - \frac{P_a}{T_a}, -\frac{\mu_2}{T_2} + \frac{\mu_a}{T_a} \right),$$

ahol  $T_1 := \mathbf{T}(E_1, V_1, N_1)$ ,  $T_2 := \mathbf{T}(E_2, V_2, N_2)$ , stb.

Továbbá  $\mathbf{D}^2\mathbf{L}(E_1, V_1, N_1, E_2, V_2, N_2) = \mathbf{D}^2\mathbf{S}(E_1, V_1, N_1) + \mathbf{D}^2\mathbf{S}(E_2, V_2, N_2)$  negatív szemidefinit, a magja az  $(E_1, V_1, N_1, 0, 0, 0)$  és  $(0, 0, 0, E_2, V_2, N_2)$  által kifeszített lineáris altér.

### 20.1.4. Egyensúly

Mivel a testek folyamata a környezetével megegyező fázisban fut, ha a környezet és valamely test hőmérsékletének illetve nyomásának az értéke egyenlő, akkor a kémiai potenciáljaik is egyenlő értékűek; ugyanez igaz a két test vonatkozásában is.

A dinamikai mennyiségek egyensúlyi tulajdonságai szerint a testek egyensúlyi fajlagos mennyiségeire többnyire közvetlenül arra jutunk, hogy

$$\mathbf{T}(e_{1o}, v_{1o}) = \mathbf{T}(e_{2o}, v_{2o}), \quad \mathbf{P}(e_{1o}, v_{1o}) = \mathbf{P}(e_{2o}, v_{2o})$$

teljesül. Mivel  $(\mathbf{T}, \mathbf{P})$  injektív egy fázison, ebből az következik, hogy

$$e_{1o} = e_{2o} =: e_o, \quad v_{1o} = v_{2o} =: v_o.$$

$e_o$ -t és  $v_o$ -t a különféle rendszerekben különféle feltételek határozzák meg.

## 20.2. Kényszermentes rendszer

### 20.2.1. Az egyensúlyok halmaza

Álljanak a testek egymással és a környezettel mechanikai, termikus és anyagi kapcsolatban is, tehát a hőátadásokra, a rugódzásokra és az átvándorlásokra az általános kikötéseken túl semmi megszorítás nincs. 20.1.4. alapján az egyensúlyi fajlagos mennyiségeket

$$\mathbf{T}(e_o, v_o) = T_a, \quad \mathbf{P}(e_o, v_o) = P_a \quad (*)$$

egyértelműen meghatározza; mivel a részecskeszámokra semmi kikötés nincs, igaz:

**Állítás** *A nem nulla részecskeszámú egyensúlyok összessége*

$$\{(N_1 e_o, N_1 v_o, N_1, N_2 e_o, N_2 v_o, N_2) \mid N_1, N_2 \in \mathbb{R}^+\},$$

Az egyensúlyok összessége tehát egy negyedsík.

### 20.2.2. Az egyensúlyok stabilitása

**Állítás** *Ha a testek entropikusak, valamint a 20.1.2. pontbeli (\*) névleges vezetési mátrix egyensúlyi értéke szimmetrikus és pozitív definit, akkor az egyensúlyok halmaza szigorúan aszimptotikusan stabil.*

**Bizonyítás** Az egyensúlyok halmaza részsokaság (affin altér része), és bármely pontjában az érintőtere (az alulfekvő vektortér) megegyezik  $D^2\mathbf{L}$ -nek a szóban forgó pontbeli magjával. Nincs kényszer, ezért a 16.6. megjegyzésben említett bármelyik tulajdonság fennáll, tehát a 16.8. állítás feltételei teljesülnek.

## 20.3. Rögzített együttes térfogat

### 20.3.1. Az effektív termodinamikai erő és vezetési mátrix

Vegyük körül a két testet egy merev burokkal, amely azonban átjárható és hővezető, azaz anyag és hő haladhat rajta keresztül. Tehát most a testek a

környezettel csak termikus és anyagi kapcsolatban állnak, azaz  $\mathbf{F}_{10} = \mathbf{F}_{20} = 0$ . Ebből

$$\dot{V}_1 + \dot{V}_2 = 0,$$

ami nyilvánvalóan holonom kényszerert jelent: a kényszer-alterek annullátorát a  $(0, 1, 0, 0, 1, 0)$  többszörösei adják, a kényszer-alterek  $(a_1, f, g_1, a_2, -f, g_2)$  alakú elemekből állnak.

Az effektív termodinamikai erő

$$\left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_a}, \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_a}, \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2}, -\frac{\mu_1}{T_1} + \frac{\mu_a}{T_a}, -\frac{\mu_2}{T_2} + \frac{\mu_a}{T_a} \right).$$

A 20.1.2. pontbeli (\*) névleges vezetési mátrix akkor és csak akkor illeszkedik a kényszerhez, ha mind balról, mind jobbról szorozva  $(0, 1, 0, 0, 1, 0)$ -val nullát ad. Mivel  $C_{12} = C_{21}$ , ez egyenértékű azzal, hogy a  $C_{10}$  és  $C_{20}$  mátrixok középső sora és középső oszlopa nulla; az, hogy a középső sor nulla, természetes, hiszen  $\mathbf{F}_{10} = \mathbf{F}_{20} = 0$ ; kézenfekvőnek látszik az is, hogy a középső oszlop nulla, vagyis a testek és a környezet közötti dinamikai mennyiségek nem függenek expliciten a nyomással kapcsolatos termodinamikai erőttől.

### 20.3.2. Az egyensúlyok halmaza

Minden  $V_s \in (m^3)^+$  esetén

$$U(V_s) := \{(E_1, V_1, N_1, E_2, V_2, N_2) \mid V_1 + V_2 = V_s\}$$

a dinamikai egyenlet kényszer-részsokasága, amely affin altér része.

Az egyensúlyi fajlagos mennyiségeket most a 20.2.1. (\*) egyenlőségekből származtathatjuk.

Az össztérfogat rögzítése azt a feltételt szolgáltatja, hogy egyensúlyban

$$N_1 + N_2 = V_s/v_o =: N_o.$$

**Állítás**  $U(V_s)$ -ben a nem nulla részecskeszámú egyensúlyok halmaza

$$Eq(V_s) := (N_1 e_o, N_1 v_o, N_1, (N_o - N_1) e_o, (N_o - N_1) v_o, N_o - N_1) \mid 0 < N_1 < N_o\}.$$

$Eq(V_s)$  egyenesszakasz, tehát részoksóság.

### 20.3.3. Az egyensúlyok stabilitása

**Állítás** Ha a testek entropikusak, a 20.1.2. pontbeli (\*) névleges vezetési mátrix illeszkedik a kényszerhez, és egyensúlyi értéke szimmetrikus, pozitív szemidefinit, és legfeljebb  $(0, 1, 0, 0, 1, 0)$  számszorosát képezi a nullába, akkor  $Eq(V_s)$  szigorúan aszimptotikusan stabil az  $U(V_s)$  feltétel mellett.

**Bizonyítás** Az egyensúlyok halmaza az  $(e_o, v_o, 1, -e_o, -v_o, -1)$  többszöröseiből álló vektortér feletti affin altér része.  $D^2\mathbf{L}$  bármely egyensúlybeli magját  $(e_o, v_o, 1, 0, 0, 0)$  és  $(0, 0, 0, e_o, v_o, 1)$  feszíti ki. Azok az elemek ebből a magból, amelyek egyben az  $U(V_s)$  alulfekvő vektortérének (vagyis a kényszer-altérnek) is elemei  $\alpha(e_o, v_o, 1, 0, 0, 0) + \beta(0, 0, 0, e_o, v_o, 1)$  alakúak úgy, hogy  $\beta v_o = -\alpha v_o$ , azaz  $\beta = -\alpha$ , tehát végül is  $(e_o, v_o, 1, -e_o, -v_o, -1)$  többszörösei:  $D^2\mathbf{L}$  egyensúlybeli magjának és  $U(V_s)$  érintőterének a metszete tehát  $Eq(V_s)$  érintőtere. Eszerint és a 16.6. megjegyzés szerint a 16.8. állítás minden feltétele teljesül.

## 20.4. Rögzített együttes részecskeszám

### 20.4.1. Az effektív termodinamikai erő és vezetési mátrix

Vegyük körül a két testet olyan burokkal, amely megakadályozza a tömegcserét a testek és a környezet között, azaz  $\mathbf{G}_{10} = \mathbf{G}_{20} = 0$ . Ebből

$$\dot{N}_1 + \dot{N}_2 = 0,$$

ami nyilván holonom kényszerert jelent: a kényszer-alterek  $(a_1, f_1, g, a_2, f_2, -g)$  alakú elemekből állnak. A kényszer-alterek annullátorát a  $(0, 0, 1, 0, 0, 1)$  többszörösei adják.

Az effektív termodinamikai erő

$$\left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_a}, \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_a}, \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_a}{T_a}, \frac{P_2}{T_2} - \frac{P_a}{T_a}, -\frac{\mu_1}{T_1} + \frac{\mu_2}{T_2} \right).$$

A 20.1.2. pontbeli (\*) névleges vezetési mátrix akkor és csak akkor illeszkedik a kényszerhez, ha mind balról, mind jobbról szorozva  $(0, 0, 1, 0, 0, 1)$ -gyel nullát ad. Mivel  $C_{12} = C_{21}$ , ez egyenértékű azzal, hogy a  $C_{10}$  és  $C_{20}$  mátrixok utolsó sora és utolsó oszlopa nulla; ezek viszont természetes követelmények, hiszen  $\mathbf{G}_{10} = \mathbf{G}_{20} = 0$ , ezért nulla az utolsó sor, továbbá a testek és a környezet közötti dinamikai mennyiségek nem függenek a kémiai potenciáloktól.

### 20.4.2. Az egyensúlyok halmaza

Minden  $N_s \in \mathbb{R}^+$  esetén

$$U(N_s) := \{(E_1, V_1, N_1, E_2, V_2, N_2) \mid N_1 + N_2 = N_s\}$$

a dinamikai egyenlet kényszer-részsokasága, amely affin altér része.

Az egyensúlyi fajlagos mennyiségeket most is a 20.2.1. (\*) egyenlőségek határozzák meg.

**Állítás**  $U(N_s)$ -ben a nem nulla részecskeszámvú egyensúlyok halmaza

$$Eq(N_s) := \{(N_1 e_o, N_1 v_o, N_1, (N_s - N_1) e_o, (N_s - N_1) v_o, N_s - N_1) \mid 0 < N_1 < N_s\}.$$

$Eq(N_s)$  egyenesszakasz, tehát részsokaság.

### 20.4.3. Az egyensúlyok stabilitása

**Állítás** Ha a testek entropikusak, a 20.1.2. pontbeli (\*) névleges vezetési mátrix illeszkedik a kényszerhez, és egyensúlyi értéke szimmetrikus, pozitív szemidefinit, és legfeljebb  $(0, 0, 1, 0, 0, 1)$  többszörösét képezi a nullába, akkor  $Eq(N_s)$  szigorúan aszimptotikusan stabil az  $U(N_s)$  feltétel mellett.

**Bizonyítás** Az egyensúlyok halmaza az  $(e_o, v_o, 1, -e_o, -v_o, -1)$  többszöröseiből álló vektortér feletti affin altér része. Bármely egyensúlyban  $(e_o, v_o, 1, 0, 0, 0)$  és  $(0, 0, 0, e_o, v_o, 1)$  feszíti ki  $D^2\mathbf{L}$  magját. Azok az elemek ebből a magból, amelyek egyben az  $U(N_s)$  alulfekvő vektortérének (vagyis a kényszer-altérnek) is elemei  $\alpha(e_o, v_o, 1, 0, 0, 0) + \beta(0, 0, 0, e_o, v_o, 1)$  alakúak úgy, hogy  $\beta = -\alpha$ , tehát végül is  $(e_o, v_o, 1, -e_o, -v_o, -1)$  többszöröse:  $D^2\mathbf{L}$  egyensúlybeli magjának és  $U(N_s)$  érintőterének a metszete tehát  $Eq(N_s)$  érintőtere. Eszerint és a 16.6. megjegyzés szerint a 16.8. állítás minden feltétele teljesül.

## 20.5. Rögzített együttes térfogat és részecskeszám

### 20.5.1. Az effektív termodinamikai erő és vezetési mátrix

Vegyük körül a két testet olyan merev burokkal, amely megakadályozza a tömegcserét a testek és a környezet között. Tehát most a testek a környezettel csak termikus kapcsolatban állnak, azaz  $\mathbf{F}_{10} = \mathbf{F}_{20} = 0$ ,  $\mathbf{G}_{10} = \mathbf{G}_{20} = 0$ . Ebből

$$\dot{V}_1 + \dot{V}_2 = 0, \quad \dot{N}_1 + \dot{N}_2 = 0,$$

ami nyilvánvalóan holonom kényszernek felel meg: a kényszer-alterek annullátorát a  $(0, 1, 0, 0, 1, 0)$  és  $(0, 0, 1, 0, 0, 1)$  lineáris kombinációi adják, a kényszer-alterek  $(a_1, f, g, a_2, -f, -g)$  alakú elemekből állnak.

Az effektív termodinamikai erő

$$\left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_a}, \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_a}, \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2}, -\frac{\mu_1}{T_1} + \frac{\mu_2}{T_2} \right).$$

A 20.1.2. pontbeli (\*) névleges vezetési mátrix akkor és csak akkor illeszkedik a kényszerhez, ha balról is, jobbról is szorozva  $(0, 1, 0, 0, 1, 0)$ -val és  $(0, 0, 1, 0, 0, 1)$ -gyel nullát ad. Mivel  $C_{12} = C_{21}$ , ez egyenértékű azzal, hogy a  $C_{10}$  és  $C_{20}$  mátrixoknak csak a bal felső sarokban álló eleme nem nulla, ami igen természetes; kérjük az olvasót, gondoljon utána, miért.

### 20.5.2. Az egyensúlyok halmaza

Minden  $V_s \in (m^3)^+$  és  $N_s \in \mathbb{R}^+$  esetén

$$U(V_s, N_s) := \{(E_1, V_1, N_1, E_2, V_2, N_2) \mid V_1 + V_2 = V_s, N_1 + N_2 = N_s\}$$

a dinamikai egyenlet kényszer-részsokasága.

Mínt hogy most a térfogatok és részecskeszámok összértéke is rögzítve van, az egyensúlyi fajlagos térfogatra (lásd 20.1.4. ) fennáll a

$$v_o = \frac{V_s}{N_s}$$

összefüggés. Ez és

$$\mathbf{T}(e_o, v_o) = T_a$$

egyértelműen megadja  $e_o$ -t is.

**Állítás**  $U(V_s, N_s)$ -ben a nem nulla részecskeszámú egyensúlyok halmaza

$$\begin{aligned} Eq(V_s, N_s) &:= \\ &:= \{(N_1 e_o, N_1 v_o, N_1, (N_s - N_1) e_o, (N_s - N_1) v_o, N_s - N_1) \mid 0 < N_1 < N_s\}. \end{aligned}$$

$Eq(V_s, N_s)$  egyenesszakasz, tehát részsokaság.

### 20.5.3. Az egyensúlyok stabilitása

Látjuk, hogy a környezet nyomása lényegtelen, nem jelenik meg a rendszer leírásában; ezért vehetjük formálisan úgy, hogy a környezet nyomása éppen az egyensúlyi  $P_o := \mathbf{P}(e_o, v_o)$  nyomás.



Továbbá értelemszerűen megismételhetjük az előző két rendszer esetén alkalmazott gondolatmenetet, amelynek eredményeképpen megállapíthatjuk, hogy entropikus testek esetén  $D^2\mathbf{L}$  egyensúlybeli magjának és  $U(V_s, N_s)$  érintőterének a metszete az  $Eq(V_s, N_s)$  érintőtere. Eszerint és a 16.6. megjegyzés szerint a 16.8. állítás minden feltétele teljesül, így igaz a következő:

**Állítás** *Ha a testek entropikusak, a 20.1.2. pontbeli (\*) névleges vezetési mátrix illeszkedik a kényszerhez, és egyensúlyi értéke szimmetrikus, pozitív szemidefinit, és legfeljebb a  $(0, 1, 0, 0, 1, 0)$  és  $(0, 0, 1, 0, 0, 1)$  vektorok lineáris kombinációit képezi a nullába, akkor  $Eq(V_s, N_s)$  szigorúan aszimptotikusan stabil az  $U(V_s, N_s)$  feltétel mellett.*

## 20.6. Rögzített együttes térfogat, részecskeszám és belső energia

### 20.6.1. Az effektív termodinamikai erő és vezetési mátrix

Vegyük körül a két testet olyan merev burokkal, amely megakadályoz minden kapcsolatot a testek és a környezet között, azaz  $\mathbf{F}_{10} = \mathbf{F}_{20} = 0$ ,  $\mathbf{G}_{10} = \mathbf{G}_{20} = 0$ ,  $\mathbf{Q}_{10} = \mathbf{Q}_{20} = 0$ . Ebből

$$\dot{E}_1 + \dot{E}_2 = 0, \quad \dot{V}_1 + \dot{V}_2 = 0, \quad \dot{N}_1 + \dot{N}_2 = 0,$$

ami nyilvánvalóan holonom kényszernek felel meg: a kényszer-alterek annullátorát az  $(1, 0, 0, 1, 0, 0)$ ,  $(0, 1, 0, 0, 1, 0)$  és  $(0, 0, 1, 0, 0, 1)$  lineáris kombinációi adják, a kényszer-alterek  $(a, f, g, -a, -f, -g)$  alakú elemekből állnak.

Az effektív termodinamikai erő

$$\left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}, \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2}, -\frac{\mu_1}{T_1} + \frac{\mu_2}{T_2} \right).$$

A 20.1.2. pontbeli (\*) névleges vezetési mátrix akkor és csak akkor illeszkedik a kényszerhez, ha balról is, jobbról is szorozva  $(1, 0, 0, 1, 0, 0)$ -val,  $(0, 1, 0, 0, 1, 0)$ -val és  $(0, 0, 1, 0, 0, 1)$ -gyel nullát ad. Mivel  $C_{12} = C_{21}$ , ez egyenértékű azzal, hogy  $C_{10} = C_{20} = 0$ , ami természetes is.

### 20.6.2. Az egyensúlyok halmaza

Minden  $E_s \in (J)^+$ ,  $V_s \in (m^3)^+$  és  $N_s \in \mathbb{R}^+$  esetén

$$U(E_s, V_s, N_s) := \{(E_1, V_1, N_1, E_2, V_2, N_2) \mid \\ E_1 + E_2 = E_s, V_1 + V_2 = V_s, N_1 + N_2 = N_s\}$$

a dinamikai egyenlet kényszer-részsokasága.

Nyilvánvaló, hogy az egyensúlyi fajlagos értékeket (lásd 20.1.4. )

$$e_o = \frac{E_s}{N_s}, \quad v_o = \frac{V_s}{N_s}$$

határozza meg.

**Állítás**  $U(E_s, V_s, N_s)$ -ben a nem nulla részecskeszámú egyensúlyok halmaza

$$Eq(E_s, V_s, N_s) := \\ := \{(N_1 e_o, N_1 v_o, N_1, (N_s - N_1) e_o, (N_s - N_1) v_o, N_s - N_1) \mid 0 < N_1 < N_s\}.$$

$E(E_s, V_s, N_s)$  egyenesszakasz, tehát részsokaság.

### 20.6.3. Az egyensúlyok stabilitása

Most mind a környezeti hőmérséklet, mind a környezeti nyomás lényegtelen; formálisan vehetjük úgy, hogy megegyeznek az egyensúlyi  $T_o := \mathbf{T}(e_o, v_o)$  hőmérséklettel illetve  $P_o := \mathbf{P}(e_o, v_o)$  nyomással.

Továbbá értelemszerűen megismételhetjük az előző gondolatmeneteinket, amelynek eredményeképpen megállapíthatjuk, hogy entropikus testek esetén  $D^2\mathbf{L}$  egyensúlybeli magjának és  $U(E_s, V_s, N_s)$  érintőterének a metszete éppen az  $Eq(E_s, V_s, N_s)$  érintőtere. Eszerint és a 16.6. megjegyzés szerint a 16.8. állítás minden feltétele teljesül, így igaz a következő:

**Állítás** *Ha a testek entropikusak, a 20.1.2. pontbeli (\*) névleges vezetési mátrix illeszkedik a kényszerhez, és egyensúlyi értéke szimmetrikus, pozitív szemidefinit, és legfeljebb az  $(1, 0, 0, 1, 0, 0)$ ,  $(0, 1, 0, 0, 1, 0)$  és  $(0, 0, 1, 0, 0, 1)$  vektorok lineáris kombinációit képezi a nullába, akkor  $Eq(E_s, V_s, N_s)$  szigorúan aszimptotikusan stabil az  $U(E_s, V_s, N_s)$  feltétel mellett.*

## 20.7. Rögzített egyedi térfogatok, együttes részecskeszám és belső energia

### 20.7.1. Az effektív termodinamikai erő és vezetési mátrix

Vegyük körül mindegyik testet olyan merev burokkal, amely megakadályoz minden kapcsolatot a testek és a környezet között. Gondoljunk egy áthatolhatatlan, szigetelő falú, merev edényre, amelyet átjárható és hővezető, rögzített merev fallal kettévágunk, és a két részt ugyanazzal a gázzal töltjük meg. Ekkor tehát  $\mathbf{Q}_{10} = \mathbf{Q}_{20} = 0$ ,  $\mathbf{F}_{10} = \mathbf{F}_{20} = \mathbf{F}_{12} = 0$ ,  $\mathbf{G}_{10} = \mathbf{G}_{20} = 0$ , amiből

$$\dot{E}_1 + \dot{E}_2 = 0, \quad \dot{V}_1 = 0, \quad \dot{V}_2 = 0, \quad \dot{N}_1 + \dot{N}_2 = 0.$$

Kérjük az olvasót, adja meg a kényszer-altereket, azok annullátorát, az effektív termodinamikai erőt, és azokat a feltételeket, amelyek biztosítják, hogy a 20.1.2. pontbeli (\*) vezetési mátrix illeszkedik a kényszerhez.

### 20.7.2. Az egyensúly egyértelmősége

Minden  $E_s \in (J)^+$ ,  $V_{1o}, V_{2o} \in (m^3)^+$  és  $N_s \in \mathbb{R}^+$  esetén

$$U(E_s, V_{1o}, V_{2o}, N_s) := \{(E_1, V_1, N_1, E_2, V_2, N_2) \mid \\ E_1 + E_2 = E_s, V_1 = V_{1o}, V_2 = V_{2o}, N_1 + N_2 = N_s\}$$

a dinamikai egyenlet kényszer-részsokasága.

Ekkor úgy, mint az előző pontban, az egyensúlyi értékeket

$$e_o = \frac{E_s}{N_s}, \quad v_o = \frac{V_{1o} + V_{2o}}{N_s}$$

határozza meg; most azonban, ellentétben az előzővel, mindkét részecskeszám egyensúlyi értéke is egyértelmű:

$$N_{1o} = \frac{V_{1o}}{v_o}, \quad N_{2o} = \frac{V_{2o}}{v_o}.$$

A szóban forgó egyensúly tehát

$$(N_{1o}e_o, N_{1o}v_o, N_{1o}, N_{2o}e_o, N_{2o}v_o, N_{2o}). \quad (*)$$

### 20.7.3. Az egyensúly stabilitása

Az olvasóra bízunk, ellenőrizze az eddigiekhez hasonló módon, hogy alkalmazható a 16.6. állítás, tehát igaz a következő:

**Állítás** *Ha a testek entropikusak, akkor az  $U(E_s, V_{1o}, V_{2o}, N_s)$  feltétel mellett a (\*) egyensúly aszimptotikusan stabil (akkor is, ha a dinamikai mennyiségek nem pszeudolineáris függvényei az erőknek).*

### 20.7.4. 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. A csap zárva tartása 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  $V_1$  a teli edény térfogata,  $V_2$  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  $\mathbf{T}(E, V_1, N)$ , a végén  $\mathbf{T}(E, V_1 + V_2, N)$ . Ha ez a kettő egyenlő, akkor a hőmérséklet nem függ a térfogattól (az adott energiejérték 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 kvázi-sztatikus” folyamatra. Ugyanis a termodinamika szokásos formalizmusával az első főtétele

$$dE = \delta Q + \delta W$$

alakban írják, ahol  $\delta Q$  az “elemi hőátadás”,  $\delta W$  az “elemi munkavégzés”. Ugyanakkor az entrópikusságból azt származtatják, hogy

$$dE = TdS - PdV \quad (*)$$

(hallgatólagosan feltéve, hogy a részecskeszám állandó). A kvázisztatikus 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  $\delta W$ , azonban  $dV \neq 0$ , hiszen a gáz tágul, és így  $dS \neq 0$  szintén, tehát a folyamat “nem kvázisztatikus”. Emlékeztetőül: a kvázisztatikus folyamat olyan, amely “minden pillanatban egyensúly”. Ilyen persze nincs, ez a fogalom tulajdonképpen megfoghatatlan. Ha azonban az egyensúly helyett homogén eloszlást mondunk, mint azt az Előszó 6. pontjában javasoltuk, azonnal látjuk, miről is van szó: ha a két edényben levő gázt egy testnek tekintjük, akkor az átszivárgás folyamán a test nem homogén. Érdemes megjegyezni egyébként azt is, hogy a

(\*) összefüggés csak homogén testre értelmes, amikor a test minden részében ugyanaz az egyetlen  $T$  hőmérséklet és egyetlen  $P$  nyomás uralkodik.

A két edényben levő gázt két testnek véve a folyamatot már tekinthetjük "kváziszztatikusnak" vagyis olyanak, amelyben mindkét test minden pillanatban homogén.

## 20.8. Állandó hőmérséklet, rögzített együttes térfogat és részecskeszám

### 20.8.1. Az effektív termodinamikai erő és vezetési mátrix

Vegyük körül a két testet olyan merev burokkal, amely megakadályozza a tömegcserét a testek és a környezet között, viszont tegyük fel, hogy a hőátadás a testek és a környezet között olyan gyors, hogy a testek hőmérséklete (gyakorlatilag) állandó (megegyezik a környezet hőmérsékletével).

A mondott megszorításokat a

$$\dot{V}_1 + \dot{V}_2 = 0, \quad \dot{N}_1 + \dot{N}_2 = 0,$$

$$\frac{\partial \mathbf{T}}{\partial E} \dot{E}_1 + \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial V} \dot{V}_1 + \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial N} \dot{N}_1 = 0,$$

$$\frac{\partial \mathbf{T}}{\partial E} \dot{E}_2 + \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial V} \dot{V}_2 + \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial N} \dot{N}_2 = 0$$

holonom kényszer írja le (ahol természetesen a parciális deriváltakat a felső sorban az  $(E_1, V_1, N_1)$  helyen, az alsó sorban az  $(E_2, V_2, N_2)$  helyen kell venni).

Kérjük az olvasót, adja meg a kényszer-altereket, azok annullátorát, az effektív termodinamikai erőt, és azokat a feltételeket, amelyek biztosítják, hogy a 20.1.2. pontbeli (\*) vezetési mátrix illeszkedik a kényszerhez.

### 20.8.2. Az egyensúlyok halmaza

Minden  $V_s \in (m^3)^+$ ,  $N_s \in \mathbb{R}^+$  és  $T_a \in (K)^+$  esetén

$$U(V_s, N_s, T_a) := \{(E_1, V_1, N_1, E_2, V_2, N_2) \mid \\ V_1 + V_2 = V_s, N_1 + N_2 = N_s, \mathbf{T}(E_1, V_1, N_1) = \mathbf{T}(E_2, V_2, N_2) = T_a\}$$

a dinamikai egyenlet kényszer-részsokasága.

Az egyensúlyi fajlagos mennyiségeket a

$$v_o = \frac{V_s}{N_s}, \quad \mathbf{T}(e_o, v_o) = T_a$$

egyenlőségek határozzák meg.

Ugyanúgy, mint 20.5.2. pontban, most is igaz:

**Állítás**  $U(V_s, N_s, T_a)$ -ban a nem nulla részecskeszámú egyensúlyok halmaza

$$Eq(V_s, N_s) := \\ := \{(N_1 e_o, N_1 v_o, N_1, (N_s - N_1) e_o, (N_s - N_1) v_o, N_s - N_1) \mid 0 < N_1 < N_s\},$$

### 20.8.3. Az egyensúlyok stabilitása

Mínt hogy a környezet nyomása itt lényegtelen, vehetjük úgy, hogy megegyezik az egyensúlyi  $P_o := \mathbf{P}(e_o, v_o)$  értékkel. Ez most különösen hasznos lesz, mert a kényszer-részsokaság nem affin altér része, viszont így a névleges termodinamikai erők nullák az egyensúlyban. Ezért az eddigiekre hivatkozva, bizonyítás nélkül megfogalmazzuk a stabilitásra vonatkozó ismeretünket.

**Állítás** *Ha a testek entropikusak, a 20.1.2. pontbeli (\*) névleges vezetési mátrix illeszkedik a kényszerhez, és egyensúlyi értéke szimmetrikus, pozitív szemidefinit, és legfeljebb a*

$$(0, 1, 0, 0, 1, 0), \quad (0, 0, 1, 0, 0, 1),$$

$$\left( \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial E}, \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial V}, \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial N}, 0, 0, 0 \right) (\text{egyensúly}),$$

$$\left( 0, 0, 0, \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial E}, \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial V}, \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial N} \right) (\text{egyensúly})$$

vektorok lineáris kombinációit képezi a nullába, akkor  $Eq(V_s, N_s)$  szigorúan aszimptotikusan stabil az  $U(V_s, N_s, T_a)$  feltétel mellett.

## 20.9. Állandó nyomás, rögzített össz-részecskeszám

### 20.9.1. Az effektív termodinamikai erő és vezetési mátrix

Vegyük körül a testeket a környezet felé áthatolhatatlan, de hővezető és “végtelenül rugalmas” burokkal, úgy, hogy a testek nyomása állandó (megegyezik a környezet nyomásával). A kényszer holonom, amelyet

$$\dot{N}_1 + \dot{N}_2 = 0,$$

$$\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial E} \dot{E}_1 + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial V} \dot{V}_1 + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial N} \dot{N}_1 = 0,$$

$$\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial E} \dot{E}_2 + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial V} \dot{V}_2 + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial N} \dot{N}_2 = 0$$

ír le (ahol természetesen a parciális deriváltakat a felső sorban az  $(E_1, V_1, N_1)$  helyen, az alsó sorban az  $(E_2, V_2, N_2)$  helyen kell venni).

Kérjük az olvasót, adja meg a kényszer-altérekét, azok annullátorát, az effektív termodinamikai erőt, és azokat a feltételeket, amelyek biztosítják, hogy a 20.1.2. pontbeli (\*) vezetési mátrix illeszkedik a kényszerhez.

### 20.9.2. Az egyensúlyok halmaza

Minden  $N_s \in \mathbb{R}^+$  és  $P_a \in (P_a)$  esetén

$$U(N_s, P_a) := \{(E_1, V_1, N_1, E_2, V_2, N_2) \mid$$

$$N_1 + N_2 = N_s, \mathbf{P}(E_1, V_1, N_1) = \mathbf{P}(E_2, V_2, N_2) = P_a\}$$

a dinamikai egyenlet kényszer-részsokasága.

Az egyensúlyi fajlagos mennyiségeket a 20.2.1. (\*) egyenlőségek határozzák meg.

**Állítás**  $U(N_s, P_a)$ -ban a nem nulla részecskeszámú egyensúlyok halmaza

$$\begin{aligned} Eq(N_s, P_a) := \\ := \{(N_1 e_o, N_1 v_o, N_1, (N_s - N_1) e_o, (N_s - N_1) v_o, N_s - N_1) \mid 0 < N_1 < N_s\} \end{aligned}$$

### 20.9.3. Az egyensúlyok stabilitása

Az eddigiekhez teljesen hasonlóan láthatjuk be:

**Állítás** Ha a testek entropikusak, a 20.1.2. pontbeli (\*) névleges vezetési mátrix illeszkedik a kényszerhez, és egyensúlyi értéke szimmetrikus, pozitív szemidefinit, és legfeljebb a

$$\begin{aligned} (0, 0, 1, 0, 0, 1), \\ \left( \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial E}, \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial V}, \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial N}, 0, 0, 0 \right) (\text{egyensúly}), \\ \left( 0, 0, 0, \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial E}, \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial V}, \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial N} \right) (\text{egyensúly}) \end{aligned}$$

vektorok lineáris kombinációit képezi a nullába, akkor  $Eq(N_s, P_a)$  szigorúan aszimptotikusan stabil az  $U(N_s, P_a)$  feltétel mellett.

## 20.10. Rögzített össz-részecskeszám és együttes hőszigetelés

Vegyük körül a testeket a környezet felé áthatolhatatlan és hőszigetelő burokkal, azaz  $\mathbf{G}_{i0} = 0$ ,  $\mathbf{Q}_{i0} = 0$  ( $i = 1, 2$ ). Itt nem nyilvánvaló, mik a kényszer-alterek.

Ha feltesszük, hogy közvetlenek a hőátadások, azaz  $Q_{12} = -Q_{21}$  (ez itt nem vezet ellentmondásra), akkor a kényszer-altereket az

$$\begin{aligned} \dot{N}_1 + \dot{N}_2 = 0, \\ \dot{E}_1 + P_1 \dot{V}_1 - \mu_1 \dot{N}_1 + \dot{E}_2 + P_2 \dot{V}_2 - \mu_2 \dot{N}_2 = 0 \end{aligned}$$

összefüggések határozzák meg, és könnyen láthatjuk, hogy az egyensúlyt az effektív termodinamikai erő nulla volta jellemzi, tehát a kényszert jól leírtuk. Viszont a kényszer anholonom, és nem tudunk kényszer-részsokaságokat találni. Nemcsak a 16.6. illetve a 16.8. állítást nem alkalmazhatjuk, de egyelőre másképp sem tudjuk kezelni ezt a rendszert.

## 20.11. Rögzített össz-részecskeszám, együttes hőszigetelés és állandó nyomás

### 20.11.1. Az effektív termodinamikai erő és vezetési mátrix

Vegyük körül a testeket olyan burokkal, amely a környezet felé áthatolhatatlan és hőszigetelő, és tegyük fel, hogy a testek nyomása a folyamatok során állandó (megegyezik a környezet nyomásával). Ekkor, mint az előbb,  $\mathbf{G}_{i0} = 0$ ,  $\mathbf{Q}_{i0} = 0$  ( $i = 1, 2$ ).

A rugódzásokra illetve az átvándorlásokra vonatkozó  $F_{12} = -F_{21}$  illetve  $G_{12} = -G_{21}$  kölcsönösségi tulajdonságból az energiaátadásra vonatkozó kölcsönösségi tulajdonságot átírhatjuk

$$Q_{12} + Q_{21} = (P_1 - P_2)F_{12} - (\mu_1 - \mu_2)G_{12} \quad (*)$$

alakba. Most, lévén izobár folyamatokról szó, ez azt jelenti, hogy  $Q_{21} + Q_{12} + (\mu_1 - \mu_2)G_{12} = 0$ . Emiatt

$$\dot{E}_1 + P_a \dot{V}_1 + E_2 + P_a \dot{V}_2 = 0,$$

ami maga után vonja, hogy a kényszer holonom, amelyet a fenti egyenlőségen túl

$$\dot{N}_1 + \dot{N}_2 = 0,$$

$$\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial E} \dot{E}_1 + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial V} \dot{V}_1 + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial N} \dot{N}_1 = 0,$$

$$\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial E} \dot{E}_2 + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial V} \dot{V}_2 + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial N} \dot{N}_2 = 0$$

ír le (ahol természetesen a parciális deriváltakat a felső sorban az  $(E_1, V_1, N_1)$  helyen, az alsó sorban az  $(E_2, V_2, N_2)$  helyen kell venni).

Kérjük az olvasót, adja meg a kényszer-altereket, azok annullátorát, az effektív termodinamikai erőt, és azokat a feltételeket, amelyek biztosítják, hogy a 20.1.2. pontbeli (\*) vezetési mátrix illeszkedik a kényszerhez.

### 20.11.2. Az egyensúlyok halmaza

Minden  $N_s \in \mathbb{R}^+$ ,  $H_s \in (J)$  és  $P_a \in (K)^+$  esetén

$$U(N_s, H_s, P_a) := \{(E_1, V_1, N_1, E_2, V_2, N_2) \mid N_1 + N_2 = N_s, \\ E_1 + P_a V_1 + E_2 + P_a V_2 = H_s, \mathbf{P}(E_1, V_1, N_1) = \mathbf{P}(E_2, V_2, N_2) = P_a\}$$

a dinamikai egyenlet kényszer-részsokasága.

Az egyensúlyi fajlagos mennyiségeket a 20.2.1. (\*) egyenlőségek határozzák meg.

**Állítás**  $U(N_s, H_s, P_a)$ -ban a nem nulla részecskeszámú egyensúlyok halmaza

$$Eq(N_s, H_s, P_a) := \\ := \{(N_1 e_o, N_1 v_o, N_1, (N_s - N_1) e_o, (N_s - N_1) v_o, N_s - N_1) \mid 0 < N_1 < N_s\}.$$

### 20.11.3. Az egyensúlyok stabilitása

Az eddigiekhez teljesen hasonlóan láthatjuk be:

**Állítás** *Ha a testek entropikusak, a 20.1.2. pontbeli (\*) névleges vezetési mátrix illeszkedik a kényszerhez, és egyensúlyi értéke szimmetrikus, pozitív szemidefinit, és legfeljebb a*

$$(0, 0, 1, 0, 0, 1), \quad (1, P_a, 0, 1, P_a, 0),$$

$$\left( \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial E}, \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial V}, \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial N}, 0, 0, 0 \right) (\text{egyensúly}),$$

$$\left( 0, 0, 0, \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial E}, \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial V}, \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial N} \right) (\text{egyensúly})$$

vektorok lineáris kombinációit képezi a nullába, akkor  $Eq(N_s, H_s, P_a)$  szigorúan aszimptotikusan stabil az  $U(N_s, H_s, P_a)$  feltétel mellett.

## 20.12. Rögzített össz-részecskeszám, együttes hőszigetelés és mechanikai szétválasztás

Vegyük körül a testeket olyan burokkal, amely a környezet felé áthatolhatatlan és hőszigetelő, és tegyük fel, hogy a testek egymáson nem végeznek munkát a folyamatok során. Gondoljunk például egy merev de áthatolható és hővezető fallal kettéosztott hengerre, amelynek mindkét végét mozgatható dugattyú zárja le; a henger és a dugattyúk áthatolhatatlanok és hőszigetelők.

Úgy, mint az előbbi rendszernél,  $\mathbf{G}_{i0} = 0$ ,  $\mathbf{Q}_{i0} = 0$  ( $i = 1, 2$ ), és ezen túl még  $\mathbf{F}_{12} = \mathbf{F}_{21} = 0$ . A 20.11.1. (\*) összefüggésből most azt következtetjük, hogy

$$\dot{E}_1 + P_1 \dot{V}_1 + E_2 + P_2 \dot{V}_2 = 0;$$

ezenkívül még

$$\dot{N}_1 + \dot{N}_2 = 0.$$

Kérjük az olvasót, fejezze be ennek a rendszernek a tárgyalását az eddig követett séma szerint.

## 20.13. Gázok lehűtése

### 20.13.1. Két test két környezetben

Vegyünk egy merev és hőszigetelő de áthatolható fallal kettéosztott hengert, amelynek mindkét végét mozgatható dugattyú zárja le; a henger és a dugattyúk áthatolhatatlanok és hőszigetelők. Legyen az elválasztó fal mindkét oldalán ugyanaz a gáz, és módosítsuk az eddigi kereteinket úgy, hogy a két dugattyúra két különböző állandó nyomás hat, és a folyamatok a két gázra nézve külön-külön izobárok, vagyis az egyik gáz nyomása állandóan  $P_a$ , a másiké  $P_b$ . Legyen  $P_a > P_b$ .

Ez a rendszer az eddigi séma egy kis módosításával tárgyalható, hiszen két környezet van.

Most tehát  $\mathbf{F}_{12} = \mathbf{F}_{21} = 0$  és  $\mathbf{Q}_{ik} = (\mathbf{T}s)\mathbf{G}_{ik}$ , továbbá formálisan  $\mathbf{Q}_{i0} = 0$ ,  $\mathbf{G}_{i0} = 0$  ( $i = 1, 2$ ), ahol a nulla bármelyik környezetre utal. Ezekből, mint 20.12. pontban, azt következtetjük, hogy

$$\dot{E}_1 + P_a \dot{V}_1 + \dot{E}_2 + P_b \dot{V}_2 = 0. \quad (*)$$

### 20.13.2. A diffúzió iránya

A 15.3. állítás szerint  $N_1 N_2 \neq 0$  és  $\mathbf{P}(E_1, V_1, N_1) = P_a$  és  $\mathbf{P}(E_2, V_2, N_2) = P_b$  esetén  $\mathbf{G}_{12}(E_1, V_1, N_1, E_2, V_2, N_2) < 0$  akkor és csak akkor, ha

$$\mu(T_1, P_a) - \mu(T_2, P_b) > -(T_1 - T_2)\mathbf{s}(T_1, P_a). \quad (**)$$



A Gibbs–Duhem-relációk szerint  $\mu(T, \cdot)$  lokálisan szigorúan monoton nő; ha tehát sem a nyomások sem a hőmérsékletek “nem nagyon különböznek egymástól”, akkor a (\*\*) bal oldala pozitív, lévén  $P_a > P_b$ . Azonos hőmérsékletekre a jobb oldal nulla, a bal oldal pozitív, ezért egymáshoz “elég közeli hőmérsékletek esetén teljesül a (\*\*) egyenlőtlenség, és ez azt jelenti, hogy a gáz a nagyobb nyomású részből szivárog át a kisebb nyomásúba (amit tapasztalataink alapján el is várunk).

Az idézőjelbe tett kifejezéseket pontosan így fogalmazhatjuk meg: legyen  $P_a$  és  $P_b$  olyan, hogy valamely  $T$ -re  $\{(T, P) \mid P_a \geq P \geq P_b\}$  benne van  $\mu$  értelmezési tartományában; ekkor  $T$  rendelkezik egy olyan környezettel, hogy az abba eső  $T_1$  és  $T_2$  esetén fennáll a (\*\*) egyenlőtlenség.

Tehát bármely olyan folyamatban, amelyben a két test hőmérséklete legfeljebb az adott mértékben különbözik egymástól, a nagyobb nyomású (az 1-eszel jelölt) testből távozik részecske a kisebb nyomású (a 2-es) testbe. Természetesen a hőmérsékletek eltérése gyakorlati szempontból nagy is lehet, vagyis a két test hőmérséklete akár száz fokkal is különbözhet.

Az adott feltételek mellett nem nulla részecskeszámú egyensúly nem létezik. Az az egyensúlyi állapot, amelyben a 2-es test részecskeszáma nulla, instabil, és az, amelyben az 1-es test részecskeszáma nulla, stabil.

### 20.13.3. Az összentalpia állandósága

A (\*) egyenlőség azt mondja, hogy a két test együttes entalpiája a folyamatban állandó; az állapotjellemzésre a hőmérsékletet és a nyomást használva, a  $h$  fajlagos entalpiával

$$\begin{aligned} N_1(t)h(T_1(t), P_a) + (N_s - N_1(t))h(T_2(t), P_b) = \\ = N_1(t_k)h(T_1(t_k), P_a) + (N_s - N_1(t_k))h(T_2(t_k), P_b) \end{aligned}$$

a folyamat időtartamában levő minden  $t$ -re;  $t_k$  a folyamat kezdőpillata,  $N_s$  az össz-részecskeszám. Feltételeink szerint a folyamat úgy végződik, hogy az egyes test tömege elfogy, azaz van olyan  $t_v$  pillanat, hogy  $N_1(t_v) = 0$  (esetleg  $t_v$  végtelen is lehet, és akkor a továbbiakat végtelenbeli határértékként kell érteni). Ekkor

$$N_s h(T_2(t_v), P_b) = N_1(t_k)h(T_1(t_k), P_a) + (N_s - N_1(t_k))h(T_2(t_k), P_b).$$

Ha  $N_1(t_k) = N_s$ , akkor

$$N_s h(T_2(t_v), P_b) = N_s h(T_1(t_k), P_a).$$

Egy kicsit körülményesen érkeztünk el ehhez az utolsó képlethez, hiszen úgy tűnik, rögtön tekinthetünk volna olyan folyamatot, amely úgy kezdődik, hogy az 1-es test részecskeszáma  $N_s$ , azaz a 2-es test részecskeszáma nulla. Csak-hogy az ilyen folyamat egyensúly, tehát a folyamat során semmi sem változik. Azonban, mint említettük, ez az egyensúly instabil: ha a 2-es test kezdeti részecskeszáma nem nulla – legyen bár akármilyen kicsi –, akkor már elindul az átszivárgás. A fenti formulák értelmesek minden  $N_2(t_k) = N_s - N_1(t_k) > 0$  esetén, és vehetjük azt határértéket, hogy  $N_2(t_k)$  tart a nullához; ebben a határesetben kapjuk a fenti képletet.

**20.13.4. A Joule–Thomson-együttható**

Egyszerűsítő jelölésekkel, amelyeket nem kell magyarázni, az előző képletet

$$\mathbf{h}(T_v, P_b) = \mathbf{h}(T_k, P_a)$$

formába írjuk át.

Ez azt jelenti, hogy  $(T_v, P_b)$  és  $(T_k, P_a)$  rajta van egy izentalpikus görbén a  $T$ – $P$ -síkon. Mivel a 7.11. 2. feladata szerint entropikus testre (a fázisra utaló indexet elhagyva)

$$\frac{\partial \mathbf{h}}{\partial T} = c_p(T, P), \quad \frac{\partial \mathbf{h}}{\partial P} = \mathbf{v}(T, P) - T \frac{\partial \mathbf{v}(T, P)}{\partial T},$$

az implicitfüggvény-tétel szerint az izentalpikus görbén a hőmérsékletet ki lehet fejezni a nyomás függvényében (azaz a görbe egy  $P \mapsto \tau(P)$  függvénynek a grafikonja). A függvény a

$$\frac{dT}{dP} = j(T, P)$$

differenciálegyenletnek a  $(T_k, P_a)$  kezdeti érték által meghatározott megoldása, ahol

$$j(T, P) := -\frac{\frac{\partial \mathbf{h}(T, P)}{\partial P}}{\frac{\partial \mathbf{h}(T, P)}{\partial T}} = \frac{1}{c_p(T, P)} \left( T \frac{\partial \mathbf{v}(T, P)}{\partial T} - \mathbf{v}(T, P) \right)$$

a gáz **Joule–Thomson-együtthatója**.

Ezzel tehát

$$T_v = T_k + \int_{P_a}^{P_b} j(\tau(P), P) dP.$$

Mivel  $P_a > P_b$ , látjuk, hogy ha az izentalpikus görbének a  $P_b$  és  $P_a$  közé eső szakaszán a Joule–Thomson-együttható

- negatív, akkor  $T_v > T_k$  (a gáz átpréseléskor felmelegszik),
- pozitív, akkor  $T_v < T_k$  (a gáz átpréseléskor lehűl).

Az anyag *inverziós görbéje* azon pontok összessége a  $T$ – $P$ -síkon, ahol a Joule–Thomson-együttható nulla:

$$\{(T, P) \mid j(T, P) = 0\}.$$

**20.13.5. Ideális gáz és van der Waals-gáz Joule–Thomson-együtthatója**

Ideális gázra  $\mathbf{v}(T, P) = \frac{kT}{P}$ , így

$$T \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial T} - \mathbf{v} = 0,$$

tehát az ideális gáz Joule–Thomson-együtthatója nulla: ideális gáz hőmérséklete átpréseléskor nem változik.

van der Waals-gázra a

$$\left( P + \frac{a}{\mathbf{v}(T, P)^2} \right) (\mathbf{v}(T, P) - b) = kT \quad (*)$$

egyenlőségből differenciálással azt kapjuk, hogy

$$-\frac{2a}{v^3} \frac{\partial v}{\partial T} (v - b) + \left( P + \frac{a}{v^2} \right) \frac{\partial v}{\partial T} = k,$$

amiből

$$T \frac{\partial v}{\partial T} - v = \frac{kT}{P - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}},$$

tehát itt a Joule–Thomson-együttható nem azonosan nulla.

A van der Waals-gáz inverziós görbét a  $v$ – $P$ -síkon tudjuk könnyen megtalálni (vagyis az inverziós görbének a  $(T, P) \mapsto (v(T, P), P)$  általi képét). Tegyük be a fenti egyenlőség jobb oldalába  $kT$  helyett a  $(*)$  egyenlőség bal oldalát; így kapjuk, hogy az inverziós görbe

$$\left\{ (v, P) \mid P = \frac{2a}{bv} - \frac{3a}{v^2} \right\}.$$

Ahhoz tehát, hogy átpréseléskor a gáz lehűljön, a gáz kezdeti  $P$  nyomása és  $v$  fajlagos térfogata között  $P < \frac{2a}{bv} - \frac{3a}{v^2}$  összefüggésnek kell lennie.

Látható, hogy az inverziós görbe a

$$T_{inv} := \frac{2a}{bk} = \frac{27}{4} T_c$$

úgynevezett **inverziós hőmérséklet**hez tartozó izoterma alatt halad, és közelít hozzá, ahogy  $v$  nő ( $T_c$  a kritikus hőmérséklet). Ezért az is igaz, hogy az átpréselés közbeni lehűléshez az szükséges – de nem elegendő –, hogy a gáz hőmérséklete az inverziós hőmérsékletnél kisebb legyen.

### 20.13.6. Megjegyzés

A 20.13.4. pontbeli integrálformula helyett a szokásos termodinamika-könyvekben

$$\Delta T = j(T, P) \Delta P$$

jelenik meg (ahol  $\Delta T := T_v - T_k$ ,  $\Delta P := P_b - P_a$ ), ami természetesen jó közelítése az egzakt formulának kis nyomáskülönbségek esetén.

Arra kell még ügyelnünk, hogy a szokásos tárgyalásokban többnyire elsikkad, hogy itt nem egy (homogén) test izentalpikus változásáról van szó.

## 20.14. Feladatok

1. Mutassuk, hogy a 20.12. pontbeli rendszer anholonom.
2. Tárgyaljuk a következő diffúziós kéttest-rendszereket:
  - a testek hőmérséklete állandó (izoterm folyamatok),
  - a testek nyomása állandó (izobár folyamatok),
  - mindkét test hőszigetelve van, az egyik test térfogata állandó,
  - mindkét test hőszigetelve van, az egyik test térfogata állandó, a testek és a környezet között nincs tömegcsere.
3. Tárgyaljunk olyan diffúziós folyamatokat, amelyekben esetleg egyéb kényszerűk (állandó össz-részecskeszám, állandó össztérfogat stb.) mellett még az is teljesül, hogy a két test nyomása mindig megegyezik.

4. Mutassuk meg, hogy ha a testek össz-részecskeszáma, összenergiája és mindkét test térfogata állandó, továbbá a testek között nincs hővezetés, akkor nem vehetünk ideális energiaszállítást. Tudunk-e mondani valamit egy ilyen rendszer egyensúlyairól?

5. Keressünk stacionárius állapotokat, ha állandó anyagforrás működik az egyik testben, és

- semmi kényszer sincs,
- nincs tömegcsere a környezet és a forrásos test között,
- anyagforrás van a másik testben is, és mindkét test hőszigetelve van.

(Az anyagforrás lehet pozitív is negatív is: az első esetben “valódi” forrás, a másodikban pedig “nyelő”.)

## 21. Nullad- és másodrendű fázisátalakulások

Nulladrendű és másodrendű fázisátalakulásokban a testek részecskeszáma nem dinamikai változó, a test egésze egyszerre lép át az egyik fázisból a másikba. Ezért az ilyen fázisátalakulások leírása a III. részben mondottakhoz kapcsolódik. Hogy lássuk, hogyan, tárgyaljuk a legegyszerűbb rendszert: egy testet adott környezetben. Ekkor a 13.2.1. pontban leírtakat kell alkalmaznunk, és olyan folyamatok érdekelnek minket, amelyek két, nulladrendű vagy másodrendű fáziskapcsolattal rendelkező fázist “kötnék össze”. Másodrendű fáziskapcsolat esetére fogalmazzuk meg pontosan, mit jelent az idézőjelbe tett kifejezés; az olvasóra bízunk, rendezze el ennek alapján a (még egyszerűbb) nulladrendű fázisátalakulásokat.

Álljon a szóban forgó anyag  $Z_1$  és  $Z_2$  fázisa másodrendű fáziskapcsolatban, azaz  $C := \overline{Z_1} \cap \overline{Z_2} \cap (D \setminus R) \neq \emptyset$ . A  $t \mapsto (e(t), v(t))$  folyamatban másodrendű fázisátalakulás történik, ha van olyan  $t_1, t_C, t_2$ , hogy

$$(e(t_1), v(t_1)) \in Z_1, \quad (e(t_C), v(t_C)) \in C, \quad (e(t_2), v(t_2)) \in Z_2.$$

Vizsgálatainkban leginkább egyensúlyok stabilitása iránt érdeklődünk. A 13. fejezetben kizárólag valamely fázisban levő egyensúlyokat tekintettünk. Olyan egyensúlyokra, amelyek a fáziskapcsolaton vannak, más igaz. Minthogy nem tárgyaltuk pontosan a másodrendű fáziskapcsolatok Ehrenfest- illetve Tisza-féle osztályozását, itt sem fogalmazhatunk meg pontos állításokat. Megemlítjük csak, hogy a fáziskapcsolaton levő egyensúly az Ehrenfest-féle esetben aszimptotikusan stabil, a Tisza-féle esetben bármi előfordulhat: aszimptotikus stabilitás, stabilitás, instabilitás.

## 22. Elsőrendő fázisátalakulások

### 22.1. Általános formulák

#### 22.1.1. A leírás kerete

Elsőrendű fázisátalakulásokban (halmazállapotváltozásokban) 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 forrásokat nullának, a munkavégzést és az energiaszállítást ideálisnak vesszük.

A leírás keretét a 20.1.1. pontban mondottak következő módosítása adja:

1. Adott az ugyanazon  $(D, \mathbf{T}, \mathbf{P}, \boldsymbol{\mu}, R)$  anyagú két test,
2. adottak a  $(D * \mathbb{R}_0^+) \times (D * \mathbb{R}_0^+)$  halmazon értelmezett  $\mathbf{Q}_{ik}$ ,  $\mathbf{F}_{ik}$  és  $\mathbf{G}_{ik}$  dinamikai mennyiségek ( $i = 1, 2$ ;  $k = 0, 1, 2$ ), amelyek teljesítik a kölcsönösségi, az egyensúlyi és a disszipációs tulajdonságot, továbbá

$$\mathbf{G}_{12} \neq 0, \quad \mathbf{G}_{10} = 0, \quad \mathbf{G}_{20} = 0,$$

3. adott a szóban forgó anyag egymással elsőrendű kapcsolatban álló  $Z_1$  és  $Z_2$  fázisa, valamint a környezet  $(T_a, P_a) \in (\mathbf{T}, \mathbf{P})[Z_1 \cup Z_2]$  állandó folyamata,
4. a források nullák,
5. a testek olyan folyamatait tekintjük, amelyekben első test állapotai  $Z * \mathbb{R}^+$ -be, a másodiké  $Z_2 * \mathbb{R}^+$ -be esnek; ezeket az

$$\begin{aligned} \dot{E}_1 &= Q_{1a} + Q_{12} - P_1(F_{1a} + F_{12}) + \mu_1 G_{12}, \\ \dot{V}_1 &= F_{1a} + F_{12}, \\ \dot{N}_1 &= G_{12}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \dot{E}_2 &= Q_{2a} + Q_{21} - P_2(F_{2a} + F_{21}) + \mu_2 G_{21}, \\ \dot{V}_2 &= F_{2a} + F_{21}, \\ \dot{N}_2 &= G_{21} \end{aligned}$$

dinamikai egyenlet írja le.

Jegyezzük meg, hogy – mivel a testek a környezettel nem állnak anyagi kapcsolatban – a két test össz-részecskeszáma állandó, amit persze a dinamikai egyenlet is tükröz:

$$\dot{N}_1 + \dot{N}_2 = 0.$$

Egy folyamatban fázisátalakulás történik, ha van olyan  $t$  pillanat, hogy  $\dot{N}_1(t) \neq 0$ .

### 22.1.2. Korlátozó feltevések

A továbbiakban

(i) a dinamikai mennyiségeket a termodinamikai erők pszeudolineáris függvényeinek vesszük, ezért a névleges vezetési mátrix a 20.1.2. pontban ismertetett alakú;

(ii) a testeket entropikusoknak tételezzük fel, ezért a 20.1.3. pontban mondottak érvényesek.

### 22.1.3. Egyensúly

Mi elsősorban az egyensúlyok és azok stabilitása iránt érdeklődünk. Mivel eleve fázisokra szűkítettük le a vizsgálatainkat, azaz a figyelembe vett állapotok a reguláris tartományokban vannak, alkalmazhatjuk a 16. fejezet eredményeit.

Valós körülmények között a halmazállapot-változtató testek közvetlenül érintkeznek, így hőszigetelés nem valósítható meg közöttük, és az is aligha érhető el, hogy az egyik test ne változtassa térfogatát a másik rovására; ezért a vizsgált rendszerekben a testek közötti dinamikai mennyiségekre semmilyen megszorítást nem teszünk (a testek és a környezet közötti dinamikai mennyiségekre viszont esetleg igen). Így a 15.1. pontban ismertetett egyensúlyi tulajdonságok alapján  $\mathbf{Q}_{12}$ ,  $\mathbf{F}_{12}$  és  $\mathbf{G}_{12}$  akkor és csak akkor veszi fel a nulla értéket (és ez nyilván igaz a 21 indexű mennyiségekre is), ha  $T_1 = T_2 =: T_o$ ,  $P_1 = P_2 =: P_o$  és  $\mu_1(T_o, P_o) = \mu_2(T_o, P_o)$ .

Jelölje  $(C_1, C_2)$  a két fázis elsőrendű kapcsolatát, és idézzük fel a 7.6. pontban mondottakat:

$$\begin{aligned} (\mathbf{T}, \mathbf{P})[C_1] &= (\mathbf{T}, \mathbf{P})[C_2] =: \\ &= \Gamma = \{(T, P) \in (\mathbf{T}, \mathbf{P})(Z_1 \setminus \overline{Z_2}) \cap (\mathbf{T}, \mathbf{P})(Z_2 \setminus \overline{Z_1}) \mid \mu_1(T, P) = \mu_2(T, P)\}. \end{aligned}$$

A nulladrendű fáziskapcsolattól eltekintve (azaz csak olyan folyamatokat tekintve, amelyek a nulladrendű fáziskapcsolatot elkerülik), egyensúlyban a testeknek mind a hőmérséklete, mind a nyomása megegyezik, és a közös hőmérséklet-nyomás rajta van a  $\Gamma$  fázisgörbén.

Az egyensúlyi fajlagos értékekre

$$\mathbf{T}(e_{1o}, v_{1o}) = \mathbf{T}(e_{2o}, v_{2o}) =: T_o,$$

$$\mathbf{P}(e_{1o}, v_{1o}) = \mathbf{P}(e_{2o}, v_{2o}) =: P_o,$$

$$\mu_1(T_o, P_o) = \mu_2(T_o, P_o)$$

áll fenn.

## 22.2. Fázisátalakulás adott környezetben

### 22.2.1. Az effektív termodinamikai erő és vezetési mátrix

Olyan rendszert vizsgálunk, amelyben a testek (az állandó hőmérsékletű és nyomású) környezettel mind mechanikai, mind termikus kapcsolatban állnak. Ez felel meg például annak a mindennapos jelenségnek, hogy adott állandó légköri viszonyok mellett a víz megfagy (a jég elolvad), illetve a víz párolog vagy forr (a gőz lecsapódik), ha a vizet olyan edénybe zárjuk, amely tágulhat és hőátvezető is.

Az össz-részecskeszám állandósága, azaz

$$\dot{N}_1 + \dot{N}_2 = 0$$

nyilvánvalóan holonom kényszernek felel meg: a kényszer-alterek annullátorát a  $(0, 0, 1, 0, 0, 1)$  többszörösei adják, a kényszer-alterek  $(a_1, f_1, g, a_2, f_2, -g)$  alakú elemekből állnak.

Az effektív termodinamikai erő

$$\left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_a}, \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_a}, \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_a}{T_a}, \frac{P_2}{T_2} - \frac{P_a}{T_a}, -\frac{\mu_1}{T_1} + \frac{\mu_2}{T_2} \right),$$

és a nem nulla részecskeszámú egyensúlyt valóban ennek a nulla értéke jellemzi.

A 20.1.2. pontbeli (\*) névleges vezetési mátrix akkor és csak akkor illeszkedik a kényszerhez, ha balról is, jobbról is szorozva  $(0, 0, 1, 0, 0, 1)$ -gyel nullát ad. Minthogy  $C_{12} = C_{21}$ , ez egyenértékű azzal, hogy a  $C_{10}$  és  $C_{20}$  mátrixok utolsó sora és utolsó oszlopa nulla, ami természetes követelmény.

### 22.2.2. Az egyensúlyok halmaza

Minden  $N_s \in \mathbb{R}^+$  esetén

$$U(N_s) := \{(E_1, V_1, N_1, E_2, V_2, N_2) \mid N_1 + N_2 = N_s\}$$

a dinamikai egyenlet kényszer-részsokasága.

Minthogy az össz-részecskeszám állandósága mellett nincs más megszorítás, a 22.1.3. pontban mondottakon kívül az egyensúlyhoz még az is szükséges és elegendő, hogy  $T_o = T_a$ ,  $P_o = P_a$ , ami azt jelenti, hogy a környezeti hőmérséklet-nyomás párnak rajta kell lennie a  $\Gamma$  fázisgörbén. Ha ez teljesül, akkor az  $(e_{1o}, v_{1o}) \in C_1$  és  $(e_{2o}, v_{2o}) \in C_2$  egyensúlyi fajlagos értékeket a

$$\begin{aligned} \mathbf{T}(e_{1o}, v_{1o}) &= T_a, & \mathbf{P}(e_{1o}, v_{1o}) &= P_a, \\ \mathbf{T}(e_{2o}, v_{2o}) &= T_a, & \mathbf{P}(e_{2o}, v_{2o}) &= P_a \end{aligned}$$

egyenlőségek egyértelműen meghatározzák.

**Állítás**  $U(N_s)$ -ben a nem nulla részecskeszámú egyensúlyok halmaza

$$Eq(N_s) := \{(N_1 e_{1o}, N_1 v_{1o}, N_1, (N_s - N_1) e_{2o}, (N_s - N_1) v_{2o}, N_s - N_1) \mid 0 < N_1 < N_s\}.$$

$Eq(N_s)$  egyenesszakasz, tehát részsokaság.

### 22.2.3. Az egyensúlyok stabilitása

**Állítás** Ha a testek entropikusak, a 20.1.2. pontbeli (\*) névleges vezetési mátrix illeszkedik a kényszerhez, egyensúlyi értéke szimmetrikus és pozitív szemidefinit, és legfeljebb  $(0, 0, 1, 0, 0, 1)$  többszörösét képezi a nullába, akkor  $Eq(N_s)$  szigorúan aszimptotikusan stabil az  $U(N_s)$  feltétel mellett.

**Bizonyítás** Az egyensúlyok halmaza az  $(e_{1o}, v_{1o}, 1, -e_{2o}, -v_{2o}, -1)$  kifeszítette altér feletti affin altér része.  $D^2\mathbf{L}$  bármely egyensúlybeli magját  $(e_{1o}, v_{1o}, 1, 0, 0, 0)$  és  $(0, 0, 0, e_{2o}, v_{2o}, 1)$  feszíti ki. Azok az elemek ebből a magból, amelyek egyben az  $U(N_s)$  alulfekvő vektorterének (vagyis a kényszer-altérnek) is elemei  $\alpha(e_{1o}, v_{1o}, 1, 0, 0, 0) + \beta(0, 0, 0, e_{2o}, v_{2o}, 1)$  alakúak úgy, hogy  $\beta = -\alpha$ , tehát végülis  $(e_{1o}, v_{1o}, 1, -e_{2o}, -v_{2o}, -1)$  többszöröse:  $D^2\mathbf{L}$  egyensúlybeli magjának és  $U(N_s)$  érintőterének a metszete tehát  $Eq(N_s)$  érintőtere. Észert és a 16.6. megjegyzés szerint a 16.8. állítás minden feltétele teljesül.

#### 22.2.4. Megjegyzés

Vegyük észre, hogy ezt a rendszert formailag ugyanúgy tárgyalhattuk, mint a 20.3. pontbeli; az az egyetlen különbség, hogy itt a két test egyensúlyi fajlagos mennyiségei nem egyenlők.

### 22.3. Fázisátalakulás a környezettől elszigetelve

#### 22.3.1. Az effektív termodinamikai erő és vezetési mátrix

Olyan rendszert vizsgálunk, amelyben a testek teljesen el vannak szigetelve a környezettől. Ez felel meg például annak, hogy merev, hőszigetelő és átjárhatatlan falú edénybe zárt víz párolog vagy forr (illetve gőz csapódik le).

Ekkor tehát az általánosan megkövetelt  $\mathbf{G}_{10} = \mathbf{G}_{20} = 0$  mellett még az is teljesül, hogy  $\mathbf{F}_{10} = \mathbf{F}_{20} = 0$  és  $\mathbf{Q}_{10} = \mathbf{Q}_{20} = 0$ , amiből

$$\dot{E}_1 + \dot{E}_2 = 0, \quad \dot{V}_1 + \dot{V}_2 = 0, \quad \dot{N}_1 + \dot{N}_2 = 0.$$

Ez nyilvánvalóan holonom kényszer ad: a kényszer-alterek annullátorát pedig az  $(1, 0, 0, 1, 0, 0)$ ,  $(0, 1, 0, 0, 1, 0)$  és  $(0, 0, 1, 0, 0, 1)$  lineáris kombinációi adják, a kényszer-alterek  $(a, f, g, -a, -f, -g)$  alakú elemekből állnak.

Az effektív termodinamikai erő

$$\left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}, \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2}, -\frac{\mu_1}{T_1} + \frac{\mu_2}{T_2} \right),$$

és a nem nulla részecskeszámú egyensúlyt valóban ennek a nulla értéke jellemzi.

A 20.1.2. pontbeli (\*) névleges vezetési mátrix akkor és csak akkor illeszkedik a kényszerhez, ha balról is, jobbról is szorozva  $(1, 0, 0, 1, 0, 0)$ -val,  $(0, 1, 0, 0, 1, 0)$ -val és  $(0, 0, 1, 0, 0, 1)$ -gyel nullát ad. Mivel  $C_{12} = C_{21}$ , ez egyenértékű azzal, hogy  $C_{10} = C_{20} = 0$ , ami természetes is.

#### 22.3.2. Az egyensúly egyértelmősége

Minden  $E_s \in (J)^+$ ,  $V_s \in (m^3)^+$  és  $N_s \in \mathbb{R}^+$  esetén

$$U(E_s, V_s, N_s) := \{(E_1, V_1, N_1, E_2, V_2, N_2) \mid E_1 + E_2 = E_s, V_1 + V_2 = V_s, N_1 + N_2 = N_s\}$$

a dinamikai egyenlet kényszer-rézsokasága.

Az  $(e_{1o}, v_{1o}) \in C_1$  és  $(e_{2o}, v_{2o}) \in C_2$  egyensúlyi fajlagos értékekre és a részecskeszámokra a 22.1.3. végén levő három egyenlőségen túl

$$N_{1o}e_{1o} + N_{2o}e_{2o} = E_s, \quad N_{1o}v_{1o} + N_{2o}v_{2o} = V_s, \quad N_{1o} + N_{2o} = N_s$$

kell, hogy teljesüljön.

Reméljük, de egyáltalán nem nyilvánvaló, hogy ez a hat egyenlőség (lokálisan) egyértelműen meghatározza a kényszer-rézsokaságban a hat egyensúlyi mennyiséget. A következő eredmény igenlően válaszol erre a kérdésre is.



**22.3.3. Az egyensúly stabilitása**

**Állítás** *Ha a testek entropikusak, akkor az előbbi pontban meghatározott*

$$(N_{1o}e_{1o}, N_{1o}v_{1o}, N_{1o}, N_{2o}e_{2o}, N_{2o}v_{2o}, N_{2o})$$

*egyensúly aszimptotikusan stabil az  $U(E_s, V_s, N_s)$  feltétel mellett (akkor is, ha a dinamikai mennyiségek nem pszeudolineáris függvényei az erőknek).*

**Bizonyítás**  $D^2\mathbf{L}$  magját az egyensúlyban  $(e_{1o}, v_{1o}, 1, 0, 0, 0)$  és  $(0, 0, 0, e_{2o}, v_{2o}, 1)$  feszíti ki. Azok az elemek ebből a magból, amelyek egyben az  $U(E_s, V_s, N_s)$  alulfekvő vektortérnek (vagyis a kényszer-altérnek) is elemei  $\alpha(e_{1o}, v_{1o}, 1, 0, 0, 0) + \beta(0, 0, 0, e_{2o}, v_{2o}, 1)$  alakúak úgy, hogy  $\beta e_{2o} = -\alpha e_{1o}$ ,  $\beta v_{2o} = -\alpha v_{1o}$ ,  $\beta = -\alpha$ , ami csak úgy lehet, hogy  $\alpha = \beta = 0$  hiszen  $e_{1o} = e_{2o}$  és  $v_{1o} = v_{2o}$  nem lehetséges, mert  $(e_{1o}, v_{1o})$  és  $(e_{2o}, v_{2o},)$  diszjunkt halmazoknak elemei.

Arra jutottunk tehát, hogy  $D^2\mathbf{L}$  egyensúlybeli magjának és  $U(E_s, V_s, N_s)$  érintőterének a metszete a nulla. Ezért alkalmazhatjuk a 16.6. állítást.

**22.3.4. Megjegyzés**

Érdekes, hogy ennek a rendszernek a tárgyalása formailag ugyanúgy indult, mint a 20.3. pontbelié, de aztán másképp végződött: itt a kényszer-részsokaságokban az egyensúly lokálisan egyértelmű.

**22.4. 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 ismert kereteken belül, hogy, az eddigiektől eltérően, nem hagyjuk figyelmen kívül a nulla részecskeszámú folyamatokat és egyensúlyokat.

**22.4.1. Nulla részecskeszámú egyensúlyok**

Tekintsük az adott környezetben végbemenő fázisátalakulásokat a 22.2. szerint. Ekkor

$$(0, 0, 0, N_s e_{2o}, N_s v_{2o}, N_s) \quad (*)$$

egyensúly, ahol az  $e_{2o}$  és  $v_{2o}$  fajlagos mennyiségeket

$$\mathbf{T}(e_{2o}, v_{2o}) = T_a, \quad \mathbf{P}(e_{2o}, v_{2o}) = P_a$$

egyértelműen meghatározza, és itt  $(T_a, P_a)$  akármilyen eleme lehet  $(\mathbf{T}, \mathbf{P})[Z_2]$ -nek, *nem kell* rajta lennie a  $\Gamma$  fázisgörbén.

Ha tehát az egyik test részecskeszáma nulla és a másik test hőmérséklete és nyomása megegyezik a külső hőmérséklettel illetve nyomással, akkor a rendszer egyensúlyban van, mégha a környezeti hőmérséklet és nyomás nincs is rajta a fázisgörbén.

### 22.4.2. Nulla részecskeszámú folyamatok

Az előbbieknél többet is mondhatunk. Induljon egy folyamat úgy, hogy az egyik test részecskeszáma nulla (és persze teljes energiája, teljes térfogata is nulla). Ekkor a folyamat – dinamikai egyenlet (egyértelmű) megoldása – olyan, hogy benne végig nulla az első test energiája, térfogata, részecskeszáma.

Más szóval azt is mondhatjuk, hogy a probléma visszavezetődik arra, amikor egy állandó részecskeszámú test van állandó környezetben. (lásd 13.3.). Tudjuk, hogy például az entropikus esetben ekkor az egy test egyensúlya aszimptotikusan stabil, ami maga után vonja, hogy a folyamat tart a (\*) egyensúlyhoz. Ez magában foglalja a túlhűtés illetve a túlhevítés jelenségét is. Ha egy adott fázisú test nem érintkezik egy másik fázisú testtel, akkor lehűthető vagy felmelegíthető a környezet hőmérsékletére anélkül, hogy fázisátalakulás történe.

Jól értsük meg miről van szó. Az olyan folyamat, amely az első test tömegének nulla értékével indul, a (\*) egyensúlyhoz tart (úgy, hogy közben az első test részecskeszáma mindig nulla). Ez azonban nem jelenti azt, hogy az az egyensúly aszimptotikusan stabil volna. Ugyanis előfordulhat, hogy messze “elszalad” ettől az egyensúlytól az olyan folyamat, amely úgy indul, hogy az első test tömege akármilyen kicsi is de nem nulla. Pontosan ez áll fenn túlhűtés és túlhevítés esetén: az említett zavar – például rázkódás – azt eredményezi, hogy megjelenik egy “mag”, egy kicsinyke részecskeszámú rész az első fázisból, és ez már elég ahhoz, hogy az egyensúly felboruljon.

### 22.4.3. A stabilitás kérdése

Egyelőre még nem tudunk pontos választ adni arra, mi mondható a (\*) egyensúly stabilitásáról, ugyanis itt olyan egyensúlyról van szó, amely a dinamikai egyenlet (differenciálegyenlet) értelmezési tartományának a határán fekszik, és ilyenekre még nincs jól kidolgozott matematikai elmélet. Mindazonáltal tehetünk néhány észrevételt, amely sejteti az eredményt, és összhangban van elvárásainkkal.

Legyen  $\Phi := (\mathbf{T}, \mathbf{P})[Z_1 \setminus \overline{Z_2}] \cap (\mathbf{T}, \mathbf{P})[Z_2 \setminus \overline{Z_1}]$  és

$$\Delta_1 := \{(T, P) \in \Phi \mid \mu_1(T, P) < \mu_2(T, P)\},$$

$$\Delta_2 := \{(T, P) \in \Phi \mid \mu_1(T, P) > \mu_2(T, P)\}.$$

A 15.1. pontban mondottak szerint  $N_1 N_2 \neq 0$  esetén

- ha  $(T, P) \in \Delta_1$ , akkor  $G_{12} > 0$ ,
- ha  $(T, P) \in \Delta_2$ , akkor  $G_{12} < 0$ .

Tegyük fel, hogy  $(T_a, P_a) \in \Delta_1$ . Ha a (\*) egyensúlyt “megzavarjuk” az első testnek “akármilyen kicsi” de nem nulla tömegével, akkor  $G_{12}$  pozitív lesz, ami azt jelenti, hogy az első test tömege nőni fog: a folyamat elhagyja az egyensúlyt. Ez felel meg a túlhűtött illetve túlhevített állapotnak.

Tegyük fel, hogy  $(T_a, P_a) \in \Delta_2$ . Ha a (\*) egyensúlyt “megzavarjuk” az első testnek “elég kicsi” de nem nulla tömegével, akkor  $G_{12}$  negatív lesz, ami azt jelenti, hogy az első test tömege csökkenni fog, végül elfogy: a folyamat visszatér az egyensúlyhoz. Ez felel meg a “normális hétköznapi” állapotnak.

### 22.4.4. Megjegyzés

Felhívjuk a figyelmet a termodinamika szokásos irodalmában előforduló bizonyos szóhasználatra.

A van der Waals-anyagok jól tükrözik a valódi anyagok gáz- és folyadékfázisának jellegét. Emlékezzünk vissza a 6.3. pontban mondottakra, valamint a 6.2. és a 7.3. ábrákra.

Az  $S_1$  és  $S_2$  spinodális görbék a konstitúciós tartomány határát jelentik; a közöttük levő rész nincs benne a konstitúciós tartományban. A szokásos irodalomban, ahol nem is definiálják a konstitúciós tartomány fogalmát, azt mondják, hogy ez a rész instabil állapotok összessége, ugyanis ha a nyomásra vonatkozó konstitúciós függvény formuláját tekintjük, ez annak a résznek felel meg, ahol a  $\partial\mathcal{P}/\partial v < 0$  belső stabilitási kritérium nem teljesül.

Az  $S_1$  spinodális görbe és a  $C_1$  binodális görbe közötti rész a túlhevített folyadék állapotait tartalmazza, itt  $\mu_{\text{folyadék}} > \mu_{\text{gáz}}$ ; az  $S_2$  spinodális görbe és  $C_2$  binodális görbe közötti rész a túlhűtött gőz állapotait tartalmazza, itt  $\mu_{\text{folyadék}} < \mu_{\text{gáz}}$ . A szokásos irodalomban ezekre metastabil állapot néven hivatkoznak, anélkül, hogy a metastabilitás fogalmát definiálnák; e névvel azt akarják kifejezni, hogy a testek ezeknek megfelelő állapotai instabilak, noha itt a belső stabilitási kritériumok teljesülnek.



# VI. ÖSSZETETT ANYAGOK (ELEGYEK, KEVERÉKEK, OLDATOK)

## 23. Konstitúciós függvények

### 23.1. A koncentrációk

Most olyan anyagokkal foglalkozunk, amelyek elektromosan semleges, különféle molekulákból állnak. Ezek egyszerű anyagok keverékeinek foghatók fel; gondoljunk például vizes oldatokra, különféle folyadékok vagy gázok elegyére (mint a levegő). Az ilyen anyagot az határozza meg, milyen egyszerű anyagokból áll. Az összetett anyag állapotának az eddigiektől eltérő különleges jellemzője az, hogy milyen arányban keverednek az összetevői. Az arányokat a koncentrációkkal fejezzük ki: ha az  $1, 2, \dots, m$  elnevezésű összetevőkből álló  $N$  részecskeszámú keverékben az  $\alpha$ -ik komponens részecskeszáma  $N^\alpha$ , akkor ennek koncentrációja  $c^\alpha := \frac{N^\alpha}{N}$ . A koncentrációk nem függetlenek egymástól: az összegük egy, mert  $\sum_{\alpha=1}^m N^\alpha = N$ .

Azt mondhatjuk tehát, hogy a lehetséges koncentrációk összessége

$$C_m := \{c = (c^1, \dots, c^m) \in \mathbb{R}^m \mid 0 < c^\alpha < 1, \alpha = 1, \dots, m, \sum_{\alpha=1}^m c^\alpha = 1\}.$$

A következőkben minduntalan használjuk a Függelék 6. pontjának jelöléseit és összefüggéseit; kérjük az olvasót, tanulmányozza át azokat, amelyekhez most még egyet hozzátesszünk. Ha  $X$  valamely halmaz, egy  $X \times C_m$ -ben értelmezett  $f$  függvényre  $\frac{\partial f}{\partial c}$  jelöli a  $C_m$  változó szerinti szokásos parciális deriváltat (azaz  $X$  rögzített  $x$  elemei mellett az  $f(x, \cdot)$  függvény deriváltját). Hangsúlyozzuk, ez a parciális derivált nem áll elő a  $c$  komponensei szerinti parciális deriváltakból, azoknak ugyanis nincs értelme.

### 23.2. Az összetett anyagok pontos meghatározása

Egy összetett anyag alapvető termodinamikai jellemzői az  $e$  fajlagos belső energia, a  $v$  fajlagos térfogat, a  $T$  hőmérséklet, a  $P$  nyomás, a  $c = (c^1, \dots, c^m)$  koncentrációk és az összetevők  $\mu^1, \dots, \mu^m$  kémiai potenciáljai. E mennyiségek az anyagra jellemző módon összefüggnek egymással.

**Definíció** Legyen  $m \geq 2$  pozitív egész szám.

$A(D_\alpha, \epsilon_\alpha, \mathcal{P}_\alpha, \mu_\alpha, R_\alpha)$  ( $\alpha = 1, \dots, m$ ) egyszerű anyagok elegye (keveréke, oldata) a  $(D, \epsilon, \mathcal{P}, \mu^1, \dots, \mu^m, R)$  objektum, ahol

(i)  $D$  az  $(m^3)^+ \times (K)^+ \times C_m$  nem üres részhalmaza, a **konstitúciós tartomány**,

(ii)  $\epsilon : D \rightarrow (J)^+$ ,  $\mathcal{P} : D \rightarrow (Pa)$ ,  $\mu^\alpha : D \rightarrow (J)$  ( $\alpha = 1, \dots, m$ ) folytonos függvények, a **konstitúciós függvények**, a  $T \mapsto \epsilon(v, T, c)$  függvény szigorúan monoton nő minden lehetséges  $v$  és  $c$  esetén, a  $v \mapsto \mathcal{P}(v, T, c)$  függvény lokálisan szigorúan monoton csökken minden lehetséges  $T$  és  $c$  esetén,

(iii)  $R$  a  $D$  nem üres nyílt részhalmaza, a **reguláris tartomány**, amelyen a konstitúciós függvények folytonosan differenciálhatók és ott eleget tesznek a

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial T} > 0, \quad \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v} < 0,$$

$$\frac{\partial[\mu^1, \dots, \mu^m]}{\partial c} \text{ pozitív definit}$$

**belső stabilitási feltételnek**, sűrű  $D$ -ben,

(iv) minden  $\alpha = 1, \dots, m$  esetén teljesül a **tisztasági határfeltétel**:

$$\{(v, T) \in (m^3)^+ \times (K)^+ \mid \text{létezik } \lim_{c \rightarrow (1)^\alpha} (\epsilon, \mathcal{P}, \mu^\alpha)(v, T, c)\} = D_\alpha,$$

és

$$\lim_{c \rightarrow (1)^\alpha} (\epsilon, \mathcal{P}, \mu^\alpha)(v, T, c) = (\epsilon_\alpha, \mathcal{P}_\alpha, \mu_\alpha)(v, T).$$

A belső stabilitási feltételnek az eddigiekhez képest új tagjában a rögzített  $v$  és  $T$  melletti

$$[\mu^1, \dots, \mu^m](v, T, \cdot) : C_m \rightarrow (J)D_m^*$$

függvénynek a deriváltjáról van szó.

A definíció (iv) pontja azt az észszerű követelményt fogalmazza meg, hogy ha egy elegyben egy kivételével minden összetevő koncentrációja a nullára csökken, akkor tiszta anyagot kapunk; gondoljunk például arra, hogy ha egyre kevesebb a só egy vizes oldatban, akkor határértékben tiszta víz marad. Mivel a határérték csak torlódási pontban értelmes, a tisztasági határfeltétel azt is magában foglalja, hogy

$$\{(v, T, (1)^\alpha) \mid (v, T) \in D_\alpha\} \subset \bar{D} \quad (\alpha = 1, \dots, m).$$

Az elegy, a keverék és az összetett anyag kifejezést teljesen azonos értelemben használjuk; bizonyos speciális elegyeket oldatoknak nevezzük.

Az elegyet alkotó egyszerű anyagokat az elegy **komponenseinek** vagy **összetevőinek** szokás nevezni.

Figyeljük meg: az elegyet alkotó egyszerű anyagokra önmagukban az  $\alpha$  alsó indexszel, míg az anyagokkal mint elegybeli összetevőkkel kapcsolatos mennyiségekre az  $\alpha$  felső indexszel utalunk.

Olykor használjuk az összetevők fajlagos térfogatát, a

$$v^\alpha = \frac{v}{c^\alpha}$$

mennyiséget, amelyhez úgy jutunk el, hogy ha  $V$  egy összetett anyagú test térfogata,  $N$  a részecskeszám, akkor  $v = \frac{V}{N}$ , és ha  $N^\alpha$  az  $\alpha$ -ik összetevő részecskeszám, akkor  $v^\alpha = \frac{V}{N^\alpha} = \frac{V}{N} \frac{1}{N^{\alpha-1}}$ .

### 23.3. Jelölési megállapodás

Emlékeztetünk arra, hogy a koncentrációk függvényeinek differenciálását úgy tudjuk könnyen kezelni, ha választunk  $(m-1)$  független koncentrációt – legyen ez szokásosan az első  $(m-1)$  – és ezekkel paraméterezzük  $C_m$ -et.

Az egyszerűség kedvéért az ily módon paraméterezett függvényeket ugyanúgy jelöljük, mint az eredetieket; tehát például definíció szerint

$$\tilde{\epsilon}(v, T, \tilde{c}) := \epsilon \left( v, T, c^1, \dots, c^{m-1}, 1 - \sum_{\alpha=1}^{m-1} c^\alpha \right),$$

ám a következőkben  $\tilde{\epsilon}(v, T, \tilde{c})$  helyett  $\epsilon(v, T, c)$ -t írunk, és észben tartjuk, hogy ekkor  $c^m$ -et a  $c^1, \dots, c^{m-1}$  függvényének tekintjük, és

$$\frac{\partial c^m}{\partial c^\beta} = -1 \quad (\beta = 1, \dots, m-1).$$

### 23.4. Kanonikus változók

Ugyanúgy, mint egyszerű anyagoknál, a hőmérséklet a belső energia szigorúan monoton növekvő függvénye, tehát a hőmérséklet helyett a fajlagos belső energia is használható független változóként. Itt is az egyszerű anyagoknál megszokott jelöléseket használjuk:

$$D := \{(\epsilon(v, T, c), c) \mid (v, T, c) \in D\}, \quad R := \{(\epsilon(v, T, c), v, c) \mid (v, T, c) \in R\}$$

bevezetésével, továbbá a D-n értelmezett  $\mathbf{T}$ ,  $\mathbf{P}$  és  $\mu^\alpha$  függvényekkel, amelyek a hőmérséklet, a nyomás és a kémiai potenciálok a fajlagos belső energia, a fajlagos térfogat és a koncentrációk függvényében, azaz

$$\epsilon(v, \mathbf{T}(e, v, c), c) = e, \quad \mathcal{P}(v, \mathbf{T}(e, v, c), c) = \mathbf{P}(e, v, c),$$

$$\mu^\alpha(v, \mathbf{T}(e, v, c), c) = \mu^\alpha(e, v, c),$$

vagy

$$\mathbf{T}(\epsilon(v, T, c), v, c) = T, \quad \mathcal{P}(v, T, c) = \mathbf{P}(\epsilon(v, T, c), v, c),$$

$$\mu^\alpha(\epsilon(v, T, c), v, c) = \mu^\alpha(v, T, c),$$

az összetett anyagra  $(D, \mathbf{T}, \mathbf{P}, \mu^1, \dots, \mu^m, R)$  formában is fogunk hivatkozni.

Arra kell csak ügyelnünk, hogy a 23.2. definíció (iv) pontja, értelemszerű átfogalmazással, nem feltétlenül teljesül a kanonikus változókra.

**Definíció** Az elegyet **kanonikusan jónak** nevezzük, ha

$$\lim_{c \rightarrow (1)^\alpha} \mathbf{T}(e, v, c) = \mathbf{T}_\alpha(e, v) \quad (*)$$

minden  $(e, v) \in R_\alpha$  esetén.

Az elegy kanonikusan jó, ha a fajhője nem növekszik minden határon túl, miközben összetétele közelít valamely tiszta anyaghoz (lásd a 23.8. 4. feladatot).

### 23.5. Entropikusság

**Definíció** A 23.2. definícióban bevezetett elegy fajlagos entrópiájának az

$$\mathfrak{s} := \frac{\epsilon + \mathcal{P}v - \sum_{\alpha=1}^m c^\alpha \mu^\alpha}{T} : D \rightarrow (J/K)$$

mennyiséget hívjuk. Az elegy **entropikus**, ha

$$T \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial v} = \frac{\partial \epsilon}{\partial v} + \mathcal{P}, \quad T \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial T} = \frac{\partial \epsilon}{\partial T}, \quad T \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial c} = \frac{\partial \epsilon}{\partial c} - [\mu^1, \dots, \mu^m].$$

Az entropikusság feltétele az  $(e, v, c)$  kanonikus változóiban  $(\mathfrak{s}(e, v, c) := \mathfrak{s}(v, \mathbf{T}(e, v, c), c))$ :

$$\frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial e} = \frac{1}{\mathbf{T}}, \quad \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial v} = \frac{\mathbf{P}}{\mathbf{T}}, \quad \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial c} = -\frac{[\mu^1, \dots, \mu^m]}{\mathbf{T}}.$$

Ha  $C_m$ -et az elemeinek első komponenseivel koordinátázzuk, akkor a 23.3. megállapodás és a Függelék 6.2. pontja szerint az entropikusság feltételének a koncentrációkra vonatkozó részét

$$T \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial c^\beta} = \frac{\partial \epsilon}{\partial c^\beta} - (\mu^\beta - \mu^m) \quad (\beta = 1, \dots, m-1),$$

illetve

$$\frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial c^\beta} = -\frac{\mu^\beta - \mu^m}{\mathbf{T}} \quad (\beta = 1, \dots, m-1)$$

alakba írhatjuk.

Ha az összetett anyag entropikus, akkor a belső stabilitási feltételek maguk után vonják a 17.4. pont állítása alapján, hogy a fajlagos entrópiának mint a kanonikus változók függvényének a második deriváltja negatív definit a reguláris tartományon.

A belső stabilitási feltételekből az is következik, hogy  $R$ -en – legalábbis lokálisan – a nyomás a térfogat szigorúan monoton csökkenő függvénye, tehát az implicitfüggvény-tétel szerint a reguláris tartományon – legalábbis lokálisan – a koncentrációk mellett a hőmérséklet és a nyomás is használható független változóként. Itt is az egyszerű anyagoknál megszokott jelöléseket használjuk:  $v$ ,  $s$  és  $\mu^\alpha$  jelöli a fajlagos térfogatot, a fajlagos entrópiát és a kémiai potenciálokat mint a hőmérséklet, a nyomás és a koncentrációk függvényét a reguláris tartomány valamely nyílt részhalmazára vonatkozóan, azaz például  $\mathfrak{s}(T, \mathcal{P}(v, T, c), c) = \mathfrak{s}(v, T, c)$ . Egyszerű anyagoknál egy egész fázison használhattuk a hőmérsékletet és nyomást, itt viszont ez nem feltétlenül teljesül (lásd a 27. fejezetet a fázisokról). Ezekkel a változókkal a Gibbs–Duhem-relációk összetett entropikus anyagra:

$$\sum_{\alpha=1}^m c^\alpha \frac{\partial \mu^\alpha}{\partial T} = -s, \quad \sum_{\alpha=1}^m c^\alpha \frac{\partial \mu^\alpha}{\partial P} = v;$$



### 23.6. Egy hasznos formalizmus

Most is célszerű a 6.7. pontbeliekhez hasonló szimbolikus jelöléseket használni. Azaz a

$$g := \sum_{\alpha=1}^m c^\alpha \mu^\alpha = e - Ts + Pv$$

a **Gibbs-féle függvény** (amelyet olykor fajlagos szabadentalpiának is hívnak)

$$s := \frac{e + Pv - g}{T},$$

$$f := e - Ts = g - Pv,$$

$$h := e + Pv = Ts + g$$

a fajlagos entrópia, a fajlagos szabadenergia és a fajlagos entalpia szimbólma, amelyek aktuálisan  $(e, v, c)$ ,  $(v, T, c)$  vagy  $(T, P, c)$  függvényének értendők.

Az entropikuság feltételét szimbolikusan

$$Tds = de + Pdv - \sum_{\alpha=1}^m \mu^\alpha dc^\alpha$$

alakba írjuk, és ebből a 6.7.-hez hasonlóan könnyen felidézhetjük a különféle függvények parciális deriváltjaira vonatkozó összefüggéseket. Arra kell csak vigyáznunk, hogy a koncentrációk szerint nem léteznek parciális deriváltak, mert a koncentrációk nem függetlenek egymástól. Ezt a tényt a szimbolikus írásmódban

$$\sum_{\alpha=1}^m dc^\alpha = 0$$

fejezi ki, és ezzel együtt az entropikuság feltétele már jól mutatja, mik lesznek a függetlennek választott koncentrációk szerinti parciális deriváltak.

A Gibbs–Duhem-relációk szimbolikus formája a  $d(Pv) = Pdv + vdP$  stb. “differenciálási szabályból” és az entropikuság feltételéből azonnal adódik:

$$\sum_{\alpha=1}^m c^\alpha d\mu^\alpha = -sdT + vdP.$$

Másként ugyanez:

$$dg = vdP - sdT + \sum_{\alpha=1}^m \mu^\alpha dc^\alpha.$$

### 23.7. Állapotváltozás-jellemzők

Egy összetett anyagú test olyan folyamataival, amelyekben az összetevők részecskeszámja nem változik (vagy ami ugyanaz, a koncentrációk és a teljes részecskeszám nem változnak), ugyanolyan állapotváltozás-jellemzők értelmezhetők, és azok ugyanúgy tárgyalhatók, mint az állandó részecskeszámú egyszerű testek folyamataival; ezekkel a 3. fejezetben találkoztunk: fajhő, kompresszibilitás stb.

### 23.8. Feladatok

1. Legyen az  $\alpha$ -ik anyag egy részecskéjének a tömege  $m_\alpha$ . Ekkor a  $c$  koncentrációjú elegy egy részecskéjének az “átlagos” tömege

$$m(c) := \sum_{\alpha=1}^m c^\alpha m_\alpha.$$

2. A gyakorlatban sokszor használják a tömegarányokat koncentrációként. Mutassuk meg az előző feladat jelölésével, hogy a  $c$  részecskekoncentráció esetén a tömegkoncentráció

$$c^\alpha \frac{m_\alpha}{m(c)}.$$

3. Lehet-e entropikus anyagok keveréke nem entropikus? Lehet-e nem entropikus anyagok keveréke entropikus?

4. Vegyünk egy elegyet kanonikus formában. Tegyük fel, hogy minden  $(e, v) \in R_\alpha$  esetén  $e$  rendelkezik egy olyan  $K$  környezettel és  $(1)^\alpha \in \overline{C}_m$  rendelkezik egy olyan  $G$  környezettel, hogy

$$\sup_{e_K \in K, c \in G} \left| \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial e}(e_K, v, c) \right| < \infty,$$

akkor teljesül a 23.4. (\*) összefüggése (lásd a Függelék 7. pontját).

## 24. Ideális elegyek

### 24.1. Az ideális elegyek fogalma

Gondoljuk el, hogy olyan azonos hőmérsékletű anyagokat keverünk össze, amelyek molekulái között – tehát az egymásnak “idegen” azaz a különböző anyagi molekulák között – semmiféle kölcsönhatás nem lép fel. Ekkor a keverék belső energiája az egyes összetevők belső energiáinak összege; ez utóbbiból, a fajlagos belső energiára – durva jelöléssel – azt kapjuk, hogy  $Ne = N^1 e_1 + \dots + N^m e_m$ , azaz  $e = c^1 e_1 + \dots + c^m e_m$ . Továbbá a keverék nyomása az egyes összetevők nyomásainak az összege lesz, és első próbálkozásként vegyük úgy, hogy az összetevők kémiai potenciálja a keverékben alig különbözik a tiszta (egy komponensű) anyagok kémiai potenciáljától: a különbség egy a hőmérséklettel arányos additív tag, amelyben az arányossági tényező a koncentrációtól függhet.

Az ilyen úgynevezett **ideális elegyeket** a következőképpen próbáljuk leírni.

Vegyük a  $(D_\alpha, \mathbf{e}_\alpha, \mathcal{P}_\alpha, \mathbf{\mu}_\alpha, R_\alpha)$  egyszerű anyagokat, és emlékezzünk, hogy az  $\alpha$ -adik komponens fajlagos térfogata az elegyben  $\frac{v}{c^\alpha}$ .

Tegyük fel, hogy a

$$D_0 := \left\{ (v, T, c) \in (m^3) \times (K) \times C_m \mid \left( \frac{v}{c^\alpha}, T \right) \in D_\alpha, \alpha = 1, \dots, m \right\}$$

halmaz nem üres, és adjuk meg rajta az

$$\mathbf{e}(v, T, c) := \sum_{\alpha=1}^m c^\alpha \mathbf{e}_\alpha \left( \frac{v}{c^\alpha}, T \right), \quad (1)$$

$$\mathcal{P}(v, T, c) := \sum_{\alpha=1}^m \mathcal{P}_\alpha \left( \frac{v}{c^\alpha}, T \right), \quad (2)$$

$$\mu^\alpha(v, T, c) := \mu_\alpha \left( \frac{v}{c^\alpha}, T \right) + T\varphi^\alpha(c^\alpha) \quad (3)$$

mennyiségeket, ahol  $\varphi^\alpha : [0, 1] \rightarrow (J/K)$  valamely folytonosan differenciálható függvények, amelyekre  $\varphi^\alpha(1) = 0$  teljesül ( $\alpha = 1, \dots, m$ ).

A fent definiált mennyiségek folytonosan differenciálhatók az

$$R_0 := \left\{ (v, T, c) \in (m^3) \times (K) \times C_m \mid \left( \frac{v}{c^\alpha}, T \right) \in R_\alpha, \alpha = 1, \dots, m \right\}$$

halmazon.

Megjegyezzük, hogy az

$$f_\alpha : (m^3)^+ \times (K)^+ \times C_m \rightarrow (m^3)^+ \times (K)^+, \quad (v, T, c) \rightarrow \left( \frac{v}{c^\alpha}, T \right)$$

függvények végtelenszer differenciálhatók, és

$$D_0 = \bigcap_{\alpha=1}^m f_\alpha^{-1}(D_\alpha), \quad R_0 = \bigcap_{\alpha=1}^m f_\alpha^{-1}(R_\alpha).$$

$R_0$  az  $f_\alpha$ -k folytonossága miatt nyílt.

Sajnos nem biztos, hogy  $D_0$  és  $R_0$  jó egy keverék konstitúciós tartományának illetve reguláris tartományának, mert az (1)-(3) függvények nem szükségképpen teljesítik  $D_0$ -on a tisztasági határfeltételeket és  $R_0$ -on a belső stabilitási feltételeket.

**Definíció** *Tegyük fel, hogy nem üres a  $D_0$ -nak az a  $D_1$  részhalmaza, amelyen az (1)-(3) függvények teljesítik a tisztasági határfeltételeket, valamint nem üres az  $R_0$ -nak az a legbővebb  $R$  nyílt részhalmaza, amelyen teljesítik a belső stabilitási feltételeket. Ekkor a  $D := D_1 \cap \bar{R}$  konstitúciós tartománnyal, az (1)-(3) függvényeknek a  $D$ -re való leszűkítésével és az  $R$  reguláris tartománnyal definiáljuk a  $(D_\alpha, \mathfrak{e}_\alpha, \mathcal{P}_\alpha, \mu_\alpha, R_\alpha)$  egyszerű anyagok **ideális elegyét**.*

Az ideális elegy fajlagos entrópiája az (1)-(3) összefüggések alapján

$$\mathfrak{s}(v, T, c) = \sum_{\alpha=1}^m c^\alpha \left( \mathfrak{s}_\alpha \left( \frac{v}{c^\alpha}, T \right) - \varphi^\alpha(c^\alpha) \right). \quad (4)$$

A következőkben megvizsgáljuk, milyen feltételeket tudunk mondani a tisztasági határfeltételek és a belső stabilitási feltételek teljesülésére.

## 24.2. A tisztasági határfeltételek

### 24.2.1. Matematikai feltételek

**Állítás** *Használjuk az előbbi jelöléseket, és vezessük be bármely  $T \in (K)^+$  és  $\alpha = 1, \dots, m$  esetére a*

$$H_{T,\alpha} := \{v \in (m)^3 \mid (v, T) \in D_\alpha\}$$

jelölést.

Ha  $D_0$ -on teljesülnek a tisztasági határfeltételek, akkor minden  $H_{T,\alpha}$ , ha nem üres, felülről nem korlátos.

Ha minden  $\alpha$  és minden lehetséges  $T$  esetén  $H_{T,\alpha}$  tartalmaz felülről nem korlátos intervallumot, és

- $v \mapsto \epsilon_\alpha(v, T)$  korlátos a végtelenben,
- $\lim_{v \rightarrow \infty} \mathcal{P}_\alpha(v, T) = 0$

akkor  $D_0$ -n fennállnak a tisztasági határfeltételek.

**Bizonyítás** Ha a tisztasági feltételek teljesülnek  $D_0$ -on, akkor minden  $\alpha = 1, \dots, m$  és  $(v, T) \in D_\alpha$  esetén  $(v, T, (1)^\alpha)$  a  $D_0$  torlódási pontja. Tekintsük az  $\alpha = m$  esetet. Ekkor minden  $\epsilon > 0$  esetén van olyan  $c^1, \dots, c^{m-1} < \epsilon$ , hogy  $(\frac{v}{c^1}, T) \in D_1, \dots, (\frac{v}{c^{m-1}}, T) \in D_{m-1}$ . Természetesen hasonlóan mondhatunk  $\alpha = 1$  stb. esetére. Ez éppen azt jelenti, hogy az állításban szereplő halmazok felülről nem korlátosak.

Ha ezek a halmazok tartalmazznak felülről nem korlátos intervallumokat, akkor minden  $\alpha$  esetén  $(v, T, (1)^\alpha) \in \overline{D_0}$  pontosan akkor, ha  $(v, T) \in D_\alpha$ ; az állításunk feltételei valamint  $\varphi^\alpha(1) = 0$  miatt nyilvánvalóan igazak a 23.2. (iv) pontjában megkövetelt határértékek.  $\square$

Az ideális gáz és a van der Waals-anyagok konstitúciós függvényeire teljesülnek az állításunk feltételei.

#### 24.2.2. Fizikai tartalom

Vegyünk két fémeket (mondjuk rezet és ólmot). Ezek fajlagos térfogata szobahőmérsékleten viszonylag kis (tehát felülről korlátos) intervallumban változhat (a nyomás csökkenésével alig terjednek ki). Ezért ötvözetük (a bronz) nem lehet ideális elegy.

Szemléletesen is tehetjük, miért. Gondoljuk el a két fém labdányi ötvözetét szobahőmérsékleten ( $T$ ) és atmoszferikus nyomáson ( $P$ ). A fémek részecskéi egymással elkeveredve egyenletesen töltik ki a labdát. A fémek  $P_1$  illetve  $P_2$  nyomása az ötvözetben kisebb  $P$ -nél, az össznyomásuknál. A fémek  $v^1 = v/c^1$  illetve  $v^2 = v/c^2$  fajlagos térfogatát az ötvözetben úgy kapjuk meg, hogy gondolatban kihagyjuk a labdából a másik fém részecskéit; így meglehetősen ritka, azaz nagy fajlagos térfogatú (képzeletbeli) tiszta anyagokat kapunk, amilyenek a valóságban nem léteznek; pontosan ez azt jelenti, hogy  $v^1$  és  $v^2$  közül legalább az egyik nagyobb, mint a megfelelő tiszta fém fajlagos térfogata  $T$  hőmérsékleten és  $P_1$  illetve  $P_2$  nyomáson; azaz  $(v/c^1, T)$  vagy  $(v/c^2, T)$  (jobbára mindkettő) nincs benne a megfelelő konstitúciós tartományban.

#### 24.3. A reguláris tartomány

**Állítás** A belső stabilitási feltételek teljesülnek az  $R_0$ -nak azon  $(v, T, c)$  elemeiből álló részhalmazán, amelyekre  $-\frac{v}{(c^\alpha)^2} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial v}(\frac{v}{c^\alpha}, T) + T(\varphi^\alpha)'(c^\alpha) > 0$  minden  $\alpha = 1, \dots, m$  esetén.

**Bizonyítás** Azt rögtön megállapíthatjuk, hogy a 23.2. definícióban szereplő első két belső stabilitási egyenlőtlenség fennáll  $R_0$ -on, hiszen ott  $\epsilon$  és  $\mathcal{P}$  folytonosan

differenciálható, és (egy kis pongyolasággal a jelölésben)

$$\frac{\partial \mathbf{e}}{\partial T} = \sum_{\alpha=1}^m c^\alpha \frac{\partial \mathbf{e}_\alpha}{\partial T} > 0,$$

$$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v} = \sum_{\alpha=1}^m \frac{1}{c^\alpha} \frac{\partial \mathcal{P}_\alpha}{\partial v} < 0.$$

A harmadik egyenlőtlenséghez koordinátázzuk  $C_m$ -et az elemeinek első  $m-1$  komponensével. Ekkor azt kell megmutatnunk a 23.3. megállapodás és a Függelék 6. pontja szerint, hogy az adott feltételek mellett a

$$\frac{\partial(\boldsymbol{\mu}^\alpha(v, T, c) - \boldsymbol{\mu}^m(v, T, c))}{\partial c^\beta} \quad (\alpha, \beta = 1, \dots, m-1)$$

mátrix pozitív definit. A kémiai potenciálok 24.1. (3) alakjából egyszerűen adódik, hogy a fenti kifejezés

$$\delta_{\alpha\beta} \left( -\frac{v}{(c^\alpha)^2} \frac{\partial \boldsymbol{\mu}_\alpha}{\partial v}(v/c^\alpha, T) + T(\varphi^\alpha)'(c^\alpha) \right) - \frac{v}{(c^m)^2} \frac{\partial \boldsymbol{\mu}_m}{\partial v}(v/c^m, T) + T(\varphi^m)'(c^m),$$

ahol  $\delta$  a Kronecker-szimbólum. Ha bevezetjük az

$$a^\alpha := -\frac{v}{(c^\alpha)^2} \frac{\partial \boldsymbol{\mu}_\alpha}{\partial v}(v/c^\alpha, T) + T(\varphi^\alpha)'(c^\alpha) \quad (\alpha = 1, \dots, m)$$

jelet, akkor az előbbiek szerint a

$$\begin{pmatrix} a^1 + a^m & a^m & \dots & a^m \\ a^m & a^2 + a^m & \dots & a^m \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a^m & a^m & \dots & a^{m-1} + a^m \end{pmatrix}$$

mátrixnak kell pozitív definitnek lennie, ami teljesül, ha  $a^\alpha > 0$  minden  $\alpha = 1, \dots, m$  esetén, és ezt akartuk bizonyítani.  $\square$

Jegyezzük meg, hogy entropikus összetevők esetén az 1.6. (\*) Gibbs–Duhem-reláció alapján  $\frac{\partial \boldsymbol{\mu}_\alpha}{\partial v} < 0$ , ezért ekkor csábít azt feltételezni, hogy  $(\varphi^\alpha)' \geq 0$ , mert így biztosan teljesül az állításunk feltétele az egész  $R_0$ -on. Ez azonban túl erős követelmény volna, amint azt 24.5. pontban látni fogjuk.

#### 24.4. Entropikus anyagok ideális elegye

**Állítás** Ha a 24.1. pontban szereplő anyagok entropikusak, akkor az ideális elegyük akkor és csak akkor entropikus, ha van olyan  $\eta \in (J/K)$ , hogy

$$\varphi^\alpha = -\eta \log \quad (\alpha = 1, \dots, m). \quad (*)$$

**Bizonyítás** A 24.1. pontbeli (4) fajlagos entrópiának a parciális deriváltjaira – a változók kiírását mellőzve –

$$T \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial v} = T \sum_{\alpha=1}^m \frac{\partial \mathfrak{s}_\alpha}{\partial v} = \sum_{\alpha=1}^m \left( \frac{\partial \mathbf{e}_\alpha}{\partial v} + \mathcal{P}_\alpha \right) = \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial v} + \mathcal{P},$$

$$T \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial T} = T \sum_{\alpha=1}^m c^\alpha \frac{\partial \mathfrak{s}_\alpha}{\partial T} = \sum_{\alpha=1}^m c^\alpha \frac{\partial \mathbf{e}_\alpha}{\partial T} = \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial T},$$

teljesül, továbbá a 23.3. pontbeli megállapodásunknak megfelelően

$$\frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial c^\beta} = \mathfrak{s}_\beta - \frac{v}{c^\beta} \frac{\partial \mathfrak{s}_\beta}{\partial v_\beta} - \varphi_\beta - c^\beta (\varphi_\beta)' - \mathfrak{s}_m + \frac{v}{c^m} \frac{\partial \mathfrak{s}_m}{\partial v_m} + \varphi_m + c^m (\varphi_m)',$$

és a hasonló

$$\frac{\partial \mathfrak{e}}{\partial c^\beta} = \mathfrak{e}_\beta - \frac{v}{c^\beta} \frac{\partial \mathfrak{e}_\beta}{\partial v_\beta} - \mathfrak{e}_m + \frac{v}{c^m} \frac{\partial \mathfrak{e}_m}{\partial v_m}$$

összefüggés, valamint az egyes anyagok entropikussága alapján az következtethetjük, hogy

$$T \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial c^\beta} = \frac{\partial \mathfrak{e}}{\partial c^\beta} - (\mu_\beta - \mu_m) - c^\beta (\varphi_\beta)' + c^m (\varphi_m)'.$$

Láthatjuk, a keverék pontosan akkor entropikus, ha  $c^\beta (\varphi_\beta)'(c^\beta) = c^m (\varphi_m)'(c^m)$  minden  $\beta = 1, \dots, m-1$  esetén, ami azt jelenti, hogy van olyan  $\eta$  állandó, amellyel  $c^\alpha (\varphi_\alpha)'(c^\alpha) = -\eta$  minden  $\alpha = 1, \dots, m$  esetén, és ez egyenértékű az állításunk (\*) egyenlőségével (a negatív előjelet a későbbi formulák szépsége miatt választottuk).

## 24.5. Ideális gázok ideális elegye

A  $\lambda_1 k, \dots, \lambda_m k$  fajhőjű ideális gázok ideális elegyére  $D=R=(m^3)^+ \times (K)^+ \times C_m$  és

$$\mathcal{P}(v, T, c) = \sum_{\alpha=1}^m \frac{c^\alpha k T}{v} = \frac{k T}{v},$$

$$\mathfrak{e}(v, T, c) = \sum_{\alpha=1}^m c^\alpha \lambda_\alpha k T = \lambda(c) k T,$$

ahol

$$\lambda(c) := \sum_{\alpha=1}^m c^\alpha \lambda_\alpha,$$

és ha az elegy entropikus, akkor

$$\begin{aligned} \mu^\alpha(v, T, c) &= kT \left( \lambda_\alpha + 1 - \log \left( \left( \frac{T}{T_0} \right)^{\lambda_\alpha} \frac{v}{c^\alpha v_0} \right) \right) - \eta T \log c^\alpha = \\ &= kT \left( \lambda_\alpha + 1 - \log \left( \left( \frac{T}{T_0} \right)^{\lambda_\alpha} \frac{v}{v_0} \right) \right) + (k - \eta) T \log c^\alpha = \\ &= \mu_\alpha(v, T) + (k - \eta) T \log c^\alpha, \end{aligned}$$

és

$$\begin{aligned} \mathfrak{s}(v, T, c) &= \sum_{\alpha=1}^m c^\alpha \left( k \log \left( \left( \frac{T}{T_0} \right)^{\lambda_\alpha} \frac{v}{c^\alpha v_0} \right) + \eta \log c^\alpha \right) = \\ &= \sum_{\alpha=1}^m c^\alpha (\mathfrak{s}_\alpha(v, T) - (k - \eta) \log c^\alpha). \end{aligned}$$

Az ilyen ideális gázelegyek azokban a folyamatokban, amelyekben a  $c$  koncentrációk állandók, úgy viselkednek, mint a  $\lambda(c)k$  fajhőjű ideális gáz.

A komponensek elegybeli – úgynevezett parciális – nyomása

$$\mathcal{P}_\alpha \left( \frac{v}{c^\alpha}, T \right) = c^\alpha \mathcal{P}(v, T),$$

azaz a parciális nyomások arányosak a koncentrációval és a nyomással. Ezt az arányosságot szokás **Dalton törvényének** nevezni.

Az ideális gázok ideális elegye példa arra, hogy túl erős volna megkövetelni (lásd a 24.3. végén mondottakat) a  $(\varphi^\alpha)' \geq 0$  azaz  $\eta \leq 0$  egyenlőtlenséget, hiszen a 24.3. állítás feltétele akkor is teljesül, ha  $\eta \leq k$ .

## 24.6. Azonos anyagok ideális elegye

### 24.6.1. Összefüggések a konstitúciós függvényekre

Tekintsük azonos anyagok ideális keverékét (oxigént oxigénnel, vizet vízzel keverünk, stb); természetes elvárásunk, hogy az elegynek meg kell egyeznie az eredeti anyaggal, amit úgy tudunk megfogalmazni, hogy az elegy konstitúciós függvényei függetlenek a koncentrációktól, és visszaadják az eredeti konstitúciós függvényeket, azaz, ha az eredeti anyag  $(D, \epsilon, \mathcal{P}, \mu, R)$ , akkor minden  $c \in C_m$ ,  $(v, T) \in D$  esetén, ha  $(\frac{v}{c^\alpha}, T) \in D$  ( $\alpha = 1, \dots, m$ ), akkor

$$\epsilon(v, T) = \sum_{\alpha=1}^m c^\alpha \epsilon \left( \frac{v}{c^\alpha}, T \right), \quad (1)$$

$$\mathcal{P}(v, T) = \sum_{\alpha=1}^m \mathcal{P} \left( \frac{v}{c^\alpha}, T \right), \quad (2)$$

$$\mu(v, T) = \sum_{\alpha=1}^m c^\alpha \left( \mu \left( \frac{v}{c^\alpha}, T \right) + T \varphi^\alpha(c^\alpha) \right), \quad (3)$$

amelyekből az is következik, hogy

$$\mathfrak{s}(v, T) = \sum_{\alpha=1}^m c^\alpha \left( \mathfrak{s} \left( \frac{v}{c^\alpha}, T \right) - \varphi^\alpha(c^\alpha) \right). \quad (4)$$

Ezek az összefüggések erős megszorítást jelentenek a konstitúciós függvényekre. Például adott  $T$  hőmérsékleten a

$$\{v \in (m^3) \mid (v, T) \in D\}$$

halmaz felülről nem korlátos intervallum, hiszen ha  $v$  benne van, akkor minden  $\gamma \in ]0, 1[$  esetén  $\frac{v}{\gamma}$  is benne van.

**Állítás** Egy anyag önmagával való ideális elegye csak akkor létezhet, ha az anyag fajlagos belső energiája nem függ a fajlagos térfogattól.

**Bizonyítás** Vezessük be az egyszerűség kedvéért adott  $T$  esetén az

$$f : \{v \in (m^3) \mid (v, T) \in R\} \rightarrow (J)^+, \quad v \mapsto \epsilon(v, T)$$

jelölést. Az  $f$  függvény folytonosan differenciálható, és az előbbi (1) összefüggés  $n = 2$  esetén azt adja rá, hogy minden  $x \in \text{Dom} f$  és  $c \in ]0, 1[$  esetén

$$f(v) = cf\left(\frac{v}{c}\right) + (1-c)f\left(\frac{v}{1-c}\right), \quad (5)$$

amely átalakítva

$$f(v) - f\left(\frac{v}{1-c}\right) = cf\left(\frac{v}{c}\right) - cf\left(\frac{v}{1-c}\right). \quad (6)$$

Differenciálva az (5) egyenlőséget  $v$  majd  $c$  szerint azt kapjuk, hogy

$$f'(v) = f'\left(\frac{v}{c}\right) + f'\left(\frac{v}{1-c}\right), \quad (7)$$

$$0 = f\left(\frac{v}{c}\right) - \frac{v}{c}f'\left(\frac{v}{c}\right) - f\left(\frac{v}{1-c}\right) + \frac{v}{1-c}f'\left(\frac{v}{1-c}\right). \quad (8)$$

Osszuk el (6)-ot  $-c$ -vel, szorozzuk meg (7)-et  $\frac{v}{c}$ -vel, és adjuk hozzá őket (8)-hoz; az eredmény, némi átrendezés után:

$$f(v) - vf'(v) = f\left(\frac{v}{1-c}\right) - \frac{v}{1-c}f'\left(\frac{v}{1-c}\right).$$

Ez azt jelenti, hogy a  $v \mapsto f(v) - vf'(v)$  függvény állandó, amiből egyszerűen következik, hogy van olyan  $\alpha$  és  $\beta$  valós szám, amelyekkel  $f(v) = \alpha v + \beta$ . Az (5) egyenlőség viszont csak akkor teljesül, ha  $\alpha = 0$ ; megállapíthatjuk tehát, hogy  $f$  konstans.

Eredményünket összefoglalva: minden  $T$  esetén a  $v \mapsto \epsilon(v, T)$  hozzárendelés konstans, ha csak olyan  $v$ -ket veszünk, amelyekre  $(v, T) \in R$ . Mínt hogy  $\epsilon$  folytonos, és  $R$  sűrű  $D$ -ben, igaz ez akkor is, ha tetszőleges  $v$ -t megengedünk.

### 24.6.2. Magyarázat

Az előbb azt kaptuk, hogy ha a belső energia függ a térfogattól, akkor az anyag nem fogható fel mint önmagának ideális keveréke. Ilyen például a van der Waals-anyag.

Ez az első pillanatra furcsa tény nagyon is érthető. Az anyagok ideális keveréke annak felel meg, hogy az egymásnak "idegen" molekulák között nincs kölcsönhatás. Sajátmagával való keverésnél a molekulák egy részét a többitől idegennek kell tekintenünk. Ez viszont lehetetlen, ha a részecskék között van kölcsönhatás, amit pontosan tükröz, hogy a belső energia függ a térfogattól.

Sietünk a félreértést megelőzni: két különböző van der Waals-anyagnak lehet ideális elegye: attól, hogy az "ismerős" molekulák kölcsönhatnak, az idegen molekulák lehetnek közömbösek egymásnak.



### 24.7. A Gibbs-paradoxon

Ideális gázra a 24.6.1. pontbeli (1) és (2) egyenlőség nyilvánvalóan teljesül. A (3) és (4) viszont akkor és csak akkor áll fenn, ha

$$\eta = k.$$

A termodinamika szokásos tárgyalásaiban természetesnek veszik, hogy az összetevők kémiai potenciálja minden ideális keverékben ugyanaz, mint önmagukban, vagyis a 24.1. definícióban  $\varphi^\alpha = 0$  minden  $\alpha$ -ra; ez entropikus keverékben annak felel meg, hogy  $\eta = 0$ . Pontosabban ott mindig az entrópiáról beszélnek, vagyis azt veszik nyilvánvalónak, hogy minden ideális keverék entrópiája az egyes entrópiák összege, azaz

$$\mathfrak{s}(v, T, c) = \sum_{\alpha=1}^m c^\alpha \mathfrak{s}_\alpha \left( \frac{v}{c^\alpha}, T \right).$$

Ekkor viszont ideális gázra, ha az önmagával való keverékét vesszük, 24.1. (4) alapján

$$\mathfrak{s}(v, T) \neq \sum_{\alpha=1}^m c^\alpha \mathfrak{s} \left( \frac{v}{c^\alpha}, T \right) = \mathfrak{s}(v, T) - k \sum_{\alpha=1}^m c^\alpha \log c^\alpha.$$

Ez a Gibbs-paradoxon, amelyet szemléletesen így fogalmazhatunk meg: ha összekeverünk azonos állapotú azonos ideális gázokat, akkor nem történik semmi, a keverék állapota ugyanaz lesz, mint amiből kevertünk, tehát az entrópia nem változhat; a keverék entrópiája, az elegyekre vonatkozó "nyilvánvalóan érvényes" képlet (vagyis az  $\eta = 0$  feltételezés) szerint mégis a  $-k \sum_{\alpha=1}^m c^\alpha \log c^\alpha > 0$  mennyiséggel nagyobb, mint az eredeti entrópia.

Mint minden paradoxon, ez is nyilvánvalónak vélt, de egyáltalán nem nyilvánvaló – és nem is igaz – tényre épült; a paradoxon pontosan arra mutat rá, hogy nem igaz, amit átgondolatlanul annak hittek.

A Gibbs-paradoxon feloldódik, ha az ideális gáz önmagával való elegyében  $\eta = k$ . Ebből azonban hiba volna arra következtetni, hogy keverékekben általában igaz ez, vagyis  $\eta \neq 0$ .

Az elmélet, az ideális gáz önmagával való keverékét kivéve, nem határozza meg, milyen legyen  $\eta$  (általánosabban  $\varphi^\alpha$ ). Arról csak a tapasztalat ad felvilágosítást, konkrét esetekben milyen  $\eta$  adja a keverék jó leírását.

**A tapasztalat azt mutatja, hogy különböző anyagok ideális elegyére az  $\eta = 0$  (általánosabban a  $\varphi^\alpha = 0$ ,  $\alpha = 1, \dots, m$ ) választás a jó.**

Azt mondhatjuk, hogy az ideális gázok keverékéhez tartozó  $\eta$  nem folytonosan függ az összekevert ideális gázoktól (lásd a 3. feladatot).

### 24.8. Feladatok

1. Teljesül-e van der Waals-gázra a 24.6.1. (2) összefüggés?
2. Milyen megszorítást ad a nyomás konstitúciós függvényére az, hogy az anyag felfogható legyen önmaga ideális keverékének?
3. Két ideális gáz akkor különböző, ha különböző a fajhőjük. Vegyünk két,  $\lambda_1 k$  és  $\lambda_2 k$  állandó fajhőjű ideális gázt, és legyen  $\eta(\lambda_1, \lambda_2)$  a keverékükhöz tartozó konstans a 24.4. állítás szerint. Ekkor a tapasztalat szerint  $\eta(\lambda_1, \lambda_2) = 0$  ha

$\lambda_1 \neq \lambda_2$ , és  $\eta(\lambda_1, \lambda_2) = k$  ha  $\lambda_1 = \lambda_2$ . Következésképpen a  $(\lambda_1, \lambda_2) \mapsto \eta(\lambda_1, \lambda_2)$  hozzárendelés nem folytonos.

4. Adjuk meg ideális elegy állandó térfogaton vett fajhőjét, feszültségi együtthatóját és állandó hőmérsékleten vett kompresszibilitását az összetevők megfelelő mennyiségeivel.

5. Kanonikusan jó-e (lásd 23.4.) két különböző ideális gáz ideális elegye?

## 25. Nem ideális elegyek

### 25.1. Parciális nyomások, Henry-törvény

A nem ideális elegyek elmélete gyakorlati szempontból (ötvözetek, oldatok tulajdonságainak vizsgálata) igen fontos; széleskörű és meglehetősen kusza irodalma van. Mi itt csak néhány alapvető összefüggést ismertetünk. A továbbiakban mindig csak különböző anyagok elegyét tekintjük.

Az elegyek legfontosabb jellemzői a komponenseinek kémiai potenciáljai. Ezeket többnyire a  $(T, P, c)$  függvényében szokás megadni, ami a reguláris tartományon lokálisan mindig lehetséges; tehát, ha  $(T, P, c) \mapsto \mathbf{v}(T, P, c)$  a fajlagos térfogat a hőmérséklet, a nyomás és a koncentrációk függvényében, akkor

$$\mu^\alpha(T, P, c) := \mathbf{\mu}^\alpha(\mathbf{v}(T, P, c), T, c).$$

Olykor viszont a  $(T, P^1, \dots, P^m)$  független változókat használják, ahol  $P^\alpha$  a parciális nyomások, aminek úgy van értelme, hogy ismert a parciális nyomások  $(v, T, c) \mapsto (\mathcal{P}^\alpha(v, T, c) \mid \alpha = 1, \dots, m)$  vagy  $(T, P, c) \mapsto (\mathbf{P}^\alpha(T, P, c) \mid \alpha = 1, \dots, m)$  függvénye, amely minden  $T$  esetén  $(v, c)$ -nek illetve  $(P, c)$ -nek (lokálisan) injektív függvénye, ezért használható az inverze, tehát a  $(T, P^1, \dots, P^m) \mapsto \mu^\alpha(T, P^1, \dots, P^m)$  függvény úgy van definiálva, hogy

$$\mu^\alpha(T, \mathcal{P}^1(v, T, c), \dots, \mathcal{P}^m(v, T, c)) = \mathbf{\mu}^\alpha(v, T, c).$$

Ez megtehető például, ha (mint ideális elegyeknél)

$$\mathcal{P}^\alpha(v, T, c) = \mathcal{P}_\alpha\left(\frac{v}{c^\alpha}, T\right) \quad (\alpha = 1, \dots, m),$$

hiszen ekkor a parciális nyomások együttese a reguláris tartományon folytonosan differenciálható, és a  $(v, c)$  szerinti deriváltja mindenhol injektív.

Általában felteszik a *Henry-féle törvényt*, amely szerint minden  $\alpha$  esetén van egy  $K^\alpha$  függvény úgy, hogy

$$\lim_{c \rightarrow (1)^\alpha} K^\alpha(T, P, c) = P,$$

és ezzel

$$\mathbf{P}^\alpha(T, P, c) = c^\alpha K^\alpha(T, P, c).$$

Például ideális gázok ideális keverékében  $K^\alpha(T, P, c) = P$ .

## 25.2. Fugacitások, Lewis–Randall-szabály

Ideális gázok ideális keverékében

$$v(T, P, c) = \frac{kT}{P},$$

és

$$P^\alpha(T, P, c) = c^\alpha P,$$

tehát

$$\frac{v(T, P, c)}{c^\alpha} = \frac{kT}{c^\alpha P} = \frac{kT}{P^\alpha}.$$

Így az  $\alpha$ -ik komponens kémiai potenciáljára a 24.5. és a 7.11. 5. feladat alapján

$$\mu^\alpha(T, P, c) = \mathfrak{m}^\alpha(v(T, P, c), T, c) = \mathfrak{m}^\alpha\left(\frac{v(T, P, c)}{c^\alpha}, T\right) = \mu_\alpha(T, P) + kT \log c^\alpha,$$

ahol  $\mu_\alpha$  az  $\alpha$ -ik gáz önmagában való kémiai potenciálja mint a hőmérséklet és a nyomás függvénye. Ha a parciális nyomásokat használjuk, akkor

$$\begin{aligned} \mu^\alpha(T, P^1, \dots, P^m) &= \mathfrak{m}^\alpha\left(\frac{v(T, P, c)}{c^\alpha}, T\right) = \mu^\alpha(T, P^1, \dots, P^m) = \\ &= \nu^\alpha(T) + kT \log \frac{P^\alpha}{P_0}, \end{aligned}$$

ahol  $\nu^\alpha$  egy jól meghatározható, egyszerű függvény,  $P_0$  egy rögzített nyomásérték.

Ennek mintájára ideálisnak szokás nevezni egy elegyet, ha benne a komponensekre a

$$\mu^\alpha(T, P, c) = \mu_\alpha(T, P) + kT \log c^\alpha, \quad (1)$$

vagy a

$$\mu^\alpha(T, P^1, \dots, P^m) = \nu^\alpha(T) + kT \log \frac{P^\alpha}{P_0}, \quad (2)$$

összefüggés teljesül, ahol  $\mu_\alpha$  az  $\alpha$ -ik anyag önmagában való kémiai potenciálja,  $\nu^\alpha$  pedig valamely függvény. Ez az elnevezés különbözik a mi ideális elnevezésünktől, és kétértelmű, mert a fenti két összefüggés nem egyenértékű. A továbbiakban mi ezekre az (1) illetve a (2) típusú **félideális** elnevezést használjuk. Általában azt teszik fel, hogy a komponensek kémiai potenciálja

$$\mu^\alpha(T, P, c) = \mu_\alpha(T, P) + kT \log c^\alpha J^\alpha(T, P, c), \quad (*)$$

alakú, ahol  $J^\alpha$  olyan folytonosan differenciálható függvény, amelyre

$$\begin{aligned} \lim_{c \rightarrow (1)^\alpha} J^\alpha(T, P, c) &= 1, \\ \lim_{c \rightarrow (1)^\alpha} \frac{\partial J^\alpha(T, P, c)}{\partial c} &= 0. \end{aligned}$$

Másik szokásos feltevés, hogy

$$\mu^\alpha(T, P^1, \dots, P^m) = \nu^\alpha(T) + kT \log \frac{P^\alpha L^\alpha(T, P^1, \dots, P^m)}{P_0}, \quad (**)$$

alakú, ahol  $\nu^\alpha$  valamely függvény, és  $L^\alpha$  olyan folytonosan differenciálható függvény, amelyre

$$\lim_{P \rightarrow 0} L^\alpha(T, P^1, \dots, P^m) = 1,$$

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{\partial L^\alpha(T, P^1, \dots, P^m)}{\partial P_\alpha} = 0,$$

ahol  $P \rightarrow 0$  azt jelenti, hogy minden  $P^\alpha$  tart a nullához.

A

$$(T, P^1, \dots, P^m) \mapsto P^\alpha L^\alpha(T, P^1, \dots, P^m) =: f^\alpha(T, P^1, \dots, P^m)$$

függvényt az  $\alpha$ -ik komponens **fugacitásának** szokás nevezni.

Ha a fugacitásokat a  $(T, P, c)$  változóiban fejezzük ki, akkor a Henry-törvény segítségével azt kapjuk, hogy – értelemszerű jelölésekkel –

$$f^\alpha(T, P, c) = c^\alpha K^\alpha(T, P, c) L^\alpha(T, P, c).$$

Ez a *Lewis–Randall-szabály*.

## 26. Elegyítéssel kapcsolatos néhány jelenség

### 26.1. Tapasztalati tények

Jól ismert tény, hogy egyes anyagok összekeverésekor – például víz és alkohol – az elegy térfogata (állandó hőmérséklet és nyomás mellett) kisebb lesz, mint az összekevert anyagok térfogatának az összege. Az is jól ismert, hogy bizonyos anyagok – például víz és kénsav – összekeveréskor jelentősen felmelegednek; más szóval, ha úgy akarjuk elegyíteni őket, hogy állandó legyen a hőmérsékletük, akkor hőt kell elvonni tőlük. Az is hétköznapi tény, hogy ha valamely folyadékhoz más anyagot keverünk – például vízhez sót –, akkor lecsökken a fagyáspontja. Tudjuk azt is, hogy csak bizonyos anyagokat átteresztő hártyával elválasztott oldatok között jön létre az ozmózis, a növények táplálkozásának egyik alapfeltevése. Ezeket a jelenségeket fogjuk tárgyalni.

### 26.2. Az állapotmennyiségek változása

Adott  $T$  hőmérsékleten és  $P$  nyomáson adott fázisban levő  $m$  egyszerű anyagból a  $c^1, \dots, c^m$  koncentrációval jellemzett elegyet készítünk, és azt vizsgáljuk, miként változik az elegyítéssel a belső energia, a térfogat stb. Minthogy az össztömeg (összrészecskeszám) az elegyítés során nem változik, fajlagos mennyiségekkel is számolhatunk. Ha például az anyagok részecskeszáma  $N^\alpha$  és fajlagos térfogatuk az elegyítés előtt  $v_\alpha$ , akkor az anyagok össztérfogata  $\sum_{\alpha=1}^m N^\alpha v_\alpha$ , és ezt hasonlítjuk össze a keverés utáni  $V$  térfogattal. Elosztva ezeket a mennyiségeket a  $\sum_{\beta=1}^m N_\beta$  össz-részecskeszámmal, látjuk, hogy a  $\sum_{\alpha=1}^m c^\alpha v_\alpha$  mennyiséget,

amelyet nevezhetünk átlagos fajlagos térfogatnak, kell összevetnünk a keverés utáni  $v$  fajlagos térfogattal.

A térfogat, a belső energia, az entrópia változását tehát a

$$v(T, P, c) = \sum_{n=1}^m c^n v_n(T, P),$$

$$e(T, P, c) = \sum_{n=1}^m c^n e_n(T, P),$$

$$s(T, P, c) = \sum_{n=1}^m c^n s_n(T, P)$$

mennyiségek mérik. Felhívjuk a figyelmet, hogy  $v_n(T, P)$  nem egyenlő  $\frac{v(T, P, c)}{c^n}$ -vel, amellyel korábban gyakran találkoztunk.  $v_n(T, P)$  az  $n$ -ik anyag fajlagos térfogata a keverés előtt (a tiszta anyagé),  $\frac{v(T, P, c)}{c^n}$  pedig ugyanennek az anyagnak a fajlagos térfogata a keverés után (tehát a keverékben).

### 26.3. Elegyítési hő

Ha  $V_n$  volt az  $n$ -ik anyag teljes térfogata a keverés előtt, és  $V$  lett az elegy térfogata, akkor – minthogy minden anyag kiterjed az egész  $V$ -re – az  $n$ -ik anyag térfogatváltozása  $V - V_n$ . Az első főtétel általános alakja szerint – értelemszerű, elnagyolt jelölésekkel –

$$E_{\text{elegy}} - \sum_{n=1}^m E_n = Q - P \sum_{n=1}^m (V - V_n).$$

Ebből látható, hogy a fajlagos mennyiségekre áttérve miért hívjuk a

$$q(T, P, c) := e(T, P, c) - \sum_{n=1}^m c^n e_n(T, P) + P(v(T, P, c) - \sum_{n=1}^m c^n v_n(T, P))$$

mennyiséget **elegyítési hőnek**.

Megjegyezzük, hogy itt az elegyítési hő egy részecskére vonatkozik, az alkalmazásokban azonban a tömegegységre vonatkoztatják; ha ez utóbbit “kalappal” különböztetjük meg, akkor a 23.8. 1. feladat jelölésével

$$\hat{q}(T, P, c) = \frac{q(T, P, c)}{m(c)}.$$

### 26.4. Fagyáspont-csökkenés

Most megelégedünk azt a tényt, hogy elsőrendű fáziskapcsolatot a hőmérséklet-nyomás értékének egyenlősége, valamint a két különböző fázisban levő kémiai potenciálok értékének egyenlősége határozza meg (lásd 27.2.).

Tekintsünk egy két komponensű folyadékelegyet, amelynek megfagyásakor a szilárd halmazállapotba csak az egyik összetevő lép be. A szemléletesség és könnyű fogalmazás kedvéért beszéljünk vizes sóoldat megfagyásáról, és ennek megfelelően jelöljük  $j$ -vel a szilárd fázist,  $v$ -vel a folyadékfázist. Ha a víz

koncentrációja az oldatban  $c \in ]0, 1[$ , akkor a jég és az oldat elsőrendű fáziskapcsolatát a 25.2. (\*) felhasználásával

$$\mu_j(T, P) = \mu^v(T, P, c) = \mu_v(T, P) + kT \log cJ(T, P, c)$$

formában jellemezzük. Ebből a hőmérséklet kifejezhető a nyomás és a koncentráció függvényében; jelölje  $\mathbf{T}$  ezt a függvényt. Az implicitfüggvény-tétel alapján

$$\frac{\partial \mathbf{T}}{\partial c} = - \frac{\frac{kT}{cJ} (J + c \frac{\partial J}{\partial c})}{\frac{\partial \mu_v}{\partial T} - \frac{\partial \mu_j}{\partial T} + k \log cJ(T, P, c) + \frac{kT}{J} \frac{\partial J}{\partial T}} \bullet. \quad (*)$$

A Gibbs–Duhem-relációból

$$\frac{\partial \mu_v}{\partial T} - \frac{\partial \mu_j}{\partial T} = -s_v(T, P) + s_j(T, P) = \frac{q_{jv}(T, P)}{T},$$

ahol  $q_{jv}(T, P)$  a víz fagyáshője (lásd 3.12.).

Ha az oldat elég híg, azaz  $c$  közel van 1-hez, akkor a (\*) kifejezést közelíthetjük a  $c \rightarrow 1$  határértékével, amely a 25.2. pontbeli feltevések alapján

$$- \frac{k\mathbf{T}(P, 1)^2}{q_{jv}(\mathbf{T}(P, 1), P)} < 0.$$

Ez azt mutatja, hogy a fagyáspont – adott nyomáson – csökken a koncentráció növekedésével.

## 26.5. Ozmózis

Most megelőlegezzük azt a tényt, hogy két azonos hőmérsékletű elegy egyensúlyának feltétele az, hogy egyenlő értéket vegyen fel a két elegyben azoknak a komponenseknek a kémiai potenciálja, amelyek átvándorolhatnak az egyik elegyből a másikba.

Tegyük fel, hogy egy két komponensű oldatot egy tiszta anyagú testtől olyan merev fal választ el, amely csak ezt az anyagot engedi át. A szemléletesség és könnyű fogalmazás kedvéért beszéljünk vizes sóoldatról és vízről; a fal csak a vizet engedi át. Tehát az egyik test anyaga tiszta víz, a másiké a sóoldat. Ha a két test között nincs hőszigetelés, akkor egyensúlyban a testek hőmérséklete ugyanaz a  $T$  érték. Jelöljük a tiszta víz kémiai potenciálját  $\mu_v$ -vel, a víz elegybeli kémiai potenciálja pedig legyen  $\mu^v$ . Ekkor egyensúlyban a víz  $P_v$  nyomására és az elegy  $P_e$  nyomására

$$\mu_v(T, P_v) = \mu^v(T, P_e, c)$$

teljesül, ahol  $c \in ]0, 1[$  a víz koncentrációja az oldatban. A 25.2. (\*) felhasználásával

$$\mu_v(T, P_v) = \mu_v(T, P_e) + kT \log cJ(T, P_e, c).$$

A Gibbs–Duhem-reláció szerint a kémiai potenciálnak a nyomás szerinti deriváltja a fajlagos térfogat, ezért

$$\mu_v(T, P_e) = \mu_v(T, P_v) + \int_{P_v}^{P_e} \mathbf{v}(T, P) dP.$$

Következésképpen

$$\int_{P_v}^{P_e} v(T, P) dP = -kT \log c J(T, P_e, c).$$

Ha a bal oldalon az integrandust egy megfelelő közbülső  $v_m$  értékkel helyettesítjük, akkor az integrál értéke  $v_m(P_e - P_v)$  lesz. Ha feltesszük, hogy az oldat elég híg, azaz  $c$  közel van a 1-hez, akkor  $J(T, P_e, c)$  is közel 1; így kapjuk a híg oldatokra érvényes

$$P_e - P_v \approx -\frac{kT \log c}{v_m} \approx \frac{kT(1 - c)}{v_m}$$

van t'Hoff-féle közelítő képletet a nyomáskülönbségre.

## 26.6. Feladatok

1. Mutassuk meg, hogy ideális gázok ideális elegyítésekor sem a térfogat sem az energia nem változik, az elegyítési hő nulla.
2. Igazoljuk, hogy különböző ideális gázok elegyítésékor az entrópia változása pozitív, azonos ideális gázok elegyítésekor az entrópia nem változik (természetesen az első esetben  $\eta = 0$ , a másodikban  $\eta = k$ ).
3. Adjunk becslést a  $c$  vízkoncentrációjú oldat és a tiszta víz fagyáspontjának a különbségére, azaz a  $T(P, c) - T(P, 1)$  mennyiségre  $1 - c$  segítségével, ha  $c$  közel van 1-hez.
4. Vezessük le a forrpoint-emelkedés képletét a 26.4. mintájára: vizes sóoldat forralásakor csak a víz távozik az oldatból.

## 27. Fázisok, fáziskapcsolatok

### 27.1. Fázisok

Összetett anyagok fázisaira és fáziskapcsolataira formailag mindent áthozhatunk az egyszerű anyagoktól. Most is  $T$  jelöli a  $D \rightarrow (K), (v, T, c) \mapsto T$  függvényt.

**Definíció**  $A(D, \epsilon, \mathcal{P}, \mu^1, \dots, \mu^m, R)$  összetett anyag egy **fázisa** az  $R$  olyan  $Z$  összefüggő nyílt részhalmaza, amelyen  $(T, \mathcal{P}, [\mu^1, \dots, \mu^m])$  injektív, és  $Z$  maximális ezzel a tulajdonsággal.

**Állítás** Az  $R$  minden eleme benne van egy fázisban.

Egy fázisban tehát a hőmérséklet, a nyomás és a kémiai potenciálok megfelelő ekvivalenciaosztálya is vehető független változónak. Ez utóbbi nehezen megfogható mennyiség, ezért ellentétben az egyszerű anyagokkal – ahol csak a hőmérséklet és a nyomás jelent meg –, gyakorlatilag használhatatlanok ezek a független változók.

## 27.2. Fáziskapcsolatok

Egy összetett anyag  $Z$  és  $Z'$  fázisának nulladrendű és másodrendű fáziskapcsolatát pontosan úgy definiáljuk, mint egy egyszerű anyagét (lásd 7.2. és 7.3. definíció), és ugyanaz mondható el róluk, ezért nem foglalkozunk velük.

**1. Definíció** Legyen  $Z$  és  $Z'$  egy összetett anyag két fázisa. Azt mondjuk, hogy  $(v, T, c) \in Z \setminus \overline{Z'}$  és  $(v', T, c') \in Z' \setminus \overline{Z}$  **elsőrendű kapcsolatban áll egymással**, ha  $\mathcal{P}(v, T, c) = \mathcal{P}(v', T, c')$  és  $\mu^\alpha(v, T, c) = \mu^\alpha(v', T, c')$  minden  $\alpha = 1, \dots, m$  esetén.

**2. Definíció** Legyen  $C$  azon  $Z \setminus \overline{Z'}$ -beli állapotok összessége, amelyek elsőrendű kapcsolatban állnak valamely  $Z' \setminus \overline{Z}$ -beli állapottal, és legyen  $C'$  hasonló értelmű  $Z' \setminus \overline{Z}$ -ben. Az összetett anyag  $Z$  és  $Z'$  fázisának **elsőrendű kapcsolata** a  $(C, C')$  pár. A két fázis **elsőrendű kapcsolatban áll egymással**, ha az elsőrendű kapcsolatukban szereplő halmazok nem üresek.

Emlékezzünk, hogy  $[\mu^1, \dots, \mu^m]$  egy szürjekciónak és  $(\mu^1, \dots, \mu^m)$ -nek a kompozíciója. Ezért, lévén  $(\mathcal{T}, \mathcal{P}, [\mu^1, \dots, \mu^m])$  injektív  $Z$ -n, minden  $C$ -beli állapot pontosan egy  $C'$ -beli állapottal áll elsőrendű kapcsolatban, és viszont. Más szóval, az “elsőrendű kapcsolatban lenni” bijekció  $C$  és  $C'$  között.

**Állítás** Legyen  $(C, C')$  a  $Z$  és  $Z'$  fázis elsőrendű kapcsolata. Ekkor  $C$  és  $C'$   $m$ -dimenziós részsokaság  $Z$ -ben illetve  $Z'$ -ben.

**Bizonyítás** Jelölje  $f$  és  $f'$  a  $(\mathcal{T}, \mathcal{P}, [\mu^1, \dots, \mu^m])$  függvénynek a leszűkítését a  $Z \setminus \overline{Z'}$ , illetve  $Z' \setminus \overline{Z}$  halmazra. A  $(v, T, c, v', T', c') \mapsto f(v, T, c) - f'(v', T', c')$  leképezésre alkalmazva az implicitfüggvény-tételt a belső stabilitási feltétel következtében azt kapjuk, hogy a  $C$  minden pontjának egy környezetében van olyan  $\vartheta : Z \rightarrow Z'$  folytonosan differenciálható függvény, amellyel  $f(v, T, c) - f'(\vartheta(v, T, c)) = 0$ . Nyilvánvaló, hogy  $\vartheta$ -nak a leszűkítése  $C$ -re éppen az előző pontban említett  $C \rightarrow C'$  bijekció a szóban forgó környezetben. Az  $[\mu^1, \dots, \mu^m]$  definíciója alapján világos, hogy tetszőlegesen választott  $\alpha = 1, \dots, m$  esetén  $C = \{(v, T, c) \in Z \mid \mu^\alpha(v, T, c) - \mu^\alpha(\vartheta(v, T, c)) = 0\}$ . Ismét csak a belső stabilitás feltétele miatt minden  $(v, T, c)$ -hez létezik olyan  $\alpha$ , hogy  $\mu^\alpha$  deriváltja  $(v, T, c)$ -ben nem nulla. Ebből pedig már következik, hogy  $C$   $m$ -dimenziós részsokaság, és nyilván ugyanez igaz  $C'$ -re is.

## 27.3. Fázisfelületek

### 27.3.1. A fázisfelület fogalma

A fentiekből adódik, hogy  $(\mathcal{T}, \mathcal{P}, [\mu^1, \dots, \mu^m])[C] = (\mathcal{T}, \mathcal{P}, [\mu^1, \dots, \mu^m])[C']$  is  $m$ -dimenziós részsokaság  $(K) \times (Pa) \times (J)D_m^*$ -ben; ez az analogonja az egyszerű anyagok  $(K) \times (Pa)$ -beli fázisgörbéinek, amelyeket a Clausius–Clapeyron-egyenlet ír le. Ez azonban itt kevésbé használható. Viszont a későbbiekben is többször előforduló

$$\mathbf{c} : D \rightarrow C_m, \quad (v, T, c) \mapsto c \quad (*)$$

jelöléssel

$$\Gamma := (\mathcal{T}, \mathcal{P}, \mathbf{c})[C] \subset (K) \times (Pa) \times C_m,$$

$$\Gamma' := (\mathcal{T}, \mathcal{P}, \mathbf{c})[C'] \subset (K) \times (Pa) \times C_m,$$



## 27.1. Ábra

az úgynevezett **fázisfelületek**, amelyek szintén  $m$ -dimenziós részsokaságok, igen szemléletes jelentéssel bírnak, és alapvetően fontosak a gyakorlati alkalmazásokban.

A  $C$  és  $C'$  közötti bijekció létrehoz egy  $\Gamma \rightarrow \Gamma'$  bijekciót, amelynek a leszűkítése  $\Gamma \cap \Gamma'$ -re az identitás. Ha tehát  $(T, P, c(1)), (T, P, c(2)) \in \Gamma$  és a nekik megfelelő pontok  $\Gamma'$ -n  $(T, P, c'(1))$  illetve  $(T, P, c'(2))$ , akkor  $c(1) \neq c(2)$  esetén  $c'(1) \neq c'(2)$ . Ez azt jelenti, hogy adott hőmérsékleten és nyomáson pontosan meg van határozva, milyen koncentrációjú fázispontok lehetnek elsőrendű kapcsolatban. Majd a folyamatoknál látjuk, hogy az elsőrendű fáziskapcsolatok a különböző fázisokban levő testek egyensúlyát fejezik ki. Az előbb mondottakat tehát úgy is megfogalmazhatjuk, hogy adott hőmérsékleten és nyomáson pontosan meg van határozva a különböző fázisokban egyensúlyban levő testek koncentrációjának az értéke.

## 27.3.2. Fázisfelületek szemléltetése

A 27.1. ábra egy kétkomponensű anyag egyszerű fázisfelületeit ( $\Gamma$ -t és  $\Gamma'$ -t) mutatja. A vízszintes tengely az egyik anyag  $c$  koncentrációját reprezentálja (a másik anyag koncentrációja  $1 - c$ ), a függőleges tengelyen a hőmérséklet szerepel, és a vonalak a felületeknek állandó nyomású síkkal való metszetét mutatják: a két kép két különböző nyomásnak felel meg.

Hogy könnyebben tudjunk beszélni, legyen  $Z$  folyadék,  $Z'$  pedig légnemű fázis, a kiszemelt anyag az alkohol, a másik a víz. Húzzunk egy függőleges vonalat valamely  $c$  koncentrációnál, és induljunk el a vonalon mélyen lentől felfelé. Ez annak felel meg, hogy állandó nyomáson melegítjük az adott arányban kevert alkohol-víz folyadékot. Amikor a függőleges vonal eléri a  $\Gamma$  felületet, akkor megindul a forrás, megjelenik a légnemű fázis, amelynek a hőmérséklete megegyezik a folyadék hőmérsékletével, de koncentrációja más (az alkohol koncentrációja nagyobb benne). A hőmérséklet emelésével tovább forr a folyadék, a gőzben nagyobb az alkohol koncentrációja, ez azt jelenti, hogy mindig ebből az anyagból lép ki több a gőzbe, tehát a folyadékban a koncentrációja csökken; elég lassú folyamat esetén úgy vehetjük, hogy a folyadék és a gőze mindig köze-

lítóleg egyensúlyban van. A folyamat “kettészakadva” a  $\Gamma$  és  $\Gamma'$  felületen halad “felfelé” (“jobbra”) úgy, hogy az egymásnak megfelelő pontok egy vízszintesen (azonos hőmérsékleten) vannak: ezek mutatják, milyen a koncentráció a folyadékban illetve a gőzben. Amint az összes folyadék elpárolgott, a folyamat újra “egyesül” egy a légnemű fázisban függőleges vonallá.

#### 27.4. Különböző elegyek fáziskapcsolatai

Eddig csak egy keverék különböző fázisainak elsőrendű kapcsolatait tárgyaltuk. Mindennapos jelenség azonban, hogy különböző keverékek között is lehet halmazállapotváltozás. Éppen ilyenről volt szó a fagyáspont-csökkenésnél. Ezeket az elegycsaládok keretein belül tárgyalhatjuk, amelyekkel a következő fejezetben ismerkedünk meg; most felhasználjuk az ottani jelöléseket és eredményeket.

Vegyük a  $(D_\alpha, \epsilon_\alpha, \mathcal{P}_\alpha, \mu_\alpha, R_\alpha)$  ( $\alpha = 1, \dots, m$ ) egyszerű anyagokból álló  $(D, \epsilon, \mathcal{P}, (\mu^\alpha \mid \alpha = 1, \dots, m), R)$  elegycsaládot. Ebből az  $\mathcal{F}$  összetételű elegy fázisaira, fáziskapcsolataira az előző fejezetekben mondottak érvényesek. Az  $\mathcal{F}$  és  $\mathcal{F}'$  összetételű elegy  $Z$  illetve  $Z'$  fázisának nulladrendű és másodrendű fáziskapcsolatát formailag ugyanúgy értelmezzük, mint azonos összetétel esetén; elsőrendű fáziskapcsolatukat is lényegében az ismert mintára definiáljuk:

**1. Definíció** Legyen  $Z$  az  $\mathcal{F}$  összetételű,  $Z'$  az  $\mathcal{F}'$  összetételű elegy egy fázisa. Azt mondjuk, hogy  $(v, T, c) \in Z \setminus \overline{Z'}$  és  $(v', T, c') \in Z' \setminus \overline{Z}$  **elsőrendű kapcsolatban áll egymással**, ha  $\mathcal{P}(v, T, c) = \mathcal{P}(v', T, c')$  és  $\mu^\alpha(v, T, c) = \mu^\alpha(v', T, c')$  minden  $\alpha \in \mathcal{F} \cap \mathcal{F}'$  esetén.

**2. Definíció** Legyen  $C$  azon  $Z$ -beli elemek összessége, amelyek elsőrendű kapcsolatban állnak valamely  $Z'$ -beli elemmel, és legyen  $C'$  hasonló értelmű  $Z'$ -ben. A  $Z$  és  $Z'$  fázis **elsőrendű kapcsolata** a  $(C, C')$  pár. A két fázis **elsőrendű kapcsolatban áll egymással**, ha az elsőrendű kapcsolatukban szereplő halmazok nem üresek.

Általában  $C$  egy eleme több  $C'$ -beli elemmel is állhat elsőrendű kapcsolatban, és viszont.

Most is bevezethetjük a gyakorlatban fontos

$$\Gamma := (\mathcal{T}, \mathcal{P}, \mathfrak{c})[C] \subset (K)^+ \times (Pa) \times C_{\mathcal{F}},$$

$$\Gamma' := (\mathcal{T}, \mathcal{P}, \mathfrak{c})[C'] \subset (K)^+ \times (Pa) \times C_{\mathcal{F}'}$$

halmazokat, ahol a korábbi jelöléseinknek megfelelően (lásd pl. 27.3.1.) nyilvánvaló, mit jelent a  $D$ -n értelmezett  $\mathcal{T}$  és  $\mathfrak{c}$  függvény.

Vizsgáljuk meg közelebbről az  $\mathcal{F} \subset \mathcal{F}'$  esetet. Ekkor  $\mathcal{F} \cap \mathcal{F}' = \mathcal{F}$ , és lévén  $(\mathcal{T}, \mathcal{P}, (\mu^\alpha \mid \alpha \in \mathcal{F}))$  injektív  $Z$ -n, minden  $C'$ -beli elem pontosan egy  $C$ -beli elemmel áll elsőrendű kapcsolatban; fordítva viszont ez már nem feltétlenül igaz. Más szóval, ekkor az “elsőrendű kapcsolatban lenni” szürjekció  $C'$ -ről  $C$ -re, amely létrehoz egy  $\Gamma' \rightarrow \Gamma$  szürjekciót is. Ez most azt jelenti, hogy adott hőmérsékletű és nyomású fázisegyensúlyban pontosan meg van határozva, milyen koncentrációjú lehet a kevesebb anyagból álló keverék; a több anyagból álló keverék koncentrációja viszont általában nincs.

A 27.2. ábra azt mutatja, hogy a folyadék-elegy forrásakor csak a “kettes” anyag lép ki a gőzfázisba, egészen addig, míg a folyadékban az “egyes” anyag koncentrációja kisebb 1/2-nél.

27.2. Ábra

27.3. Ábra

### 27.5. Feladatok

1. Definiáljuk 7.9. mintájára egy összetett anyag kritikus pontjait, és mutassuk meg, hogy a másodrendű fáziskapcsolat elemei.
2. Diskutáljuk a 27.3. ábrán látható fázisfelületeket.

## 28. Elegycsaládok

### 28.1. Az elegycsaládok meghatározása

Az egyszerűbb írásmód érdekében ideiglenesen bevezetjük az  $\mathcal{A} := \{1, \dots, m\}$  jelölést, ahol  $m \geq 2$  rögzített természetes szám.

Vegyük észre, hogy az elegyek 23.2. definíciójában csak matematikai kényelem volt, hogy a komponenseket 1-től  $m$ -ig számoztuk; adhattunk volna nekik akármilyen nevet (mint tettük is, a mikor víz és só elegyéről beszéltünk) vagyis

$\mathcal{A}$  helyett vehettünk volna akármilyen véges halmazt.

Le kell mondanunk erről a matematikai kényelemről, amikor azt akarjuk leírni, hogy ha egy  $m$  komponensű összetett anyagú testből egy folyamat során bizonyos anyagok részecskéi teljesen eltűnnek, akkor egy kevesebb komponensű anyagú test marad. Ugyanis ennek a kevesebb komponensű anyagnak a komponenseit általában nem számozhatjuk 1-től kezdve konzisztensen (azaz a teljes kavarodás veszélye nélkül). Ha mondjuk az első és az  $m$ -edik komponens tűnik el, akkor egy  $m-2$  komponensű anyag marad, amelynek komponenseit azonban nem 1-től  $m-2$ -ig számozzuk, hanem 2-től  $m-1$ -ig. Célszerű ennek az összetételű anyagnak a koncentrációit úgy tekinteni, mint  $(0, c^2, \dots, c^{m-1}, 0)$  alakú elemeket, ahol természetesen  $0 < c^\alpha < 1$  és  $\sum_{\alpha=2}^{m-1} c^\alpha = 1$ .

Általában, ha  $\mathcal{F}$  az  $\mathcal{A}$  nem üres, legalább két elemű részhalmaza, bevezetjük a

$$C_{\mathcal{F}} := \{c \in \bar{C}_m \mid 0 < c^\alpha < 1 \text{ ha } \alpha \in \mathcal{F}, \sum_{\alpha \in \mathcal{F}} c^\alpha = 1\}$$

jelölést; ha  $\mathcal{F}$  egy elemű, akkor legyen  $C_{\mathcal{F}} := \{1\}$ .

Vegyük észre, hogy ha  $\mathcal{F}$  és  $\mathcal{F}'$  az  $\mathcal{A}$  nemüres különböző részhalmazai, akkor  $C_{\mathcal{F}} \cap C_{\mathcal{F}'} = \emptyset$ . Egyszerű tény az is, hogy  $\bar{C}_m = \bigcup_{\emptyset \neq \mathcal{F} \subset \mathcal{A}} C_{\mathcal{F}}$ .

Ha tehát az eddigieken túl az adott  $m$  anyagnak olyan keverékeit is tekinteni akarjuk, amelyben nem mindegyik anyag vesz részt, akkor az eddigi elegy helyett elegyek egész családját kell vennünk: az  $\mathcal{A}$  bármely nemüres  $\mathcal{F}$  részhalmazához meg kell adnunk a megfelelő anyagok keverékét (ha  $\mathcal{F}$  egy elemű, akkor valójában tiszta anyagról van szó). Az  $\mathcal{F}$  összetételű elegy konstitúciós tartománya a  $(m^3)^+ \times (K)^+ \times C_{\mathcal{F}}$  része. A fent mondottak szerint a különböző összetételű keverékek konstitúciós tartományai diszjunktak, és egyesítésük a  $(m^3)^+ \times (K)^+ \times \bar{C}_m$  része.

A különféle összetételű elegyek konstitúciós tartományait és konstitúciós függvényeit "összerakva" jutunk el a következő meghatározáshoz.

**Definíció** Legyen  $m \geq 2$  természetes szám,  $\mathcal{A} := \{1, \dots, m\}$ .

A  $(D_\alpha, \epsilon_\alpha, \mathcal{P}_\alpha, \mu_\alpha, R_\alpha)$  ( $\alpha \in \mathcal{A}$ ) egyszerű anyagok **elegycsaládja** (keverékcsaládja) a

$$(D, \epsilon, \mathcal{P}, (\mu^\alpha \mid \alpha \in \mathcal{A}), R)$$

objektum, ahol

- mind  $D$  mind  $R$  az  $(m^3)^+ \times (K)^+ \times \bar{C}_m$  nemüres részhalmaza,
  - $\epsilon : D \rightarrow (J)^+$ ,  $\mathcal{P} : D \rightarrow (Pa)$ ,
  - $\mu^\alpha : D \rightarrow (J)$ , amelynek értelmezési tartománya  $\{(v, T, c) \in D \mid c^\alpha \neq 0\}$ ,
- folytonos függvények, és ha  $\emptyset \neq \mathcal{F} \subset \mathcal{A}$ , akkor a

$$D_{\mathcal{F}} := D \cap ((m^3)^+ \times (K)^+ \times C_{\mathcal{F}}), \quad R_{\mathcal{F}} := R \cap ((m^3)^+ \times (K)^+ \times C_{\mathcal{F}}),$$

$$\epsilon_{\mathcal{F}} := \epsilon|_{D_{\mathcal{F}}} \quad \mathcal{P}_{\mathcal{F}} := \mathcal{P}|_{D_{\mathcal{F}}} \quad \mu_{\mathcal{F}}^\alpha := \mu^\alpha|_{D_{\mathcal{F}}}$$

jelöléssel  $(D_{\mathcal{F}}, \epsilon_{\mathcal{F}}, \mathcal{P}_{\mathcal{F}}, (\mu_{\mathcal{F}}^\alpha \mid \alpha \in \mathcal{F}), R_{\mathcal{F}})$  elegy a 23.2. definíció szerint, amelyet az  $\mathcal{F}$  összetételű elegynek hívunk.

Felhívjuk a figyelmet, hogy itt ugyanazzal a szimbólummal jelöltük az elegy-családot, mint 23.2. pontban egyetlen elegyet: az ottani elegy az itteni család “legbővebb” tagja. Remélhetőleg ez félreértésre nem vezet, és talán kisebb gondot okoz, mint egy új jelölés bevezetése okozna.

Figyeljünk fel arra, hogy – természetes módon – az  $\alpha$ -adik anyag kémiai potenciálja nem az egész  $D$ -n, azaz a család nem minden tagjára van értelmezve, hanem csak azokra, amelyekben az  $\alpha$ -adik anyag komponensként szerepel.

A konstitúciós függvények folytonossága magában foglalja azt a természetes elvárásunkat, hogy a több komponensű anyagból valamely határesetben megkapjuk a kevesebb komponensű anyagot; közelebbről, a  $\emptyset \neq \mathcal{H} \subset \mathcal{F}$  esetben, ha az  $\mathcal{F}$  összetételű elegyből eltűnnek az  $\mathcal{F} \setminus \mathcal{H}$ -beli komponensek, akkor a  $\mathcal{H}$  összetételű elegyet kapjuk: minden  $\alpha \in \mathcal{H}$  és  $c_{\mathcal{H}} \in C_{\mathcal{H}}$  estén (lásd a Függelék 6.3. pontját)

$$\{(v, T, c_{\mathcal{H}}) \in (m^3) \times (K)^+ \times C_{\mathcal{H}} \mid \text{létezik } \lim_{c_{\mathcal{F}} \rightarrow c_{\mathcal{H}}} (\mathbf{e}_{\mathcal{F}}, \mathcal{P}_{\mathcal{F}}, (\boldsymbol{\mu}_{\mathcal{F}}^{\alpha} \mid \alpha \in \mathcal{H}))(v, T, c_{\mathcal{F}})\} = D_{\mathcal{H}},$$

és

$$\lim_{c_{\mathcal{F}} \rightarrow c_{\mathcal{H}}} (\mathbf{e}_{\mathcal{F}}, \mathcal{P}_{\mathcal{F}}, (\boldsymbol{\mu}_{\mathcal{F}}^{\alpha} \mid \alpha \in \mathcal{H}))(v, T, c_{\mathcal{F}}) = (\mathbf{e}_{\mathcal{H}}, \mathcal{P}_{\mathcal{H}}, (\boldsymbol{\mu}_{\mathcal{H}}^{\alpha} \mid \alpha \in \mathcal{H}))(v, T, c_{\mathcal{H}}).$$

Ez általánosítása a 23.2. definíció (iv) pontjának.

## 28.2. Kanonikus változók

Természetesen az elegycsaládot definiálhatjuk a kanonikus változóknak is, mint egy  $(D, \mathbf{T}, \mathbf{P}, (\boldsymbol{\mu}^{\alpha} \mid \alpha \in \mathcal{A}), R)$  objektumot, ahol

- mind  $D$  mind  $R$  a  $(J)^+ \times (m^3)^+ \times \overline{C}_m$  nemüres részhalmaza,
  - $\mathbf{T} : D \rightarrow (K)^+$ ,  $\mathbf{P} : D \rightarrow (Pa)$ ,
  - $\boldsymbol{\mu}^{\alpha} : D \rightarrow (J)$ , amelynek értelmezési tartománya  $\{(e, v, c) \in D \mid c^{\alpha} \neq 0\}$ ,
- és ha  $\emptyset \neq \mathcal{F} \subset \mathcal{A}$ , akkor a

$$D_{\mathcal{F}} := D \cap ((J)^+ \times (m^3)^+ \times C_{\mathcal{F}}), \quad R_{\mathcal{F}} := R \cap ((J)^+ \times (m^3)^+ \times C_{\mathcal{F}}),$$

$$\mathbf{T}_{\mathcal{F}} := \mathbf{T}|_{D_{\mathcal{F}}} \quad \mathbf{P}_{\mathcal{F}} := \mathbf{P}|_{D_{\mathcal{F}}} \quad \boldsymbol{\mu}_{\mathcal{F}}^{\alpha} := \boldsymbol{\mu}^{\alpha}|_{D_{\mathcal{F}}}$$

jelöléssel  $(D_{\mathcal{F}}, \mathbf{T}_{\mathcal{F}}, \mathbf{P}_{\mathcal{F}}, (\boldsymbol{\mu}_{\mathcal{F}}^{\alpha} \mid \alpha \in \mathcal{F}), R_{\mathcal{F}})$  elegy a 23.4. értelmében.

Kanonikus változóknak a különféle összetételnek megfelelő konstitúciós függvényekre

$$\lim_{c_{\mathcal{F}} \rightarrow c_{\mathcal{H}}} \mathbf{T}_{\mathcal{F}}(e, v, c_{\mathcal{F}}) = \mathbf{T}_{\mathcal{H}}(e, v, c_{\mathcal{H}})$$

nem feltétlenül teljesül (lásd 23.4.); ha igen, akkor az elegycsaládot **kanonikusan jónak** mondjuk.

## 28.3. Entropikus elegycsaládok

Az előzőekben tárgyalt elegycsaládot **entropikusnak** mondjuk, ha a család bármely összetételű elegye entropikus.

A  $\mu^\alpha$  kémiai potenciál csak olyan koncentrációkra értelmes, amelyben az  $\alpha$ -adik komponens jelen van, azaz  $c^\alpha \neq 0$ . A  $c^\alpha \mu^\alpha := 0$  ha  $c^\alpha = 0$  megállapodással a

$$g := \sum_{\alpha=1}^m c^\alpha \mu^\alpha$$

Gibbs-függvény az egész  $D$ -n értelmezve van, és ezzel az

$$s := \frac{\epsilon + \mathcal{P}v - g}{T}$$

fajlagos entrópia is. Ha az elegy család entropikus, akkor az entrópia parciális deriváltjaira formálisan ugyanolyan összefüggések állnak fenn, mint amit 23.5. pontban megismertünk.

## 28.4. Feladatok

1. Adjuk meg három különböző ideális gáz ideális elegy családját!
2. Kanonikusan jó-e az előző feladatban szereplő elegy család?

## 29. Testek

### 29.1. A testek meghatározása

Az összetett anyagú testek matematikailag bonyolultabbak, mint az egyszerű testek. Ott ugyanis csak egy szélsőséges eset volt: a test "kiürül", nullává válik a részecskeszáma. Itt azokat az eseteket is figyelembe kell vennünk, amikor egy összetett anyagú testből egy vagy több komponens elfogy, azaz a test más anyagúvá válik. Egy test fogalmába tehát egy egész elegy családot be kell vennünk.

Az összetett anyagú testet, csak úgy, mint az egyszerű anyagút, az anyagán túl a részecskeszámával jellemezzük. Ezért kézenfekvő a következő meghatározás.

**Definíció**  $A (D_\alpha, \epsilon_\alpha, \mathcal{P}_\alpha, \mu_\alpha, R_\alpha) (\alpha \in \mathcal{A})$  anyagokból összetett **test**

$$(D \times \mathbb{R}_0^+, \epsilon, \mathcal{P}, (\mu^\alpha \mid \alpha \in \mathcal{A}), R),$$

ahol  $(D, \epsilon, \mathcal{P}, (\mu^\alpha \mid \alpha \in \mathcal{A}), R)$  a szóban forgó anyagokból álló elegy család a 28.1. szerint megadva.

A testet **entropikusnak** mondjuk, ha a megfelelő elegy család entropikus. A test állapotainak, csak úgy mint egyszerű testek esetén, a  $D \times \mathbb{R}^+$  elemeit és a  $D \times \{0\}$  halmazt hívjuk.

### 29.2. A teljes mennyiségek

Egy összetett test állapotát tehát  $(v, T, c, N) \in (J)^+ \times (m^3)^+ \times \overline{C}_m \times \mathbb{R}_0^+$  fajlagos belső energia, fajlagos térfogat, koncentráció és részecskeszám adja meg. Ugyanúgy, mint egyszerű anyagok esetén, célszerű bevezetni a teljes mennyiségeket, amelyek

$N^\alpha := Nc^\alpha$  az  $\alpha$ -adik komponens részecskeszáma (az  $\alpha$ -adik parciális részecskeszám),

$V := Nv$ , a test teljes térfogata,  
és ezeket használni az állapotjellemzésre. A fajlagos és a teljes állapotmennyiségek között a

$$(J)^+ \times (m^3)^+ \times \overline{C}_m \times \mathbb{R}_0^+ \rightarrow (J)^+ \times (m^3)_0^+ \times (\mathbb{R}_0^+)^m, \\ (v, T, c, N) \mapsto (Nv, T, Nc^1, \dots, Nc^m) =: (V, T, N^1, \dots, N^m)$$

végtelen sokszor differenciálható leképezés adja meg a kapcsolatot. (Ugyan  $\overline{C}_m$  zárt halmaz, a végtelen sokszor differenciálhatóságnak mégis van értelme: a hasonló képlettel megadott  $(J)^+ \times (m^3)^+ \times \mathbb{R}^m$ -en értelmezett végtelen sokszor differenciálható függvénynek a leszűkítéséről van szó.) Ez a függvény a  $D \times \{0\}$  halmazt (a nulla részecskeszámú állapotot) a  $\{0\} \times (K)^+ \times \{(0, 0, \dots, 0)\}$  egy részhalmazába képezi, másrészt bijekciót létesít  $(m^3)^+ \times (K)^+ \times \overline{C}_m \times \mathbb{R}^+$  és  $(m^3)^+ \times (K)^+ \times (\mathbb{R}^+)^m$  között, és itt a – szintén végtelen sokszor differenciálható – inverze

$$(V, T, N^1, \dots, N^m) \mapsto (V/N, T, N^1/N, \dots, N^m/N, N),$$

ahol – és a következőkben is –

$$N := \sum_{\alpha=1}^m N^\alpha$$

az összrészecskeszám.

Felhívjuk a figyelmet, hogy az  $N^\alpha$  ( $\alpha = 1, \dots, m$ ) **parciális részecskeszámok** független változók, ellentétben a koncentrációkkal.

Ezekkel a változókkal – a most következőkben mindig  $N \neq 0$  – az egyszerű testeknél megismert módon itt is célszerű a  $\mathcal{P}(V, T, N^1, \dots, N^m) = \mathcal{P}(V/N, T, N^1/N, \dots, N^m/N)$  kétértelmű jelölés, és hasonlóan  $\mu^\alpha$ -ra is.

Továbbá ekkor

$\mathcal{E}(V, T, N^1, \dots, N^m) := N\epsilon(V/N, T, N^1/N, \dots, N^m/N)$  a teljes energia,

$\mathcal{S}(V, T, N^1, \dots, N^m) := N\mathfrak{s}(V/N, T, N^1/N, \dots, N^m/N)$  a teljes entrópia,

és hasonlóan értelmezzük a  $\mathcal{H}$  teljes entalpiát, az  $\mathcal{F}$  teljes szabad energiát és a  $\mathcal{G}$  teljes Gibbs-függvényt is.

Ekkor – az első  $(m-1)$  koncentrációt véve függetlennek –

$$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial V} = \frac{1}{N} \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v},$$

$$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial N^\beta} = \frac{1}{N} \left( -v \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v} + \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial c^\beta} - \sum_{\gamma=1}^{m-1} c^\gamma \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial c^\gamma} \right) \quad (\beta = 1, \dots, m-1),$$

$$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial N^m} = \frac{1}{N} \left( -v \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v} - \sum_{\gamma=1}^{m-1} c^\gamma \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial c^\gamma} \right).$$

Továbbá

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} = \frac{\partial \epsilon}{\partial v}, \quad \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} = N \frac{\partial \epsilon}{\partial T},$$

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial N^\beta} = \mathbf{e} - v \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial v} + \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial c^\beta} - \sum_{\gamma=1}^{m-1} c^\gamma \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial c^\gamma} \quad (\beta = 1, \dots, m-1),$$

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial N^m} = \mathbf{e} - v \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial v} - \sum_{\gamma=1}^{m-1} c^\gamma \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial c^\gamma},$$

és hasonló összefüggések állnak fenn  $\mathcal{S}$ -re,  $\mathcal{F}$ -re,  $\mathcal{H}$ -ra és  $\mathcal{G}$ -re is.

Következésképpen a teljes mennyiségek parciális deriváltjai ugyanolyan összefüggésnek tesznek eleget, mint a fajlagos mennyiségek, azaz entropikus testre

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

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial V} = -\mathcal{P}, \quad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} = -\mathcal{S},$$

továbbá még az is fennáll, hogy minden  $\alpha = 1, \dots, m$  esetén

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

### 29.3. A teljes kanonikus változók

Természetesen a testet megadhatjuk a kanonikus változókban is, értelemszerűen:  $(D \times \mathbb{R}_0^+, \mathbf{T}, \mathbf{P}, (\mu^\alpha \mid \alpha \in \mathcal{A}), \mathbb{R})$ .

A fajlagos és a teljes kanonikus változók között a

$$(J)^+ \times (m^3)^+ \times \overline{C}_m \times \mathbb{R}_0^+ \rightarrow (J)^+ \times (m^3)_0^+ \times (\mathbb{R}_0^+)^m, \\ (e, v, c, N) \mapsto (Ne, Nv, Nc^1, \dots, Nc^m) =: (E, V, N^1, \dots, N^m)$$

végtelen sokszor differenciálható leképezés adja meg a kapcsolatot. Ez a függvény a  $D \times \{0\}$  halmazt (a nulla részecskeszámú állapotot) a  $(0, 0, 0, \dots, 0)$  egyetlen elembe képezi, másrészt bijekciót létesít  $(J)^+ \times (m^3)^+ \times \overline{C}_m \times \mathbb{R}^+$  és  $(J)^+ \times (m^3)^+ \times (\mathbb{R}^+)^m$  között, és itt a – szintén végtelen sokszor differenciálható – inverze

$$(E, V, N^1, \dots, N^m) \mapsto (E/V, V/N, N^1/N, \dots, N^m/N, N),$$

A  $(J)^+ \times (m^3)^+ \times \overline{C}_m \times \mathbb{R}^+$  bármely  $H$  részhalmazára bevezetjük a

$$H * \mathbb{R}^+ := \{(Ne, Nv, Nc) \mid (e, v, c) \in H, N \in \mathbb{R}^+\}$$

jelölést.

Az  $(E, V, N^1, \dots, N^m)$  változókat használva értelmezzük a

$$\hat{\mathbf{T}}(E, V, N^1, \dots, N^m) := \mathbf{T}(E/N, V/N, N^1/N, \dots, N^m/N)$$

függvényt, és hasonlóképpen  $\hat{\mathbf{P}}$ -t és  $\hat{\mu}_\alpha$ -t is. Ezek az  $\mathbb{R} * \mathbb{R}^+$  halmazon folytonosan differenciálhatók. Itt is elfogadjuk azt a szokásos kétértelműséget, hogy  $\mathbf{T}$ -t írunk  $\hat{\mathbf{T}}$  helyett stb., azaz két különböző függvényt ugyanaz a betű jelöl. Ekkor könnyen kapjuk, hogy

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



amit az előbbieken elfogadott kétértelműségnek megfelelően úgy kell érteni, hogy a bal oldalon  $(E, V, N^1, \dots, N^m)$ , a jobb oldalon pedig  $(e, v, c^1, \dots, c^m, N)$  a változók.

Továbbá, ha – mint szoktuk – az első  $(m-1)$  koncentrációt vesszük független változónak,

$$\frac{\partial \mathbf{T}}{\partial N^\beta} = \frac{1}{N} \left( -e \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial e} - v \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial v} + \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial c^\beta} - \sum_{\gamma=1}^{m-1} c^\gamma \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial c^\gamma} \right) \quad (\beta = 1, \dots, m-1), \quad (*)$$

$$\frac{\partial \mathbf{T}}{\partial N^m} = \frac{1}{N} \left( -e \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial e} - v \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial v} - \sum_{\gamma=1}^{m-1} c^\gamma \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial c^\gamma} \right),$$

és hasonló formulák érvényesek  $\mathbf{P}$ -re is,  $\boldsymbol{\mu}^\alpha$ -ra is.

Vegyük észre, hogy

$$\sum_{\beta=1}^m c^\beta \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial N^\beta} = \frac{1}{N} \left( -e \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial e} - v \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial v} \right).$$

Az

$$\mathbf{S}(E, V, N^1, \dots, N^m) := N \mathbf{s}(E/N, V/N, N^1/N, \dots, N^m/N)$$

teljes entrópiára könnyen származtathatjuk (a korábbi kétértelmű jelöléssel) a

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

és a

$$\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial N^\beta} = \mathbf{s} - e \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial e} - v \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial v} + \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial c^\beta} - \sum_{\gamma=1}^{m-1} c^\gamma \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial c^\gamma} \quad (\beta = 1, \dots, m-1), \quad (*)$$

$$\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial N^m} = \mathbf{s} - e \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial e} - v \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial v} - \sum_{\gamma=1}^{m-1} c^\gamma \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial c^\gamma},$$

összefüggést, és hasonlókat a

$$\mathbf{F}(E, V, N^1, \dots, N^m) := N \mathbf{f}(E/N, V/N, N^1/N, \dots, N^m/N)$$

teljes szabadenergiára, valamint az ennek mintájára értelemszerűen definiált  $\mathbf{H}$  teljes entalpiára és  $\mathbf{G}$  teljes Gibbs-függvényre is.

## 29.4. Entropikuság a teljes kanonikus változóiban

Entropikus anyag esetén tehát a teljes entrópiára a 23.5. formulái alapján

$$\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial E} = \frac{1}{\mathbf{T}}, \quad \frac{\partial \mathbf{S}}{\partial V} = \frac{\mathbf{P}}{\mathbf{T}}, \quad \frac{\partial \mathbf{S}}{\partial N^\alpha} = -\frac{\boldsymbol{\mu}^\alpha}{\mathbf{T}} \quad (\alpha = 1, \dots, m),$$

azaz

$$d\mathbf{S} = \left( \frac{1}{\mathbf{T}}, \frac{\mathbf{P}}{\mathbf{T}}, -\frac{\boldsymbol{\mu}^1}{\mathbf{T}}, \dots, -\frac{\boldsymbol{\mu}^m}{\mathbf{T}} \right)$$

áll fenn.

Az entrópia második deriváltja hasonló alakú, mint ami 8.4. pontban szerepel, csak az ottani utolsó oszlop (és utolsó sor) helyett itt formailag hasonló  $m$  oszlop (és sor) szerepel:  $\boldsymbol{\mu}$  helyett  $\boldsymbol{\mu}^\alpha$  és  $\frac{\partial}{\partial N}$  helyett  $\frac{\partial}{\partial N^\beta}$  veendő  $\alpha, \beta = 1, \dots, m$  értékekre.

Az előző pont végén tett észrevételünk alapján ugyanúgy, mint egyszerű anyagok esetén, igaz a következő fontos tény.

**Állítás** Az  $\mathbb{R} * \mathbb{R}^+$  minden  $(E, V, N^1, \dots, N^m)$  elemére  $\mathbf{D}^2\mathbf{S}(E, V, N^1, \dots, N^m)$  negatív szemidefinit, a magja egy dimenziós, amelyet  $(E, V, N^1, \dots, N^m)$  feszít ki.

### 29.5. Egy hasznos formalizmus

A 23.6. pontbeliekhez hasonló szimbolikus jelöléseket használva a

$$G := \sum_{\alpha=1}^m N^\alpha \mu^\alpha = E - TS + PV$$

a **Gibbs–féle függvénnyel** (amelyet olykor fajlagos szabadentalpiának is hívnak) összefüggésből a függvények differenciáljával

$$SdT + TdS = dE + VdP + PdV - Nd\mu - \mu dN$$

az entropikuság feltételét szimbolikusan

$$TdS = dE + PdV - \sum_{\alpha=1}^m \mu^\alpha dN^\alpha$$

alakba írjuk, és ebből a 23.6.-hez hasonlóan könnyen felidézhetjük a különféle függvények parciális deriváltjaira vonatkozó összefüggéseket.

A Gibbs–Duhem-relációk szimbolikus formája a  $\mathbf{d}(Pv) = Pdv + v dP$  stb. “differenciálási szabályból” és az entropikuság feltételéből azonnal adódik

$$\sum_{\alpha=1}^m N^\alpha d\mu^\alpha = -SdT + VdP,$$

vagy másként ugyanez:

$$dG = VdP - SdT + \sum_{\alpha=1}^m \mu^\alpha dN^\alpha.$$

### 29.6. Feladatok

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

2. Adjuk meg két ideális gáz ideális keverékéből álló test nyomását, belső energiáját és entrópiáját a  $(V, T, N^1, N^2)$  függvényében; nyomását, hőmérsékletét és entrópiáját az  $(E, V, N^1, N^2)$  függvényében.

## 30. Termodinamikai erők

### 30.1. Az értelmezés problémája

Vegyünk két, ugyanazon anyagokból összetett testet 29.1. (\*) alakban. A köztük ható termodinamikai erőt első gondolatunk szerint a testek hőmérsékletének, nyomásának, továbbá az összetevők kémiai potenciáljának a különbsége alkotja. A nyomáskülönbségek  $D \times D$ -n vannak értelmezve; ha az egyik test állapotát egyszerű betűkkel jelöljük, a másikat  $\bullet$  indexszel ellátva, akkor  $\mathcal{P}(v, T, c) - \mathcal{P}(v_\bullet, T_\bullet, c_\bullet)$  a termodinamikai erő a testek megfelelő állpotaiban.

A testek különböző összetétele esetén viszont a nem közös összetevők kémiai potenciáljának a különbsége – a termodinamikai erő ezen tagja – nincs értelmezve; ez durván azt jelentené, hogy csak az azonos komponensek vándorolhatnak át egyik testből a másikba, holott mindennapos jelenség, hogy például tiszta víz és vizes sóoldat közötti diffúzió során só megy át a tiszta vízbe.

Formulákban is megfogalmazzuk, amit mondtunk. Az  $\alpha$ -ik kémiai potenciálok különbségének az értelmezési tartománya nem az egész  $D \times D$ :  $\mu^\alpha(v, T, c) - \mu^\alpha(v_\bullet, T_\bullet, c_\bullet)$  csak akkor értelmes, ha  $c^\alpha \neq 0$  és  $c_\bullet^\alpha \neq 0$ . Mi több, a szokásos feltételek mellett, amelyeket a 25.2. pontban tárgyaltunk, ennek a kifejezésnek a határértéke például  $c^\alpha \rightarrow 0$  esetben általánosított értelemben  $-\infty$ , ami persze használhatatlan a termodinamikai erő meghatározásához.

### 30.2. A probléma megoldása

Idézzük fel a 12. fejezetben mondottakat; látjuk, hogy a termodinamikai erők sohasem önmagukban jelennek meg, hanem a vezetési mátrixszal, azaz együtt-ható függvényekkel szorozva. Ennek alapján azt várhatjuk – és nem hiába –, hogy az együtt-ható függvényeknek és a kémiai potenciálok különbségének a szorzata rendelkezik a fentiek szerinti megfelelő határértékkel. Közelebbről, ha a két test kölcsönhatásában az  $\alpha$ -adik komponens átvándorlásában a

$$-\vartheta_\alpha(v, T, c, N, v_\bullet, T_\bullet, c_\bullet, N_\bullet)(\mu^\alpha(v, T, c) - \mu^\alpha(v_\bullet, T_\bullet, c_\bullet))$$

tag szerepel, ahol természetesen  $c^\alpha \neq 0$  és  $c_\bullet^\alpha \neq 0$ , akkor létezik

$$\lim_{c^\alpha \rightarrow 0} \vartheta_\alpha(v, T, c, N, v_\bullet, T_\bullet, c_\bullet, N_\bullet)(\mu^\alpha(v, T, c) - \mu^\alpha(v_\bullet, T_\bullet, c_\bullet)),$$

$$\lim_{c_\bullet^\alpha \rightarrow 0} \vartheta_\alpha(v, T, c, N, v_\bullet, T_\bullet, c_\bullet, N_\bullet)(\mu^\alpha(v, T, c) - \mu^\alpha(v_\bullet, T_\bullet, c_\bullet)).$$

A formulák egyöntetűsége érdekében a továbbiakban formálisan mindig úgy vesszük, hogy az  $\{1, \dots, m\}$  halmazzal indexezett anyagok keverékéből álló két test közötti termodinamikai erő szimbolikus jelöléssel

$$(-(T - T_\bullet), P - P_\bullet, -(\mu^\alpha - \mu_\bullet^\alpha \mid \alpha = 1, \dots, m)),$$

amely a

$$\begin{pmatrix} \lambda_Q & \beta_Q & (\vartheta_Q^\alpha \mid \alpha = 1, \dots, m) \\ \lambda_F & \beta_F & (\vartheta_F^\alpha \mid \alpha = 1, \dots, m) \\ \lambda_G & \beta_G & (\vartheta_G^\alpha \mid \alpha = 1, \dots, m) \end{pmatrix}$$

mátrixszal szorozva adja meg a  $Q$  hőátadást, az  $F$  rugódzást és a komponensek  $G^\alpha$  ( $\alpha = 1, \dots, m$ ) átvándorlását. Ha a testek összetétele nem azonos, akkor külön a termodinamikai erőnek (pontosabban abban bizonyos kémiai potenciálok különbségének) és külön az együttható mátrixnak (pontosabban abban bizonyos tagoknak) nincs értelme, csak a szorzatuknak az előbbieket szerinti határértékben.

Természetesen hasonló mondható a

$$\left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_\bullet}, \frac{P}{T} - \frac{P_\bullet}{T_\bullet}, - \left( \frac{\mu^\alpha}{T} - \frac{\mu_\bullet^\alpha}{T_\bullet} \mid \alpha = 1, \dots, m \right) \right)$$

kanonikus termodinamikai erőről.

## 31. Testek rendszere

### 31.1. Pontos meghatározás

Most már meg tudjuk fogalmazni az összetett anyagokból álló testek rendszerének matematikai modelljét. Ha a testek között részecskeáramlás nem lehetséges, akkor lényegében a III. részben tárgyalt rendszerekkel van dolgunk. Ha részecskeáramlás lehetséges a testek között, akkor vehetjük mindig úgy, hogy minden test ugyanazon anyagok keveréke az előzőek szerint (legfeljebb bizonyos testek összetétele nem lehet akármilyen). A meghatározás formai bonyolultságát egyszerűsítjük azzal, hogy csak ideális munkavégzést és energiaszállítást tekintünk; aki otthonossá vált az ilyen ideális folyamatok terén, könnyűszerrel megadhatja az általánosítást a nem ideális esetre. További szokásos egyszerűsítésként az átvándorlás stb. lehetetlenségét mindig azzal fejezzük ki, hogy a megfelelő függvény azonosan nulla (ami túl szigorú kikötés, lásd 10.7.); aki otthonossá vált az így megadott rendszerek leírásában, könnyen áttérhet a lehetetlenség finomabb kifejezésére.

**Definíció** Adott környezet, adott források és adott anyagokból összetett testek alkotta termodinamikai rendszer a következőkből áll:

0.  $m$  pozitív egész szám, és  $(D_\alpha, \mathbf{T}_\alpha, \mathbf{P}_\alpha, \boldsymbol{\mu}_\alpha, R_\alpha)$  ( $\alpha = 1, \dots, m$ ) egyszerű anyagok.

1.  $n$  pozitív egész szám, és az  $(D_\alpha, \mathbf{T}_\alpha, \mathbf{P}_\alpha, \boldsymbol{\mu}_\alpha, R_\alpha)$  ( $\alpha = 1, \dots, m$ ) anyagokból összetett testeknek a  $\{0, 1, \dots, n\}$  halmazzal indexezett rendszere; a 0-ik testet **környezetnek** hívjuk.

Mindegyik testet

$$(D \times \mathbb{R}_0^+, \mathbf{T}, \mathbf{P}, (\boldsymbol{\mu}^\alpha \mid \alpha = 1, \dots, m), R)$$

formában reprezentáljuk a 29.1. szerint, és használjuk a  $\mathbf{c} : D \rightarrow \overline{C}_m$ ,  $(e, v, c) \mapsto c$  jelölést.

2. Minden  $i, k = 1, \dots, n$  esetén a

$$\mathbf{Q}_{ik} : (D * \mathbb{R}_0^+) \times (D * \mathbb{R}_0^+) \rightarrow (J/s),$$

$$\mathbf{F}_{ik} : (D * \mathbb{R}_0^+) \times (D * \mathbb{R}_0^+) \rightarrow (m^3/s),$$

$$\mathbf{G}_{ik}^\alpha : (D * \mathbb{R}_0^+) \times (D * \mathbb{R}_0^+) \rightarrow (1/s), \quad (\alpha = 1, \dots, m)$$

**dinamikai mennyiségek**, amelyek folytonosak és folytonosan differenciálhatók az értelmezési tartományuk belsején.

A

$$\mathbf{G}_{ik} := \sum_{\alpha=1}^m \mathbf{G}_{ik}^{\alpha},$$

valamint az eddigiekhez hasonló

$$Q_{ik} := \mathbf{Q}_{ik}(E_i, V_i, N_i^1, \dots, N_i^m, E_k, V_k, N_k^1, \dots, N_k^m), \quad \text{stb.},$$

$$A_{ik} := Q_{ik} - P_i F_{ik} + \sum_{\alpha=1}^m \mu_i^{\alpha} G_{ik}^{\alpha}$$

és egyéb szokásos jelöléssel a dinamikai mennyiségek minden  $i = 1, \dots, n$ ,  $k = 0, 1, \dots, n$  esetén rendelkeznek

– a kölcsönösségi tulajdonsággal:

$$A_{ik} = -A_{ki}, \quad F_{ik} = -F_{ki}, \quad G_{ik}^{\alpha} = -G_{ki}^{\alpha} \quad (\alpha = 1, \dots, m),$$

– az egyensúlyi tulajdonsággal (itt az áttekinthetőség kedvéért felhasználjuk az egyébként mellőzött  $\iff$  és  $\implies$  logikai jeleket):

1) ha  $\mathbf{G}_{ik}^{\alpha} = 0$  minden  $\alpha = 1, \dots, m$  esetén

(a) és  $\mathbf{F}_{ik} = 0$ ,  $\mathbf{Q}_{ik} \neq 0$ , akkor

- $Q_{ik} = 0 \iff T_i = T_k$ ,

(b) és  $\mathbf{Q}_{ik} = 0$ ,  $\mathbf{F}_{ik} \neq 0$ , akkor

- $F_{ik} = 0 \iff P_i = P_k$ ,

(c) ha  $\mathbf{F}_{ik} \neq 0$ ,  $\mathbf{Q}_{ik} \neq 0$ , akkor

- $F_{ik} = 0 \implies P_i = P_k$ ,

- $Q_{ik} = 0$  és  $P_i = P_k \implies T_i = T_k$ ,

- •  $T_i = T_k$  és  $P_i = P_k \implies Q_{ik} = 0$  és  $F_{ik} = 0$ ;

2) ha valamely  $\alpha$  esetén  $\mathbf{G}_{ik}^{\alpha} \neq 0$  és  $\mathbf{G}_{ik}^{\alpha}$  értékei akármilyen előjelűek lehetnek

(a) és  $\mathbf{F}_{ik} = 0$ ,  $\mathbf{Q}_{ik} = (\mathbf{T}_i \mathbf{s}_i) \mathbf{G}_{ik}$ , akkor

- $G_{ik}^{\alpha} = 0 \iff \mu_i^{\alpha} - \mu_k^{\alpha} = -(T_i - T_k) s_i$ ;

(b) és  $\mathbf{F}_{ik} = 0$ ,  $\mathbf{Q}_{ik} \neq (\mathbf{T}_i \mathbf{s}_i) \mathbf{G}_{ik}$ , akkor

- $G_{ik}^{\alpha} = 0 \implies \mu_i^{\alpha} - \mu_k^{\alpha} = -(T_i - T_k) s_i$ ;

- $\mu_i^{\alpha} - \mu_k^{\alpha} = -(T_i - T_k) s_i$  és  $Q_{ik} = T_i s_i G_{ik}^{\alpha} \implies T_i = T_k$

(amiből következik, hogy ha  $G_{ik}^{\alpha} = 0$  és  $Q_{ik} = 0$ , akkor  $\mu_i^{\alpha} = \mu_k^{\alpha}$  és  $T_i = T_k$ ),

- •  $\mu_i^{\alpha} = \mu_k^{\alpha}$  és  $T_i = T_k \implies G_{ik}^{\alpha} = 0$  és  $Q_{ik} = 0$ ;

(c) és  $\mathbf{F}_{ik} \neq 0$ ,  $\mathbf{Q}_{ik} = (\mathbf{T}_i \mathbf{s}_i) \mathbf{G}_{ik}$ , akkor

- $G_{ik}^{\alpha} = 0 \implies \mu_i^{\alpha} - \mu_k^{\alpha} = -(T_i - T_k) s_i$ ;

- $\mu_i^{\alpha} - \mu_k^{\alpha} = -(T_i - T_k) s_i$  és  $F_{ik} = 0 \implies P_i = P_k$

(amiből következik, hogy ha  $G_{ik}^{\alpha} = 0$  és  $F_{ik} = 0$ , akkor  $\mu_i^{\alpha} - \mu_k^{\alpha} = -(T_i - T_k) s_i$ ;

- •  $\mu_i^{\alpha} - \mu_k^{\alpha} = -(T_i - T_k) s_i$  és  $P_i = P_k \implies G_{ik}^{\alpha} = 0$  és  $F_{ik} = 0$ ;

(d) és  $\mathbf{F}_{ik} \neq 0$ ,  $\mathbf{Q}_{ik} \neq (\mathbf{T}_i \mathbf{s}_i) \mathbf{G}_{ik}$ , akkor

- $G_{ik}^{\alpha} = 0 \implies \mu_i^{\alpha} - \mu_k^{\alpha} = -(T_i - T_k) s_i$ ;

- $\mu_i^{\alpha} - \mu_k^{\alpha} = -(T_i - T_k) s_i$  és  $F_{ik} = 0 \implies P_i = P_k$ ,

- $\mu_i^{\alpha} - \mu_k^{\alpha} = -(T_i - T_k) s_i$ ,  $P_i = P_k$ , és  $Q_{ik} = T_i s_i G_{ik}^{\alpha} \implies T_i = T_k$

(amiből következik, hogy ha  $G_{ik}^{\alpha} = 0$ ,  $F_{ik} = 0$  és  $Q_{ik} = 0$ , akkor  $\mu_i^{\alpha} = \mu_k^{\alpha}$ ,  $P_i = P_k$  és  $T_i = T_k$ ),

- • •  $\mu_i^{\alpha} = \mu_k^{\alpha}$ ,  $P_i = P_k$  és  $T_i = T_k \implies G_{ik}^{\alpha} = 0$ ,  $F_{ik} = 0$  és  $Q_{ik} = 0$ ;

3) ha valamely  $\alpha$ -ra  $\mathbf{G}_{ik}^\alpha \neq 0$  és  $\mathbf{G}_{ik}^\alpha \geq 0$  (és az egyenlőtlenségek értelem-szerű megfordításával, ha  $\mathbf{G}_{ik}^\alpha \leq 0$ ), akkor az előző (a), (b) (c) és (d) összefüggések érvényesek úgy, hogy  $\mu_i^\alpha - \mu_k^\alpha = -(T_i - T_k)s_i$  helyett mindenütt  $\mu_i^\alpha - \mu_k^\alpha \geq -(T_i - T_k)s_i$ , és  $\mu_i^\alpha = \mu_k^\alpha$  helyett mindenütt  $\mu_i^\alpha \geq \mu_k^\alpha$  szerepel;  
 - a **disszipációs tulajdonsággal**:

$$-\frac{Q_{ik}}{T_i}(T_i - T_k) + F_{ik}(P_i - P_k) - \sum_{\alpha=1}^m G_{ik}^\alpha (\mu_i^\alpha - \mu_k^\alpha) \geq 0,$$

ahol egyenlőség akkor és csak akkor áll, ha  $Q_{ik} = 0$ ,  $F_{ik} = 0$  és  $G_{ik}^\alpha = 0$  ( $\alpha = 1, \dots, m$ ); ez az egyenlőtlenség átírható az

$$A_{ik} \left( \frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_k} \right) + F_{ik} \left( \frac{P_i}{T_i} - \frac{P_k}{T_k} \right) - \sum_{\alpha=1}^m G_{ik}^\alpha \left( \frac{\mu_i^\alpha}{T_i} - \frac{\mu_k^\alpha}{T_k} \right) \geq 0$$

alakba.

3. A környezet egy  $t \mapsto (E_a(t), V_a(t), N_a^1(t), \dots, N_a^m(t))$  folyamata, amely időintervallumon értelmezett folytonos függvény.

4. Minden  $i = 1, \dots, n$  és  $\alpha = 1, \dots, m$  esetén a **források**, amelyek adott  $t \mapsto Q_{i,s}(t)$  és  $t \mapsto G_{i,s}^\alpha(t)$  folytonos folytonos függvények.

5. Az

$$\dot{E}_i = Q_i - P_i F_i + \sum_{\alpha=1}^m \mu_i^\alpha G_i^\alpha \quad \dot{V}_i = F_i, \quad \dot{N}_i^\alpha = G_i^\alpha \quad (\alpha = 1, \dots, m)$$

$$(i = 1, \dots, n)$$

dinamikai egyenlet, ahol

$$Q_i = Q_{i,s} + Q_{ia} + \sum_{k=1}^n Q_{ik}, \quad F_i = F_{ia} + \sum_{k=1}^n F_{ik}, \quad G_i^\alpha = G_{i,s}^\alpha + G_{ia}^\alpha + \sum_{k=1}^n G_{ik}^\alpha.$$

Az összetett anyagú testek rendszerének leírása formailag ugyanolyan, mint az egyszerű testek rendszeréé; az a különbség csak, hogy itt minden egyes összetevő átvándorlását figyelembe kell venni.

A 15.2. pontban tett megjegyzések értelem-szerűen érvényben maradnak.

### 31.2. Korlátozások

A következőkben olyan rendszerekre szorítkozunk, amelyekben

- a források nullák,
- a testek entropikusak,

és a folyamatok minden testre vonatkozóan

- egyetlen fázisban futnak,
- a reguláris tartományba esnek, vagyis ha az  $i$ -edik test reguláris tartományát  $R_i$  jelöli, akkor az

$$X_R := \prod_{i=1}^n (R_i * \mathbb{R}^+)$$

halmazba,

- olyanok, hogy azok a komponensek, amelyek átvándorlása lehetséges, nem nulla részecskeszámmal rendelkeznek (azaz a koncentráció megfelelő tagja nem

nulla); más szóval, ha  $\mathbf{G}_{ik}^\alpha \neq 0$ , akkor  $N_i^\alpha \neq 0$  és  $N_k^\alpha \neq 0$  (ez maga után vonja, hogy termodinamikai erő és a vezetési mátrix önmagában is értelmes, nemcsak a szorzatuk),

### 31.3. Összefoglaló formulák

A testek rendszerének állapotai 29.2. szerint az

$$X := \left( (J) \times (m^3) \times \mathbb{R}^m \right)^n$$

halmazban (vektortérben) vannak, amelynek elemeit röviden így jelöljük:

$$x := \left( x_i := (E_i, V_i, N_i^1, \dots, N_i^m) \mid i = 1, \dots, n \right).$$

Most is a  $T$  hőmérséklet helyett  $kT$ -t tekintjük; ekkor a testek kanonikus intenzív mennyiségeinek Descartes-szorzata

$$\mathbf{y} := \prod_{i=1}^n \mathbf{y}_i := \prod_{i=1}^n \left( \frac{1}{k\mathbf{T}}, \frac{\mathbf{P}}{k\mathbf{T}}, -\frac{\boldsymbol{\mu}^1}{k\mathbf{T}}, \dots, -\frac{\boldsymbol{\mu}^m}{k\mathbf{T}} \right) : X \rightarrow X^*$$

függvény.

Teljesen hasonlóan, mint a 16. fejezetben, dinamikai egyenletet

$$(x : I \rightarrow X_{RS})? \quad \dot{x} = \mathbf{R}(x, x_a)$$

alakba írhatjuk.

A 31.2. pontbeli megállapodásunkkal elkerültük azokat – az egyébként nem jelentős – problémákat, amelyek a termodinamikai erőkkel kapcsolatban fellépnének. Ezért most is az egyszerű testeknél megismerttel formailag azonos módon tárgyalhatjuk az olyan eseteket, amikor a dinamikai mennyiségek a termodinamikai erők pszeudolináris függvényei. A 16. fejezet mintájára értelmezett  $\mathbf{F}$  névleges termodinamikai erővel és  $\mathbf{B}$  névleges vezetési mátrixszal most is

$$\mathbf{R}(x, x_a) = \mathbf{B}(x, x_a)\mathbf{F}(x, x_a).$$

A kényszereket, azok holonom vagy anholonom voltát, az effektív termodinamikai erőt ugyanúgy fogalmazzuk meg, mint a 16. fejezetben, és azt is ugyanúgy értelmezzük, hogy a névleges vezetési mátrix illeszkedik a kényszerhez, és megismételhetjük, amit a névleges és az effektív vezetési mátrix kapcsolatáról mondtunk.

### 31.4. Entropikus testek

A környezet entrópiája a szokásos jelölésekkel

$$S_0 = \frac{E_0 + P_0 V_0 - \sum_{\alpha=1}^m \mu_0^\alpha N_0^\alpha}{T_0}.$$

A testek és a környezet együtt “zárt” rendszert alkotnak, azaz összenergiájuk, összterfogatuk és össz-részecskeszámuk állandó, vagyis

$$\sum_{i=0}^n E_i = \text{const}, \quad \sum_{i=0}^n V_i = \text{const}, \quad \sum_{i=0}^n N_i^\alpha = \text{const} \quad (\alpha = 1, \dots, m).$$

Ezért, ha a környezet állandó, a testek és a környezet összentrópiája, egy additív állandótól eltekintve az

$$\mathbf{L}(E_1, V_1, N_1^1, \dots, N_1^m, \dots, E_n, V_n, N_n^1, \dots, N_n^m) := \sum_{i=1}^n \left( \mathbf{S}_i(E_i, V_i, N_i^1, \dots, N_i^m) - \frac{E_i + P_a V_i - \sum_{\alpha=1}^m \mu_a^\alpha N_i^\alpha}{T_a} \right)$$

formulával meghatározott függvény, amely kétszer folytonosan differenciálható  $X_R$ -en, és entropikus testek esetén  $\mathbf{DL}$  a névleges termodinamikai erő, továbbá  $\mathbf{D}^2\mathbf{L}(x)$  negatív szemidefinit minden  $x \in H$  esetén, és magját az

$$(x_1, 0, 0, \dots, 0), \quad (0, x_2, 0, \dots, 0), \quad \dots \quad (0, 0, 0, \dots, x_N)$$

vektorok feszítik ki (lásd 16.6.).

A mondottak alapján érvényben marad a 16.6. állítás, az azt követő megjegyzés, valamint a 16.8. állítás, végül a 16.9. pontban mondott szélsőérték-tulajdonság is.

## 32. Egy test adott környezetben

### 32.1. A leírás kerete

A  $(D_\alpha, \mathbf{T}_\alpha, \mathbf{P}_\alpha, \boldsymbol{\mu}_\alpha, R_\alpha)$  ( $\alpha = 1, \dots, m$ ) anyagokból álló test folyamatait vizsgáljuk ugyanilyen anyagokból összetett állandó környezetben. A környezet állapotát az állandó  $T_a$  hőmérsékletével,  $P_a$  nyomásával és  $c_a \in \overline{C}_m$  koncentrációjával jellemezzük. A korábban bevezetett jelöléseket használjuk, továbbá  $\mu^\alpha$  az  $\alpha$ -ik összetevő kémiai potenciálja a hőmérséklet, a nyomás és a koncentrációk függvényében a  $(T_a, P_a, c_a)$  környezetében, és

$$\mu_a^\alpha := \mu^\alpha(T_a, P_a, c_a) \quad (\alpha = 1, \dots, m).$$

Ha az átvándorlásokra nincs semmi megszorítás, akkor az ilyen rendszereket pontosan ugyanúgy tárgyalhatjuk, mint az egyszerű testekét a 19. fejezetben; ízelítőül bemutatjuk a kényszermentes esetet. Másféle helyzettel állhatunk viszont szemközt, ha bizonyos összetevő anyagok átvándorlása meg van gátolva; erre is mutatunk egy példát.

### 32.2. Kényszermentes rendszer

Ha semmi kényszer sincs a test és a környezet között, akkor a 31.2. pontbeli megállapodásunk értelmében csak olyan folyamatokat tekintünk, amelyekben a test és a környezet összetétele azonos; az általánosság megszorítása nélkül feltehetjük, hogy az összes szóba jövő komponens jelen van, azaz  $c_a \in C_m$ .

A dinamikai egyenlet a szokásos jelölésekkel

$$\begin{aligned} \dot{E} &= Q - PF + \sum_{\alpha=1}^m \mu^\alpha G^\alpha, & \dot{V} &= F, \\ \dot{N}^\alpha &= G^\alpha & (\alpha &= 1, \dots, m). \end{aligned}$$



Mint ahogy megállapodásunk szerint a test adott fázisában futó folyamatokat vizsgálunk csak, az egyensúlyi fajlagos mennyiségeket – ha léteznek – a

$$\begin{aligned} \mathbf{T}(e_o, v_o, c_o) &= T_a, & \mathbf{P}(e_o, v_o, c_o) &= P_a, \\ \boldsymbol{\mu}^\alpha(e_o, v_o, c_o) &= \mu_a^\alpha & (\alpha = 1, \dots, m) \end{aligned}$$

egyenlőségek egyértelműen meghatározzák. A test részecskeszámára semmi kikötés nincs.

**1. Állítás** *Ha létezik nem nulla részecskeszámú egyensúly, azok összessége*

$$\{N(e_o, v_o, c_o) \mid N \in \mathbb{R}^+\}.$$

*Ha a test és a környezet fázisa ugyanaz, akkor létezik egyensúly, és  $c_o = c_a$ .*

A 19.2.2. állításhoz hasonlóan bizonyíthatjuk be:

**2. Állítás** *Ha a test entropikus és a névleges vezetési mátrix egyensúlyi értéke szimmetrikus és pozitív definit, akkor az egyensúlyok összessége szigorúan aszimptotikusan stabil.*

### 32.3. Szelektív átvándorlás, rögzített térfogat

A testet a környezettől merev, hővezető fal választja el, amely csak bizonyos összetevő anyagokat enged át. Az egyszerűség kedvéért csak két komponensű testet és egy komponensű környezetet tekintünk; legyen a komponensek indexhalmaza (nevei)  $\mathcal{A} = \{v, z\}$  (“víz” és “só(z)”), és tegyük fel, hogy a környezet tiszta “víz”, azaz  $c_a = (1, 0)$ . A test és a környezet között tehát a sórészecskék nem vándorolhatnak.

A dinamikai egyenlet a szokásos jelölésekkel

$$\dot{E} = Q + \mu^v G^v, \quad \dot{V} = 0, \quad \dot{N}^v = G^v, \quad \dot{N}^z = 0.$$

A test térfogata és a sórészecskeszám állandó; jelöljük ezeket  $V_o$ -lal illetve  $N_o^z$ -val. Tehát

$$U(V_o, N_o^z) := \{(E, V_o, N^v, N_o^z) \mid E \in (J)^+, N^v \in \mathbb{R}^+\}$$

a dinamikai egyenlet invariáns részsokasága.

Ha létezik nem nulla “víz”-részecskeszámú egyensúly, akkor az egyensúlyi  $E_o$  belső energiát és  $N_o^v$  vízrészecskeszámot a

$$\mathbf{T}(E_o, V_o, N_o^v, N_o^z) = T_a, \quad \boldsymbol{\mu}^v(E_o, V_o, N_o^v, N_o^z) = \mu_v(T_a, P_a)$$

egyenlőségek határozzák meg.

**Állítás** *Ha a test entropikus, akkor az  $(E_o, V_o, N_o^v, N_o^z)$  egyensúly (ha létezik) aszimptotikusan stabil az  $U(V_o, N_o^z)$  feltétel mellett.*

**Bizonyítás** A 16.6. állítás feltételei teljesülnek. Közvetlenül is azonnal beláthatjuk, hogy az

$$\dot{E} = Q + \mu^v G^v, \quad \dot{N}^v = G^v$$

redukált dinamikai egyenlet  $(E_o, N_o^v)$  egyensúlyának aszimptotikus stabilitását az

$$(E, N^v) \mapsto \mathbf{S}(E, V_o, N^v, N_o^z) - \frac{E - \mu_a^v N^v}{T_a}$$

Ljapunov-függvény biztosítja.

### 32.4. Szelektív átvándorlás

#### 32.4.1. Az egyensúly stabilitása

A testet a környezettől olyan fal választja el, amely csak bizonyos összetevő anyagokat enged át. Mint az előbb, csak két komponensű testet és egy komponensű környezetet tekintünk, azaz legyen  $\mathcal{F} = \{v, z\}$ ,  $\mathcal{F}_0 = \{v\}$  (a test “víz” és “só(z)” elegye, a környezet tiszta “víz”). A test és a környezet között tehát a sórészecskék nem vándorolhatnak.

A dinamikai egyenlet a szokásos jelölésekkel

$$\dot{E} = Q - PF + \mu^v G^v, \quad \dot{V} = F, \quad \dot{N}^v = G^v \quad \dot{N}^z = 0.$$

A testbeli “só”-részecskeszám állandó; jelöljük ezt  $N_o^z$ -val. Tehát

$$U(N_o^z) := \{(E, V, N^v, N_o^z) \mid E \in (J)^+, V \in (m^3)^+, N^v \in \mathbb{R}^+\}$$

a dinamikai egyenlet invariáns részsokasága.

Ha létezik nem nulla “víz”-részecskeszámú egyensúly, akkor az egyensúlyi  $E_o$  belső energiát,  $V_o$  térfogatot és  $N_o^v$  vízrészecskeszámot a

$$\begin{aligned} \mathbf{T}(E_o, V_o, N_o^v, N_o^z) &= T_a, & \mathbf{P}(E_o, V_o, N_o^v, N_o^z) &= P_a, \\ \mu^v(T_a, P_a, N_o^v, N_o^z) &= \mu_v(T_a, P_a) \end{aligned}$$

egyenlőségek határozzák meg. Teljesen hasonlóan, mint az előző pontban, bebizonyíthatjuk, hogy entropikus test esetén az egyensúly (ha létezik) aszimptotikusan stabil.

#### 32.4.2. Az egyensúly létezésének feltétele

Fordítsuk a figyelmünket arra, létezik-e a szóban forgó egyensúly. A fajlagos adatokra áttérve a fenti utolsó egyenlőség így hangzik:

$$\mu^v(T_a, P_a, c^v, c^z) = \mu_v(T_a, P_a).$$

Ezek szerint, ha az elegy (1) típusú félideális (lásd 25.2.), akkor

$$\mu_v(T_a, P_a) + kT \log c^v = \mu_v(T_a, P_a),$$

amiből  $c^v = 1$ , azaz  $c^z = 0$ , ami lehetetlen. Félideális elegyre nincs egyensúly: a víz a környezetből szüntelenül áramlik a testbe, amelynek a térfogata minden határon túl növekszik.

Nem félideális elegyre létezhet egyensúly, amelyben a “víz” koncentrációját a 25.2. szerint a  $c^v J^v(T_a, P_a, c^v) = 1$  egyenlőség határozza meg.

### 32.5. Feladatok

1. Tárgyaljuk adott környezetben levő test izoterm illetve izobár folyamatait a 19.4. és 19.5. mintájára, ha a környezet és a test összetétele ugyanaz (vagyis a részecskék vándorlását semmi sem akadályozza).

2. Miként módosul az izobár illetve izoterm folyamatok tárgyalása, ha a test tiszta “víz” a környezet “víz-só” elegy (vagyis a sórészecskék nem léphetnek át a környezetből a testbe).

3. Vessük egybe a 32.3. pontbeli eredményünket az ozmózisról mondottakkal.

4. Lehet-e félideális elegy egyensúlya szelektív átvándorlás esetén, ha a test térfogata rögzített?

### 33. Két test adott környezetben

#### 33.1. A leírás általános kerete

A  $(D_\alpha, \mathbf{T}_\alpha, \mathbf{P}_\alpha, \boldsymbol{\mu}_\alpha, R_\alpha)$  ( $\alpha = 1, \dots, m$ ) anyagok elegyéből álló, egymással kölcsönható, a környezettől anyagilag elszigetelt két test folyamatait vizsgáljuk (tehát a testeket együttesen átjárhatatlan fal veszi körül).

Ha az átvándorlásokra nincs semmi megszorítás, akkor az ilyen rendszereket pontosan ugyanúgy tárgyalhatjuk, mint az egyszerű testekét a 19. fejezetben; ízelítőül bemutatjuk azt az esetet, amikor a testek közötti kölcsönhatást semmi sem akadályozza, viszont a két test teljesen (mechanikailag és termikusan is) el van szigetelve a környezettől. Mint az előbb, most is másféle helyzettel állhatunk viszont szemközt, ha bizonyos összetevő anyagok átvándorlása meg van gátolva; erre is mutatunk két példát.

#### 33.2. Rögzített összenergia és össztérfogat

##### 33.2.1. A dinamikai egyenlet

A két test teljesen el van szigetelve a környezettől, de a testek között semmi kényszer sincs, ezért a 31.2. pontbeli megállapodásunk értelmében a két test összetétele azonos; az általánosság megszorítása nélkül feltehetjük, hogy  $\mathcal{F}_1 = \mathcal{F}_2 = \{1, \dots, m\}$ .

A dinamikai egyenlet a szokásos jelölésekkel

$$\dot{E}_1 = Q_1 - P_1 F_1 + \sum_{\alpha=1}^m \mu^\alpha G_1^\alpha, \quad \dot{V}_1 = F_1,$$

$$\dot{N}_1^\alpha = G_1^\alpha \quad (\alpha = 1, \dots, m),$$

$$\dot{E}_2 = Q_2 - P_2 F_2 + \sum_{\alpha=1}^m \mu^\alpha G_2^\alpha, \quad \dot{V}_2 = F_2,$$

$$\dot{N}_2^\alpha = G_2^\alpha \quad (\alpha = 1, \dots, m).$$

A környezettől való elszigeteltséget

$$\dot{E}_1 + \dot{E}_2 = 0, \quad \dot{V}_1 + \dot{V}_2 = 0, \quad \dot{N}_1^\alpha + \dot{N}_2^\alpha = 0 \quad (\alpha = 1, \dots, m)$$

fejezik ki. Ennek megfelelően, minden  $E_s \in (J)^+$ ,  $V_s \in (m^3)^+$ ,  $N_s^\alpha \in \mathbb{R}^+$  ( $\alpha = 1, \dots, m$ ) esetén

$$U(E_s, V_s, N_s^1, \dots, N_s^m) := \{(E_1, V_1, N_1^1, \dots, N_1^m), (E_2, V_2, N_2^1, \dots, N_2^m) \mid E_1 + E_2 = E_s, V_1 + V_2 = V_s, N_1^\alpha + N_2^\alpha = N_s^\alpha (\alpha = 1, \dots, m)\}$$

a dinamikai egyenlet invariáns részsokasága.

Az egyensúlyi fajlagos éretékekre és koncentrációkra

$$\mathbf{T}(e_{1o}, v_{1o}, c_{1o}) = \mathbf{T}(e_{2o}, v_{2o}, c_{2o}), \quad \mathbf{P}(e_{1o}, v_{1o}, c_{1o}) = \mathbf{P}(e_{2o}, v_{2o}, c_{2o}),$$

$$\boldsymbol{\mu}^\alpha(e_{1o}, v_{1o}, c_{1o}) = \boldsymbol{\mu}^\alpha(e_{2o}, v_{2o}, c_{2o}) \quad (\alpha = 1, \dots, m)$$

áll fenn.

**33.2.2. Azonos fázisok**

Ha a két test azonos fázisban van, akkor – az előbbi egyenlőségsorozatban szereplő függvényegyüttes injektivitása miatt –

$$e_{1o} = e_{2o} =: e_o = \frac{E_s}{N_s}, \quad v_{1o} = v_{2o} =: v_o = \frac{V_s}{N_s},$$

$$c_{1o} = c_{2o} =: c_o = \frac{(N_s^1, \dots, N_s^m)}{N_s},$$

ahol

$$N_s := \sum_{\alpha=1}^m N_s^\alpha.$$

Az egyes testek összrészecskeszámára – az  $N_1 := \sum_{\alpha=1}^m N_1^\alpha$  mennyiségre – semmi megszorítás sincs, ezért  $U(E_s, V_s, N_s^1, \dots, N_s^m)$ -ben a nem nulla részecskeszámú egyensúlyok halmaza

$$\{(N_1 e_o, N_1 v_o, N_1 c_o, (N_s - N_1) e_o, (N_s - N_1) v_o, (N_s - N_1) c_o) \mid 0 < N_1 < N_s\}.$$

Ennek szigorú aszimptotikus stabilitásáról ugyanolyan állítás fogalmazható meg, mint 20.6. pontban.

**33.2.3. Különböző fázisok**

Ha a két test különböző fázisban van, akkor a 33.2.1. végén szereplő egyenlőségsorozat mellett még az egyensúlyi részecskeszámokra

$$N_{1o} := \sum_{\alpha=1}^m N_{1o}^\alpha, \quad N_{2o} := \sum_{\alpha=1}^m N_{2o}^\alpha$$

jelöléssel

$$N_{1o} e_{1o} + N_{2o} e_{2o} = E_s, \quad N_{1o} v_{1o} + N_{2o} v_{2o} = V_s,$$

$$N_{1o}^\alpha + N_{2o}^\alpha = N_s^\alpha \quad (\alpha = 1, \dots, m)$$

kell, hogy teljesüljön.

Ugyanúgy, mint 22.2. pontban, itt is bebizonyíthatjuk, hogy ha a testek entropikusak, akkor az egyensúly aszimptotikusan stabil (tehát lokálisan egyértelmű is) az  $U(E_s, V_s, N_s^1, \dots, N_s^m)$  feltétel mellett.

**33.3. Szelektív átvándorlás, rögzített összenergia és egyedi térfogatok**

A környezettől teljesen elszigetelt két testet egymástól merev, hővezető fal választja el, amely csak bizonyos összetevő anyagokat enged át. Az egyik test legyen két komponensű, a másik egy komponensű:  $\mathcal{F}_1 = \{v, z\}$ ,  $\mathcal{F}_2 = \{v\}$  (az egyik test “víz” és “só” elegye, a másik tiszta “víz”). A két test között tehát a sórészecskék nem vándorolhatnak.

A dinamikai egyenlet a szokásos jelölésekkel

$$\dot{E}_1 = Q_1 + \mu_1^v G_1^v, \quad \dot{V}_1 = 0, \quad \dot{N}_1^v = G_1^v, \quad \dot{N}_1^z = 0,$$

$$\dot{E}_2 = Q_2 + \mu_2^y G_2^y, \quad \dot{V}_2 = 0, \quad \dot{N}_2^y = G_2^y, \quad \dot{N}_2^z = 0.$$

Érdemes megjegyezni, hogy a második testben a “víz” kémiai potenciálja a tiszta anyag kémiai potenciálja, azaz a szokásos jelölésünkkel  $\mu_2^y = \mu_v$ . A két test adott  $V_{1o}$  és  $V_{2o}$  térfogata, az első testben levő sórészecskék  $N_{1o}^z$  száma, a második testben levő sórészecskék 0 száma, a testek  $E_s$  összenergiája és a testekben levő “víz”  $N_s^y$  összrészecskeszáma a jól ismert módon a dinamikai egyenlet  $U(V_{1o}, V_{2o}, N_{1o}^z, 0, E_s, N_s^y)$  invariáns részsokaságát határozza meg, amelyet az  $E_1$  és  $N_1^y$  változókkal paraméterezhetünk; a redukált dinamikai egyenlet

$$\dot{E}_1 = Q_1 + \mu_1^y G_1^y, \quad \dot{N}_1^y = G_1^y.$$

Az egyensúlyi  $E_{1o}$  belső energiát és  $N_{1o}^y$  vízrészecskeszámot a

$$\mathbf{T}_1(E_{1o}, V_{1o}, N_{1o}^y, N_{1o}^z) = \mathbf{T}_2(E_s - E_{1o}, V_{2o}, N_s^y - N_{1o}^y, 0),$$

$$\mu_1^y(E_{1o}, V_{1o}, N_{1o}^y, N_{1o}^z) = \mu_v(E_s - E_{1o}, V_{2o}, N_s^y - N_{1o}^y, 0)$$

egyenlőségek határozzák meg.

**Állítás** Az  $(E_{1o}, V_{1o}, N_{1o}^y, N_{1o}^z, E_s - E_{1o}, V_{2o}, N_s^y - N_{1o}^y, 0)$  egyensúly (ha létezik) aszimptotikusan stabil az  $U(V_{1o}, V_{2o}, N_{1o}^z, 0, E_s, N_s^y)$  feltétel mellett.

**Bizonyítás** A 16.8. állítás feltételei teljesülnek. Közvetlenül is azonnal beláthatjuk, hogy a redukált dinamikai egyenlet egyensúlyának aszimptotikus stabilitását az

$$(E_1, N_1^y) \mapsto \mathbf{S}_1(E_1, V_{1o}, N_1^y, N_{1o}^z) + \mathbf{S}_2(E_s - E_1, V_{2o}, N_s^y - N_1^y, 0)$$

Ljapunov-függvény biztosítja.

### 33.4. Szelektív átvándorlás

#### 33.4.1. A dinamikai egyenlet

A testeket olyan fal választja el egymástól, amely csak bizonyos anyagokat enged át. A testek egymással és a környezettel mind mechanikailag mind termikusan kapcsolatban állnak.

Az “elválasztó fal” természetesen lehet képletes is. Az előbbieken vizet és vizes sóoldatot tekintettünk a fal két oldalán. Ha viszont sóra és vizes sóoldatra gondolunk (egy sódarab oldódik vízben), akkor minden fal nélkül megvalósul a szelektív átvándorlás: a só átmegy a vizes oldatba, de a víz nem megy át a sódarabra. Most éppen ilyen oldódási folyamatot vizsgálunk.

A dinamikai egyenlet a szokásos jelölésekkel

$$\dot{E}_1 = Q_1 - P_1 F_1 + \mu_1^z G_1^z, \quad \dot{V}_1 = F_1, \quad \dot{N}_1^z = G_1^z, \quad \dot{N}_1^y = 0,$$

$$\dot{E}_2 = Q_2 - P_2 F_2 + \mu_2^z G_2^z, \quad \dot{V}_2 = F_2, \quad \dot{N}_2^z = G_2^z, \quad \dot{N}_2^y = 0.$$

Az első testben a “só” kémiai potenciálja a tiszta anyag kémiai potenciálja, azaz a szokásos jelölésünkkel  $\mu_1^z = \mu_z$ . A második testben levő vízrészecskék  $N_{1o}^y$  száma, az első testben levő vízrészecskék 0 száma, és a testekben levő “só”  $N_s^z$

összrészecskeszáma a jól ismert módon a dinamikai egyenlet  $U(N_{10}^v, 0, N_s^z)$  invariáns részszakaságát határozza meg, amelyet az  $(E_1, V_1, N_1^z, E_2, V_2)$  változókkal paraméterezhetünk; a redukált dinamikai egyenlet

$$\begin{aligned}\dot{E}_1 &= Q_1 - P_1 F_1 + \mu_z G_1^z, & \dot{N}_1^z &= G_1^z, \\ \dot{E}_2 &= Q_2 - P_2 F_2 - \mu_2^z G_1^z.\end{aligned}$$

Az egyensúlyi értékeket a

$$\begin{aligned}\mathbf{T}_1(E_{10}, V_{10}, N_{10}^z, 0) &= T_a, & \mathbf{P}_1(E_{10}, V_{10}, N_{10}^z, 0) &= P_a, \\ \mathbf{T}_2(E_{20}, V_{20}, N_s^z - N_{10}^z, N_{10}^v) &= T_a, & \mathbf{P}_2(E_{20}, V_{20}, N_s^z - N_{10}^z, N_{10}^v) &= P_a, \\ \mu_z(T_a, P_a) &= \mu_2^z(T_a, P_a, N_s^z - N_{10}^z, N_{10}^v)\end{aligned}$$

egyenlőségek határozzák meg.

Kérjük az olvasót, bizonyítsa be az egyensúly aszimptotikus stabilitását az előző pont mintájára.

### 33.4.2. Az egyensúly létezésének feltétele

Most inkább arra fordítjuk a figyelmünket, létezik-e a szóban forgó egyensúly. A fajlagos adatokra áttérve a fenti utolsó egyenlőség így hangzik:

$$\mu_z(T_a, P_a) = \mu_2^z(T_a, P_a, c^z, c^v).$$

Ugyanúgy, mint 32.4.2. pontban, megállapíthatjuk, hogy félideális elegyre nincs nem nulla részecskeszámú egyensúly: a só az első testből szüntelenül áramlik a másikba, mígnem az anyaga teljesen el nem fogy.

Nem félideális elegyekre viszont létezhet nem nulla részecskeszámú egyensúly. Az a tapasztalati tény, hogy adott hőmérsékleten és nyomáson kevés vízbe tett nagy sódarab nem oldódik fel egészen, hanem a só és az úgynevezett telített oldat egyensúlyban van egymással, azt mutatják, hogy a víz-só oldat nem félideális elegy. Általában csak akkor tekinthetünk egy elegyet jó közelítéssel félideálisnak, ha a koncentrációk közel vannak az 1-hez illetve a 0-hoz.

## 33.5. Túltelített oldatok

Tekintsük az előző pontbeli rendszert: só oldódását vízben adott  $T$  hőmérsékleten és  $P$  nyomáson. Válasszuk független koncentrációnak a sókoncentrációt, és jelöljük egyszerűen  $c_t$ -vel. A sóoldat  $c_t$  **telítettségi koncentrációját**

$$\mu_z(T, P) = \mu^z(T, P, c_t),$$

vagy a 25.2. szerint

$$c_t J^z(T, P, c_t) = 1$$

egyenlőség határozza meg. Ebből – jó esetben – a telítettségi koncentrációt meghatározhatjuk a hőmérséklet és a nyomás függvényében.

Ha a só koncentrációja az oldatban kisebb a telítettséginél, akkor a só oldódik, ha nagyobb, akkor kicsapódik. Jól ismert jelenség, hogy például adott nyomás mellett a hőmérséklet növelésével a só telítettségi koncentrációja nő. Ha tehát egy telített oldatot állandó nyomás mellett hűtünk, akkor só csapódik ki

belőle. Ugyanez történik harmatképződéskor: a levegő lehűl, hőmérséklete eléri azt a pontot (a harmatpontot), melynél a levegőben oldott vízgőz koncentrációja telítettségi lesz; további hűlés mellett a víz kicsapódik.

Ugyanakkor az is mindennapos jelenség, hogy egyes oldatokat óvatosan le lehet hűteni a harmatpont alá anélkül, hogy megindulna a kicsapódás. Túltelítettnek nevezzük azokat az oldatokat (elegyeket), amelyek koncentrációja adott hőmérsékleten és nyomáson nagyobb, mint a megfelelő telítettségi koncentráció. Ha valami zavar – például rázkódás – éri a túltelített oldatot, azonnal “drámai erővel” megindul a kicsapódás.

Ezeket a jelenségeket úgy tudjuk tárgyalni az ismertetett kereteken belül, hogy, az eddigiektől eltérően, nem hagyjuk figyelmen kívül a nulla részecskeszámú egyensúlyokat. A túltelített oldatok instabilitására vonatkozóan teljesen hasonló kijelentéseket tehetünk, mint a túlhevített illetve túlhűtött folyadékok esetében.

### 33.6. Feladatok

1. Tárgyaljuk adott környezetben levő két test folyamatait a 19. fejezetben megismert kényszereknek megfelelően, ha a környezet és a testek összetétele ugyanaz (vagyis a részecskék vándorlását semmi sem akadályozza).

2. Tárgyaljuk a környezettől elszigetelt testek közötti szelektív átvándorlást, ha a testek térfogata nincs rögzítve.

3. Tegyük fel, hogy 33.3. pontban a “víz” állandó  $\lambda k$  fajhőjű ideális gáz, és a “víz-só” elegy is ideális, és adjuk meg expliciten az egyensúlyt.

4. Vessük egybe a 33.3. eredményét az ozmózisról mondottakkal.

5. Az implicitfüggvény-tétel alkalmazásával adjunk feltételt arra, hogy a telítettségi koncentrációt ki lehessen fejezni a hőmérséklet és a nyomás függvényében, és írjunk fel formulát arra, hogy adott nyomáson a telítettségi koncentráció a hőmérséklet (szigorúan) monoton növekvő függvénye.





## VII. KÉMIAI REAKCIÓK

### 34. A kémiai reakciók jellemzői

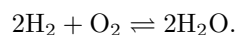
#### 34.1. Bevezető gondolatok

Az összetett anyagú testek eddig vizsgált folyamatai közül – hallgatólagosan – kizártuk a kémiai reakciókat azért, hogy a különböző összetevők részecskeszámait független változóknak tekintettük. A testek részecskeszámai diffúzió vagy fázisátalakulás folytán úgy változtak, hogy a részecskék átvándoroltak egyik testből a másikba. Kémiai reakció során – ha kizárjuk a diffúziót és a fázisátalakulást – egy test részecskéinek a száma nem átvándorlás útján változik, és a részecskeszámok változása egymástól nem független.

Vizsgálatainkban tehát egy test fog szerepelni, amely a környezettel csupán mechanikai és termikus kapcsolatban állhat, azaz a test és a környezet között áthatolhatatlan fal van, amely lehet rugalmas vagy merev, hővezető vagy hőszigetelő. A környezetet a hőmérsékletével és a nyomásával jellemezzük.

#### 34.2. Sztöchiometriai tényezők

A kémiai reakciók jól ismert tulajdonsága, hogy az egyes anyagok meghatározott arányban vesznek részt benne. Például hidrogén és oxigén reakciójában két molekula hidrogén, egy molekula oxigén és két molekula víz vesz részt:



Azokat a minimális részecskeszámokat, amelyek a reakcióban részt vehetnek, **sztöchiometriai tényezőnek** hívjuk. A reakció “bemeneti” oldalán levő anyagok sztöchiometriai tényezőjét negatívnak, a “kimeneti” oldalon levőket pozitívnak vesszük. Az előző példánkban a hidrogén sztöchiometriai tényezője -2, az oxigéné -1, a vízé 2. Természetesen, az rajtunk áll, melyik oldalt választjuk “bemenetnek” és melyiket “kimenetnek”, hiszen a  $\rightleftharpoons$  jel is épp arra utal, hogy a reakció bármely irányban végbemehet az adott körülményektől függően.

Ha tehát egy reakcióban az  $1, \dots, m$  jelű anyag vesz részt, akkor az anyagokhoz hozzárendelhetők a  $\nu^1, \dots, \nu^m$  sztöchiometriai tényezők úgy, hogy a reakció folyamán az  $N^1 \dots, N^m$  részecskeszámok megváltozása mindig a  $\nu^1, \dots, \nu^m$  többszöröse. Ezek szerint a test összetevőinek részecskeszáma kémiai folyamatban (ha anyag nem lép ki a testből vagy be a testbe) mindig

$$(N(0)^1 + J\nu^1, \dots, N(0)^m + J\nu^m)$$

alakú, ahol  $J$  nemnegatív szám, és  $N(0)^1$  stb. a kezdeti részecskeszámok.

### 34.3. A kémiai affinitás

A test állandó tömege mellett a kémiai reakcióban a részecskeszámok változására tehát

$$\dot{N}^\alpha = J\nu^\alpha \quad (\alpha = 1, \dots, m) \quad (*)$$

áll fenn. A részecskeszám változása miatti energiaváltozás most nem kapcsolódik a test és a környezet közötti tömegcserével, tehát nem járhat együtt közvetett hőátadással, ezért most ez az ideális energiaszállítás formáját ölti (csak persze valójában nem szállítás, hiszen a részecskék nem vándorolnak). Ennek megfelelően a dinamikai egyenletben a belső energiának a részecskeszám miatti megváltozása

$$\sum_{\alpha=1}^m \mu^\alpha \dot{N}^\alpha = \left( \sum_{\alpha=1}^m \nu^\alpha \mu^\alpha \right) J.$$

A jobb oldalon zárójelben levő mennyiség alapvető szerepet játszik a kémiai reakció leírásában; negatívját kémiai affinitásnak hívjuk. Pontos meghatározása:

**Definíció** A  $(D, \epsilon, \mathcal{P}, \mu^1, \dots, \mu^m, R)$  összetett anyag  $(\nu^1, \dots, \nu^m) \in \mathbb{Z}$  sztöchiometriai tényezőknek megfelelő **kémiai affinitása**

$$A := - \sum_{\alpha=1}^m \nu^\alpha \mu^\alpha.$$

Természetesen a kémiai affinitást megadhatjuk a kanonikus változóiban is, vagy egy fázisban a hőmérséklet és a nyomás függvényében is.

### 34.4. A reakció mértéke

A mondottak szerint egy összetett anyagú test állandó tömege esetén kémiai reakcióban az  $(N^1, \dots, N^m)$  részecskeszámok helyett az egyetlen  $J$  mennyiség a független változó, amelyet a **reakció mértékének** nevezünk. Ennek megfelelően ekkor a test állapotait a  $(V, T, J)$  vagy  $(E, V, J)$  – vagy egy fázisban a  $(T, P, J)$  – független mennyiségekkel jellemezhetjük.

A konstitúciós függvényeket is ezen független mennyiségek függvényeinek tekintjük, de – a szokásos kétértelműséggel – a megszokott szimbólumokkal jelöljük őket. Tehát például

$$\mathbf{S}(E, V, J) := \mathbf{S}(E, V, N(0)^1 + J\nu^1, \dots, N(0)^m + J\nu^m),$$

$$\mathcal{S}(V, T, J) := \mathcal{S}(V, T, N(0)^1 + J\nu^1, \dots, N(0)^m + J\nu^m),$$

$$\mathbf{S}(T, P, J) := \mathbf{S}(T, P, N(0)^1 + J\nu^1, \dots, N(0)^m + J\nu^m).$$

Ekkor a  $V$ ,  $E$ ,  $T$  és  $P$  szerinti parciális deriváltak megtartják eredeti értelmüket, a  $J$  szerinti parciális deriváltra vonatkozó összefüggést a szimbolikus

$$\frac{\partial}{\partial J} = \sum_{\alpha=1}^m \nu^\alpha \frac{\partial}{\partial N^\alpha}$$

formában fejezhetjük ki.

Megjegyezzük, hogy minden függ az  $N(0)^1$  stb. kezdeti részecskeszámoktól is, de azt elhagyjuk a jelölésből.

Azt mondjuk, hogy  $(V, T, J)$  benne van a reguláris tartományban, ha  $(V/N, T, N(0)^1 + J\nu^1, \dots, N(0)^m + J\nu^m)$  benne van, ahol

$$N := \sum_{\alpha=1}^m (N(0)^\alpha + J\nu^\alpha).$$

Hasonló értelemben mondjuk azt, hogy  $(E, V, J)$  benne van a reguláris tartományban.

### 34.5. Entropikus test

Az eddigi formuláinkból azonnal következik, hogy entropikus testre

$$\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial E} = \frac{1}{\mathbf{T}}, \quad \frac{\partial \mathbf{S}}{\partial V} = \frac{\mathbf{P}}{\mathbf{T}}, \quad \frac{\partial \mathbf{S}}{\partial J} = \frac{\mathbf{A}}{\mathbf{T}},$$

és

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial J} = -\mathbf{A}, \quad \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial J} = -\mathbf{A}.$$

Továbbá

$$\mathbf{D}^2 \mathbf{S} = -\frac{1}{\mathbf{T}^2} \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial E} & \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial V} & \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial J} \\ \mathbf{P} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial E} - \mathbf{T} \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial E} & \mathbf{P} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial V} - \mathbf{T} \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial V} & \mathbf{P} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial J} - \mathbf{T} \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial J} \\ \mathbf{A} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial E} - \mathbf{T} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial E} & \mathbf{A} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial V} - \mathbf{T} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial V} & \mathbf{A} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial J} - \mathbf{T} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial J} \end{pmatrix}.$$

Ezt az eredményt úgy is megkaphatjuk, hogy a 29.4. pontban említett második deriváltat (amely az entrópiát a részecskeszámok függvényében tekinti) jobbról megszorozzuk az

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \nu^1 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \nu^m \end{pmatrix}$$

mátrixszal, balról pedig a transzponáltjával.

Ezért  $(a, b, c)$  pontosan akkor van benne  $\mathbf{D}^2 \mathbf{S}(E, V, J)$  magjában, ha  $(a, b, \nu^1 c, \dots, \nu^m c)$  párhuzamos  $(E, V, N(0)^1 + J\nu^1, N(0)^m + J\nu^m)$ -nel. Ehhez az kellene, hogy  $N(0)^\alpha / \nu^\alpha$  ugyanaz a szám legyen minden  $\alpha$ -ra. Ez nem lehet, mert a részecskeszámok nemnegatívak, a sztöchiometriai tényezők között van pozitív is, negatív is. Megállapíthatjuk tehát:

**Állítás** *Entropikus testre  $\mathbf{D}^2 \mathbf{S}(E, V, J)$  negatív definit, ha  $(E, V, J)$  benne van a test reguláris tartományában.*

### 34.6. Feladatok

- Írjunk fel összefüggést  $(V, T, J) \mapsto \mathcal{S}(V, T, J)$  parciális deriváltjaira.
- Adjuk meg a konstitúciós függvényeket a  $(V, T, J)$ -változóban ideális elegyű testre.

## 35. A kémiai reakciók dinamikája

### 35.1. A dinamikai egyenlet

A 34.3. pontbeli (\*) egyenlőség azt jelenti, hogy a részecskeszámok megváltozását leíró  $G^\alpha$  dinamikai mennyiség – amelyet eddig átvándorlásnak hívtunk, de itt *átalakulás* a jelentése – arányos  $\nu^\alpha$ -val, és az arányosság minden  $\alpha$ -ra ugyanaz, vagyis létezik valamely  $\mathbf{K}$  mennyiség, a **reakciósebesség** úgy, hogy  $\mathbf{G}^\alpha = \mathbf{K}\nu^\alpha$  ( $\alpha = 1, \dots, m$ ). A szokásos szimbólumokkal tehát  $\sum_{\alpha=1}^m \mu^\alpha G^\alpha = -AK$  alakú lesz, így a dinamikai egyenlet (a munkavégzést is ideálisnak véve):

$$\dot{E} = Q - PF - AK, \quad \dot{V} = F, \quad \dot{J} = K.$$

A dinamikai mennyiségek – a  $\mathbf{Q}$  hőátadás, az  $\mathbf{F}$  rugódzás és a  $\mathbf{K}$  reakciósebesség – az  $(E, V, N, T_0, P_0)$  függvényei.

### 35.2. Termodinamikai erő

A kémiai reakciót irányító erőnek az affinitást fogadjuk el. Tehát a legáltalánosabb esetben, amikor a test a környezettel mechanikai és termikus kapcsolatban is áll, a testre ható termodinamikai erő – a szokásos jelöléssel –

$$(-(T - T_0), P - P_0, A),$$

a kanonikus termodinamikai erő pedig

$$\left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}, \frac{P}{T} - \frac{P_0}{T_0}, \frac{A}{T} \right).$$

A dinamikai mennyiségeket most is pszeudolineárisnak mondjuk, ha a termodinamikai erőkből függvényegyütthatós lineáris kombinációkkal állíthatók elő:

$$\begin{pmatrix} Q \\ F \\ K \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_Q & \beta_Q & \vartheta_Q \\ \lambda_F & \beta_F & \vartheta_F \\ \lambda_K & \beta_K & \vartheta_K \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -(T - T_0) \\ P - P_0 \\ A \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_Q^c & \beta_Q^c & \vartheta_Q^c \\ \lambda_F^c & \beta_F^c & \vartheta_F^c \\ \lambda_K^c & \beta_K^c & \vartheta_K^c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \\ \frac{P}{T} - \frac{P_0}{T_0} \\ \frac{A}{T} \end{pmatrix}.$$

### 35.3. Az affinitás szerepe

Az, hogy az affinitást tekintjük a kémiai reakció termodinamikai erejének, azt jelenti, hogy a reakciósebesség előjele lényegében megegyezik az affinitás előjével; ez a pszeudolineáris esetben abban nyilvánul meg, hogy  $\vartheta_K \geq 0$ . Később erről még pontosabban is mondunk (lásd 37.2.). Vegyük közelebbről szemügyre az affinitás és a reakció lérejtének illetve sebességének a kapcsolatát. A jobb áttekinthetőség kedvéért tekintsük csak három anyag kémiai reakcióját; ez megfelelően tükrözi az általános esetet. Durván szólva a

$$|\nu^1|\mu^1 + |\nu^2|\mu^2 - |\nu^3|\mu^3$$

affinitás előjele határozza meg a kémiai reakció irányát, az egyensúlyt pedig az affinitás nulla értéke jellemzi. A legtöbb esetben azonban a kémia reakcióval kapcsolatban az egyensúly nem úgy jön létre, hogy a három anyag egymás

mellett létezik, hanem úgy, hogy az egyik (vagy mindkét) reagens elfogy. Ez a matematikai modellben a dinamikai egyenlet értelmezési határán levő pontot jelent: egy vagy több részecskeszám nulla. Ilyen állapotokra az affinitás nincs is értelmezve; hasonló a probléma, mint 30.1. pontban. Itt azonban egyszerűbb a helyzet: például az 1. anyag koncentrációjának a nullára csökkenésével  $\mu^1$  a  $-\infty$ -hez tart, a másik két kémiai potenciál viszont véges marad, ezért az affinitás nulla értéket fog felvenni az 1. anyag egy megfelelően kis koncentrációjánál. Formailag – a matematikai modellben – tehát az egyensúly a három anyag együtt létezésével valósul meg, noha ez gyakorlatilag azt jelenti, hogy az 1. anyag elfogy.

A termodinamikai erőben

- diffúziónál *egy* anyag *ugyanazon* fázisához tartozó kémiai potenciál különböző értékeinek a különbsége szerepel,
- fázisátalakulásnál *egy* anyag *különböző fázisaihoz* tartozó kémiai potenciálok értékeinek a különbsége szerepel,
- kémiai reakciókban *különböző* anyagok kémiai potenciáljainak a lineáris kombinációja.

Emlékezzünk vissza, hogy a belső energia és ezzel együtt a kémiai potenciál, mint a  $(v, T)$  függvénye, csak egy additív állandó erejéig van meghatározva (lásd 1.1. és 2.1.). Ez az additív állandó éppen egy molekula kémiai kötésének az energiája. Ez az additív állandó kiesik, ha ugyanannak az anyagnak a kémiai potenciálját hasonlítjuk össze különböző hőmérsékleten és nyomáson; lényeges szerephez jut viszont az affinitásban, amely különböző anyagok kémiai potenciáljainak a kombinációja.

Jelölje  $e_1$  stb. az egyes anyagok kémiai kötésének az energiáját. Ha

$$|\nu^1|e_1 + |\nu^2|e_2 - |\nu^3|e_3 > 0,$$

akkor a két anyag harmadikká (például hidrogén és oxigén vízzé) való egyesüléskor kötési energia szabadul fel, azaz a test nem kötési belső energiájává (a molekulák mozgási energiájává) alakul, vagy hővezetéssel illetve munkavégzéssel távozik a testből. Ahhoz azonban, hogy a reakció létrejöjjön, energiát kell fordítani arra, hogy a molekulák “kiszakadjanak” saját közegükből, hasonlóképp, mint diffúzió esetén az átvándorláshoz; épp ezt az energiát jellemzi a kémiai potenciálokban a diffúziókban is szerepet játszó rész. Tehát a felszabaduló energia (egy molekulányi átalakuláskor) végül is nem más, mint az affinitás.

A kémiai kötésekre vonatkozó fenti egyenlőtlenség korántsem jelenti azt, hogy az affinitás is nagyobb, mint nulla. Jó példa erre az, hogy elég alacsony hőmérsékleten és nyomáson a hidrogén és az oxigén békésen megfér egymás mellett anélkül, hogy reakcióba lépnének. A hőmérséklet emelésével azonban az affinitás egyszer csak pozitív lesz, akkor megindul a reakció, és tudjuk azt is, milyen nagy mértékű energia szabadul fel.

Az említett típusú reakciókat, amelyben kötési energia szabadul fel, *exotermnek* szokás nevezni; jellegzetes exoterm kémiai reakció az égés.

Viszont az is előfordulhat, hogy

$$|\nu^1|e_1 + |\nu^2|e_2 - |\nu^3|e_3 < 0,$$

mellett az affinitás pozitív; ekkor is létrejön a reakció, amely során azonban a test nem kötési belső energiája (a molekulák mozgási energiája) vagy a testnek hővezetéssel esetleg munkavégzéssel juttatott energia alakul át kötési energiává.

Ezeket a reakciókat *endotermnek* szokás nevezni. Jellegzetes endoterm reakció az ételek sütése.

### 35.4. Katalizátorok

Vannak olyan anyagok, amelyek csak nagyon nagy nyomáson és hőmérsékleten lépnének egymással reakcióba. Ekkor a reakció létrejöttét *katalizátorral* segítik elő. A katalizátor olyan anyag, amely nem vesz részt a reakcióban, mégis befolyásolja. Ezt az eddigiek alapján a következőképpen érthetjük meg. Vegyük az előbbi három anyag elegyét, és egy elegyet, amely tartalmaz még egy anyagot. Ebben az új elegyben az új anyag – a katalizátor – sztöchiometriai tényezője nulla (nem vesz részt a kémiai reakcióban). A katalizátor jelenléte azonban jelentősen befolyásolja az összetevők kémiai potenciálját az elegyben. Tehát katalizátor nélkül az affinitás

$$|\nu^1|\mu^1 + |\nu^2|\mu^2 - |\nu^3|\mu^3,$$

katalizátorral pedig

$$|\nu^1|\mu_{kat}^1 + |\nu^2|\mu_{kat}^2 - |\nu^3|\mu_{kat}^3.$$

Lehet, hogy adott körülmények (hőmérséklet, nyomás, koncentráció) között az első affinitás nulla (a reakció nem jön létre), a második affinitás viszont pozitív (a reakció létrejön).

### 35.5. A tömeghatás törvénye

A 25.2. értelmében (1) típusú félideális elegyben a kémiai affinitás (egy fázisban a hőmérsékletet és a nyomást tekintve független változónak)

$$\begin{aligned} A(T, P, c) &= - \sum_{\alpha=1}^m \nu^\alpha (\mu_\alpha(T, P) + kT \log c^\alpha) = \\ &= - \sum_{\alpha=1}^m \nu^\alpha \mu_\alpha(T, P) - kT \log \prod_{\alpha=1}^m (c^\alpha)^{\nu^\alpha}. \end{aligned}$$

Kémiai egyensúlyban – vagyis amikor nem megy végbe kémiai reakció – az affinitás nulla értéket vesz fel (lásd 37.2.), azaz

$$\prod_{\alpha=1}^m (c^\alpha)^{\nu^\alpha} = \exp \left( - \frac{\sum_{\alpha=1}^m \nu^\alpha \mu_\alpha(T, P)}{kT} \right) =: \kappa(T, P).$$

Ezt az összefüggést szokás *tömeghatás törvényének* nevezni: kémiai egyensúlyban a koncentrációk sztöchiometriai hatványainak szorzata csak a hőmérséklettől és a nyomástól függ. A  $\kappa(T, P)$  mennyiséget *kémiai egyensúlyi állandónak* hívják. Ne zavarjon meg a neve: az állandó jelző arra utal, hogy nem függ a koncentrációktól.

Állandó fajhőjű ideális gázokra 7.11. 4. feladat szerint

$$\mu_\alpha(T, P) = kT \left( (\lambda_\alpha + 1) - \log \left( \left( \frac{T}{T_0} \right)^{\lambda_\alpha + 1} \frac{P_0}{P} \right) \right) + e_\alpha$$

áll fenn, ezért ilyen ideális gázok félideális elegyére

$$\kappa(T, P) = \exp \left( - \sum_{\alpha=1}^m \left( \nu^\alpha (\lambda_\alpha + 1) + \frac{e_\alpha}{kT} \right) \right) \prod_{\alpha=1}^m \left( \left( \frac{T}{T_0} \right)^{\lambda_\alpha + 1} \frac{P_0}{P} \right)^{\nu^\alpha}.$$

### 35.6. Feladatok

1. Vegyünk egy testet, amely három anyag  $\nu^1 < 0$ ,  $\nu^2 < 0$  és  $\nu^3 > 0$  sztöchiometriai tényezőjű félideális elegyből áll. Ekkor

$$\mu^\alpha(T, P, N^1, N^2, N^3) = \mu_\alpha(T, P) + kT \log \frac{N^\alpha}{N^1 + N^2 + N^3} \quad (\alpha = 1, 2, 3),$$

ezért

$$\mathbf{A}(T, P, N^1, N^2, N^3) = - \sum_{\alpha=1}^3 \nu^\alpha \mu_\alpha(T, P) - kT \sum_{\alpha=1}^3 \nu^\alpha \log \frac{N^\alpha}{N^1 + N^2 + N^3}.$$

Keverjünk hozzá a testhez egy "nulladik" anyagot (katalizátort), amelynek a részecskeszáma  $N^0$  és a sztöchiometriai tényezője 0. Hasonlítsuk össze az új test kémiai affinitását a régivel.

2. Adjuk meg 2.1. alapján a kémiai egyensúlyi állandót nem állandó fajhőjű ideális gázok elegyére.

3. Származtassuk a tömeghatás törvényét nem félideális elegyekre.

## 36. Reakcióhők

### 36.1. Elszigetelt test energiaváltozása

Ha a test a környezetétől teljesen el van szigetelve (merev, hőszigetelő fal veszi körül) akkor  $\dot{E} = -AK$ . A belső energia időegységre eső változása arányos a reakciósebességgel, vagyis az időegységre eső részecske-átalakulással; az arányossági tényező éppen az affinitás. Ez megfelel a 35.3. pontban mondottaknak.

### 36.2. Rögzített térfogatú és hőmérsékletű test energiaváltozása

Ha a test térfogata rögzítve van, akkor

$$\dot{E} = Q - AK. \quad (*)$$

Legyen  $V_0$  az állandó térfogat. Tegyük fel még azt is, hogy a reakció a környezet állandó  $T_a$  hőmérsékletén megy végbe. Ekkor a  $(V, T, J)$  változókat célszerű használni:

$$\dot{E} = \frac{\partial \mathcal{E}(V_0, T_a, J)}{\partial J} \dot{J}.$$

Ha a test eentropikus, akkor az  $\mathcal{F}$  szabadenergiával az

$$\mathcal{E} = \mathcal{F} - T \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} \quad \text{és} \quad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial J} = -A$$

összefüggések alapján tehát

$$\dot{E} = -AK + \left( T_a \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial T} \right) K,$$

ahol a jobb oldal második tagjában a parciális derivált az affinitásnak mint a  $(V, T, J)$  függvényének a parciális deriváltját jelenti, és természetesen minden mennyiség a jobb oldalon a  $V_o$  és  $T_a$  helyen veendő. Ezt az egyenlőséget összevetve a (\*) egyenlőséggel, látjuk, hogy a hőátadás arányos a reakciósebességgel; az arányossági tényező az **állandó térfogaton és állandó hőmérsékleten vett reakcióhő**:

$$T_a \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial T}(V_o, T_a, J).$$

### 36.3. Rögzített hőmérsékletű és nyomású test energiaváltozása

Ha a kémiai reakció a környezet állandó  $P_a$  nyomásán megy végbe és a munkavégzés ideális, akkor  $\dot{E} + P_a \dot{V} = \dot{H}$ , ahol  $H$  a test entalpiáját jelképezi, tehát

$$\dot{H} = Q - AK. \quad (*)$$

Tegyük fel még azt is, hogy a reakció során a test hőmérséklete megegyezik a környezet állandó  $T_a$  hőmérsékletével. Ekkor a  $(T, P, J)$  változókat célszerű használni:

$$\dot{H} = \frac{\partial H(T_a, P_a, J)}{\partial J} \dot{J}.$$

Ha a test entropikus, akkor a  $G$  Gibbs-függvénnyel a

$$H = G - T \frac{\partial G}{\partial T} \quad \text{és} \quad \frac{\partial G}{\partial J} = -A$$

összefüggések alapján tehát

$$\dot{H} = -AK + \left( T_a \frac{\partial A}{\partial T} \right) K,$$

ahol a jobb oldalon minden mennyiség a  $T_a$  és  $P_a$  helyen veendő. Ezt az egyenlőséget összevetve a (\*) egyenlőséggel, látjuk, hogy a hőátadás arányos a reakciósebességgel; az arányossági tényező az **állandó hőmérsékleten és állandó nyomáson vett reakcióhő**:

$$T_a \frac{\partial A}{\partial T}(T_a, P_a, J).$$

## 37. Kémiai reakciók leírása

### 37.1. Bevezető gondolatok

Eddig “nagyvonalúan” beszéltünk a kémiai reakciókról, pontos definíció nélkül. A mondottak egy része azonban szükséges volt ahhoz, hogy alátámassza a következő definíciókat, amelyben megadjuk egy a környezetével legfeljebb mechanikus és termikus kapcsolatban álló testben lejátszódó kémiai reakció leírását.



Felhívjuk a figyelmet arra, hogy a  $J$  változó használata csak akkor jogos, ha a test állandó tömegű folyamatát vizsgáljuk. De még ekkor is minden mennyiség függ a test kezdeti részecskeszámaitól, és ugyanaz a típusú reakció is másképp zajlik le, ha mások a kezdeti részecskeszámok. Példával világítjuk meg: hidrogén és oxigén vízzé egyesülése másképp történik (más lesz a reakció sebessége, a test hőmérséklete stb), ha egy liter hidrogénnel és egy liter oxigénnel indul a reakció, mintha egy liter hidrogénnel és tíz liter oxigénnel.

Továbbá ha a testbe anyagot juttatunk be, vagy távolítunk el onnan (például folyamatosan engedjük be egy kemencébe a hidrogént és az oxigént), akkor továbbra is a részecskeszámok a független változók. Ez azt jelenti, hogy csak a test adott és a kémiai reakció során változatlan tömege esetén vehetünk a részecskeszámok helyett egyetlen független mennyiséget, a reakció mértékét. A következőkben az általános eset szem előtt tartásával visszatérünk a független részecskeszámok esetére, amelyből természetesen könnyen megkaphatjuk az állandó tömeg speciális esetét is.

### 37.2. A kémiai reakciók pontos meghatározása

**Definíció** Adott környezet, adott források és adott anyagokból összetett test alkotó kémiai rendszer a következőkből áll:

1.  $m \geq 3$  pozitív egész szám, a  $(D \times \mathbb{R}_0^+, \mathbf{T}, \mathbf{P}, \boldsymbol{\mu}^1, \dots, \boldsymbol{\mu}^m, \mathbf{R})$  összetett anyagú test és a  $(\nu^1, \dots, \nu^m) \in \mathbb{Z}$  sztöchiometriai tényezők.

2.  $A$

$$(\mathbf{Q}, \mathbf{F}, \mathbf{K}) : (D * \mathbb{R}_0^+) \times (K)^+ \times (Pa) \rightarrow (J/s) \times (m^3/s) \times (1/s)$$

**dinamikai mennyiségek**, név szerint a **hőátadás**, a **rugódzás** és a **reakciósebesség**, amelyek folytonosak és folytonosan differenciálhatók az értelmezési tartományuk belsején,

$$\mathbf{K} \neq 0,$$

továbbá a

$$Q := \mathbf{Q}(E, V, N^1, \dots, N^m, T_0, P_0) \quad \text{stb.},$$

$$A := \mathbf{A}(E, V, N^1, \dots, N^m) \quad \text{stb.}$$

szokásos egyszerűsítő jelöléssel rendelkeznek

– az **egyensúlyi tulajdonsággal** (itt az áttekinthetőség kedvéért felhasználjuk az egyébként mellőzött  $\iff$  és  $\implies$  logikai jeleket):  $\prod_{\alpha=1}^m N^\alpha \neq 0$  esetén

(a) ha  $\mathbf{F} = 0$ ,  $\mathbf{Q} = 0$ , akkor

- $K = 0 \iff A = 0$ ;

(b) ha  $\mathbf{F} = 0$ ,  $\mathbf{Q} \neq 0$ , akkor

- $K = 0 \implies A = 0$ ,

- $A = 0$  és  $Q = 0 \implies T = T_0$ ,

(amiből következik, hogy ha  $K = 0$  és  $Q = 0$ , akkor  $A = 0$  és  $T = T_0$ ),

- •  $A = 0$  és  $T = T_0 \implies K = 0$  és  $Q = 0$ ;

(c) ha  $\mathbf{F} \neq 0$ ,  $\mathbf{Q} = 0$ , akkor

- $K = 0 \implies A = 0$ ;
- $A = 0$  és  $F = 0 \implies P = P_0$   
(amiből következik, hogy ha  $K = 0$  és  $F = 0$ , akkor  $A = 0$ );
- •  $A = 0$  és  $P = P_0 \implies K = 0$  és  $F = 0$ ;

(d) ha  $\mathbf{F} \neq 0$ ,  $\mathbf{Q} \neq 0$ , akkor

- $K = 0 \implies A = 0$ ;
- $A = 0$  és  $F = 0 \implies P = P_0$ ,
- $A = 0$ ,  $P = P_0$ , és  $Q = 0 \implies T = T_0$   
(amiből következik, hogy ha  $K = 0$ ,  $F = 0$  és  $Q = 0$ , akkor  $A = 0$ ,  $P = P_0$  és  $T = T_0$ ),
- • •  $A = 0$ ,  $P = P_0$  és  $T = T_0 \implies K = 0$ ,  $F = 0$  és  $Q = 0$ ;

– a disszipációs tulajdonsággal:

$$-\frac{Q}{T}(T - T_0) + F(P - P_0) + AK \geq 0,$$

ahol egyenlőség akkor és csak akkor áll, ha  $Q = 0$ ,  $F = 0$  és  $K = 0$ ; ez az egyenlőtlenség átírható

$$(Q - PF - AK) \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_a} \right) + F \left( \frac{P}{T} - \frac{P_a}{T_a} \right) + K \frac{A}{T} \geq 0$$

alakba.

3. A környezet  $t \mapsto (T_a(t), P_a(t))$  folyamata, amely időintervallumon értelmezett folytonos függvény.

4. A források, amelyek  $t \mapsto Q_i(t)$  és  $t \mapsto G_s^\alpha(t)$  ( $\alpha = 1, \dots, m$ ) időintervallumon értelmezett folytonos függvények.

5. Az

$$\begin{aligned} \dot{E} &= Q_s + Q_a - PF_a - AK_a + \sum_{\alpha=1}^m \mu^\alpha G_s^\alpha, \\ \dot{V} &= F_a, \\ \dot{N}^\alpha &= K_a \nu^\alpha + G_s^\alpha \quad (\alpha = 1, \dots, m) \end{aligned}$$

dinamikai egyenlet, ahol

$$Q_a := \mathbf{Q}(E, V, V, T_a, P_a) \quad \text{stb.}$$

A fenti definícióban a munkavégzés ideális. Ez nem vezet ellentmondásra amiatt, hogy a test csak a környezettel van kapcsolatban (más testtel nincs). Egyébként az eddig tárgyalt rendszerek mintájára nyilvánvaló az általánosítás a nem ideális munkavégzésre.

Egyszerű tény, hogy ha a források nullák, akkor minden stacionárius állapot egyensúly.

### 37.3. Az egyensúlyi és a disszipációs tulajdonság következményei

A 15.3. mintájára az alábbiakat következtethetjük.

**Állítás** Az előbbieken bevezetett jelöléssel

(a) ha  $\mathbf{F} = 0$  és  $\mathbf{Q} = 0$  akkor  $K > 0$  akkor és csak akkor, ha  $A > 0$ ,

(b) ha  $\mathbf{F} = 0$  és  $\mathbf{Q} \neq 0$ , akkor ha  $A > 0$  és  $T = T_0$ , akkor  $(E, V, N^1, \dots, N^m)$  rendelkezik egy olyan (matematikai) környezettel, hogy az abba eső minden  $(E', V', N^{1'}, \dots, N^{m'})$  esetén  $\mathbf{K}(E', V', N^{1'}, \dots, N^{m'}, T_0, P_0) > 0$ ,

(c) ha  $\mathbf{F} \neq 0$  és  $\mathbf{Q} = 0$ , akkor ha  $A > 0$  és  $P = P_0$ , akkor  $(E, V, N^1, \dots, N^m)$  rendelkezik egy olyan (matematikai) környezettel, hogy az abba eső minden  $(E', V', N^{1'}, \dots, N^{m'})$  esetén  $\mathbf{K}(E', V', N^{1'}, \dots, N^{m'}, T_0, P_0) > 0$ ,

(d) ha  $\mathbf{F} \neq 0$  és  $\mathbf{Q} \neq 0$ , akkor ha  $A > 0$  és  $T = T_0$ ,  $P = P_0$ , akkor  $(E, V, N^1, \dots, N^m)$  rendelkezik egy olyan (matematikai) környezettel, hogy abban minden  $(E', V', N^{1'}, \dots, N^{m'})$  esetén  $\mathbf{K}(E', V', N^{1'}, \dots, N^{m'}, T_0, P_0) > 0$ , és ugyanilyen kijelentéseket tehetünk a fordított egyenlőtlenségekkel.

### 37.4. Összefoglaló formulák

#### 37.4.1. A leírás kerete

Ugyanúgy, mint a 16. fejezetben, egy megfelelő formalizmus keretében a kémiai reakciókra is értelmezhetjük a kényszereket, és általános kijelentéseket tehetünk az egyensúlyok stabilitására vonatkozóan. A következőkben felteszszük, hogy a test tömege állandó (tehát a reakció mértékét használhatjuk jellemzőnek), nincsenek források, és a környezet hőmérséklete és nyomása állandó; bizonyos formulák értelemszerűen érvényben maradnak nem-nulla források és változó környezet esetén is, ezeknek az olvasó maga utána járhat.

A test állapotai (az állandó tömeg miatt) tehát az

$$X := (J) \times (m^3) \times \mathbb{R}$$

vektortérben vannak, amelynek elemeit röviden így jelöljük:

$$x := (E, V, J)$$

(nem keverjük össze az  $X$  definíciójában szereplő  $J = \text{Joule}$  szimbólumot az  $x$ -ben levő  $J$ -vel).

Most is a  $T$  hőmérséklet helyett  $kT$ -t tekintjük, ahol  $k$  a Boltzmann-állandó. Ekkor a kanonikus intenzív mennyiségek értékeinek összességére

$$y := \left( \frac{1}{kT}, \frac{P}{kT}, \frac{A}{kT} \right) \in X^*$$

teljesül.

Ezért a test kanonikus intenzív mennyiségei az

$$\mathbf{y} := \left( \frac{1}{k\mathbf{T}}, \frac{\mathbf{P}}{k\mathbf{T}}, \frac{\mathbf{A}}{k\mathbf{T}} \right) : X \rightarrow X^*$$

függvényt alkotják, amelynek értelmezési tartományát  $X_D$ -vel jelöljük.

A környezet anyaga lényegtelen, a környezetet most csupán a hőmérséklete és nyomása jellemzi, ezért ezeket a mennyiségeket tüntetjük fel a következőkben is, vagyis az

$$y_0 := \left( \frac{1}{kT_0}, \frac{P_0}{kT_0}, 0 \right) \in X^*, \quad y_a := \left( \frac{1}{kT_a}, \frac{P_a}{kT_a}, 0 \right)$$

jelöléssel (mint eddig, a  $_0$  és az  $_a$  index a környezet lehetséges illetve az adott folyamatban megvalósuló mennyiségeire utal) a dinamikai egyenletet értelem-szerűen

$$(x : I \rightarrow X_D)? \quad \dot{x} = \mathbf{R}(x, y_a)$$

alakba írhatjuk.

Az

$$\mathbf{F}(x, y_0) := \mathbf{y}(x) - y_0$$

névleges termodinamikai erővel a pseudolineáris esetben

$$\mathbf{R}(x, y_0) = \mathbf{B}(x, y_0)\mathbf{F}(x, y_0),$$

ahol  $\mathbf{B}(x, y_0) \in \text{Lin}(X^*, X/s)$  a névleges vezetési mátrix.

### 37.4.2. Kényszerek

A kényszereket, azok holonom vagy anholonom voltát, az effektív termodinamikai erőt is ugyanúgy fogalmazzuk meg, és ugyanazt mondhatjuk róluk, mint 16.3. pontban, a jelöléseket is át vesszük.

A 16.4.3. -hez hasonlóan értelmezzük azt, hogy a névleges vezetési mátrix illeszkedik a kényszerhez, és megismételhetjük, amit a ott mondtunk a névleges és az effektív vezetési mátrix kapcsolatáról.

Tehát kényszerhez illeszkedő névleges vezetési mátrix esetén – átvéve a 16.3. és 16.4.3. jelöléseit – a dinamikai egyenlet:

$$(x : I \rightarrow X_D)? \quad \dot{x} = \mathbf{B}_\Gamma(x, y_a)F_\Gamma(x, y_a).$$

A dinamikai mennyiségek disszipációs tulajdonságából azt következtetjük, hogy

$$\mathbf{F}(x, y_0)\mathbf{B}(x, y_0)\mathbf{F}(x, y_0) \geq 0 \quad (x \in X_D, y_0 \in X^*),$$

illetve

$$\mathbf{F}_\Gamma(x, y_0)\mathbf{B}_\Gamma(x, y_0)\mathbf{F}_\Gamma(x, y_0) \geq 0 \quad (x \in X_D, y_0 \in X^*),$$

és ezekben az összefüggésekben akkor és csak akkor áll egyenlőség, ha  $\mathbf{F}_\Gamma(x, y_0) = 0$ .

### 37.4.3. Az egyensúlyok stabilitása

A test és a környezet entrópiájának az összege egy additív állandótól eltekintve az

$$\mathbf{L} : X_D \rightarrow (J/K), \quad (E, V, J) \mapsto \mathbf{S}(E, V, J) - \frac{E + P_a V}{T_a}$$

függvény, amely entropikus test esetén a reguláris tartományon kétszer folytonosan differenciálható függvény, és  $\mathbf{F}(x, y_a) = \mathbf{D}\mathbf{L}(x)$  teljesül, továbbá  $\mathbf{D}^2\mathbf{L} = \mathbf{D}^2\mathbf{S}$  a reguláris tartományban mindenütt negatív definit.

Ennek megfelelően a 16.6. állítás értelemszerű átfogalmazásával igaz a következő; emlékeztetünk arra, hogy a forrásokat nullának vettük, a munkavégzést pedig eleve ideálisnak.

**Állítás** *Használjuk az előző jelöléseket. Legyen a test entropikus,  $U$  kényszer-részsokaság a reguláris tartományban, és  $x_o$  egyensúly  $U$ -ban. Ha létezik  $U$ -nak olyan  $p$  paraméterezése  $x_o$  környezetében, amelyre  $\mathbf{DL}(x_o)\mathbf{D}^2p(p^{-1}(x_o))$  negatív szemidefinit, akkor  $x_o$  aszimptotikusan stabil az  $U$  feltétel mellett.*

## 38. Speciális kémiai reakciók

### 38.1. Kényszer nélküli reakciók

A test a környezettel mind mechanikai, mind termikus kapcsolatban állhat. Nincs kényszer, a dinamikai mennyiségek egyensúlyi tulajdonsága következtében entropikus testre  $(E_o, V_o, J_o)$  akkor és csak akkor egyensúly, ha  $\mathbf{DL}(E_o, V_o, J_o) = 0$ . Az entropikus reguláris tartomány maga a kényszer-részsokaság, amelyet az identitással paraméterezhetünk, tehát nyilvánvalóan alkalmazható a 37.4.3. állítás: minden egyensúly aszimptotikusan stabil.

### 38.2. Állandó térfogat

A test térfogata állandó,  $\mathbf{F} = 0$ . Bármely ponthoz tartozó kényszer-alteret az  $(1, 0, 0)$  és  $(0, 0, 1)$  vektorok feszítik ki. Ennek megfelelően az effektív termodinamikai erő:

$$\left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_a}, \frac{A}{T} \right).$$

A dinamikai mennyiségek egyensúlyi tulajdonsága következtében  $(E_o, V_o, J_o)$  valóban akkor és csak akkor egyensúly, ha itt a termodinamikai erő értéke nulla:

$$\mathbf{T}(E_o, V_o, J_o) = T_a, \quad \mathbf{A}(E_o, V_o, J_o) = 0.$$

Minden  $V_o \in (m^3)^+$  esetén

$$U(V_o) := \{(E, V_o, J) \mid E \in (J)^+, J \in \mathbb{R}^+\}$$

kényszer-részsokaság, amely affin altér része, ezért affin paraméterezéssel alkalmazható rá a 37.4.3. állítás: entropikus test esetén  $U(V_o)$ -ban a reguláris tartományba eső minden egyensúly aszimptotikusan stabil az  $U(V_o)$  feltétel mellett.

### 38.3. Állandó hőmérséklet

A test hőmérsékletét a kémiai reakció során a környezet állandó hőmérsékletével megegyezőnek tartjuk fenn. Az  $(E, V, J)$ -hez tartozó kényszer-alteret a

$$\left( -\frac{\partial \mathbf{T}}{\partial V}, \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial E}, 0 \right), \quad \left( -\frac{\partial \mathbf{T}}{\partial J}, 0, \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial E} \right)$$

vektorok feszítik ki. Ennek megfelelően az effektív termodinamikai erő

$$\left( \frac{P}{T_a} - \frac{P_a}{T_a}, \frac{A}{T_a} \right).$$

A dinamikai mennyiségek egyensúlyi tulajdonsága következtében  $(E_o, V_o, J_o)$  valóban akkor és csak akkor egyenúly, ha itt a termodinamikai erő értéke nulla:

$$\mathbf{P}(E_o, V_o, J_o) = P_a, \quad \mathbf{A}(E_o, V_o, J_o) = 0.$$

Minden  $T_a \in (K)^+$  esetén

$$U(T_a) := \{(E, V, J) \mid \mathbf{T}(E, V, J) = T_a\}$$

kényszer-részsokaság. Az egyensúlyban a névleges termodinamikai erő is nulla, ezért alkalmazható a 37.4.3. állítás: entropikus test esetén  $U(T_a)$ -ban az entropikus reguláris tartományba eső minden egyensúly aszimptotikusan stabil az  $U(T_a)$  feltétel mellett.

### 38.4. Állandó nyomás

A test nyomását a kémiai reakció során a környezet állandó nyomásával megegyezőnek tartjuk fenn. Az  $(E, V, J)$ -hez tartozó kényszer-alteret a

$$\left(-\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial V}, \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial E}, 0\right), \quad \left(-\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial J}, 0, \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial E}\right)$$

vektorok feszítik ki. Ennek megfelelően az effektív termodinamikai erő

$$\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_a}, \frac{A}{T}\right).$$

A dinamikai mennyiségek egyensúlyi tulajdonsága következtében  $(E_o, V_o, J_o)$  valóban akkor és csak akkor egyenúly, ha itt a termodinamikai erő értéke nulla:

$$\mathbf{T}(E_o, V_o, J_o) = T_a, \quad \mathbf{A}(E_o, V_o, J_o) = 0.$$

Minden  $P_a \in (Pa)$  esetén

$$U(P_a) := \{(E, V, J) \mid \mathbf{P}(E, V, J) = P_a\}$$

kényszer-részsokaság. Az egyensúlyban a névleges termodinamikai erő is nulla, ezért alkalmazható a 37.4.3. állítás: entropikus test esetén  $U(P_a)$ -ban az entropikus reguláris tartományba eső minden egyensúly aszimptotikusan stabil az  $U(P_a)$  feltétel mellett.

### 38.5. Hőszigetelés

A testet a környezettől hőszigeteljük. Az  $(E, V, J)$  feletti kényszer-alteret a  $(-\mathbf{P}(E, V, J), 1, 0)$  és  $(-\mathbf{A}(E, V, J), 0, 1)$  vektorok feszítik ki. Ennek megfelelően az effektív termodinamikai erőt a

$$\begin{aligned} \left(-\frac{P}{T} + \frac{P}{T_a}\right) + \left(\frac{P}{T} - \frac{P_a}{T_a}\right) &= \frac{P}{T_a} - \frac{P_a}{T_a}, \\ \left(-\frac{A}{T} + \frac{A}{T_a}\right) + \frac{A}{T} &= \frac{A}{T_a} \end{aligned}$$

képletek szolgáltatók. A dinamikai mennyiségek egyensúlyi tulajdonsága következtében  $(E_o, V_o, J_o)$  valóban akkor és csak akkor egyenúly, ha itt a termodinamikai erő értéke nulla:

$$\mathbf{P}(E_o, V_o, J_o) = P_a, \quad \mathbf{A}(E_o, V_o, J_o) = 0.$$

A környezet hőmérséklete érdektelen, ezért vehetjük formálisan úgy, hogy  $T_a := \mathbf{T}(E_o, V_o, J_o)$ . Ekkor a névleges termodinamikai erő is nulla az egyensúlyban. Alkalmazhatjuk tehát a 37.4.3. állítást: entropikus test esetén minden  $U$  kényszer-részsokaságban a reguláris entropikus tartományba eső minden egyensúly aszimptotikusan stabil az  $U$  feltétel mellett.

Az maradt csak nyitott kérdésnek, hogyan adhatunk meg kényszer-részsokaságokat. Egyelőre erre nem tudunk válaszolni.

### 38.6. Feladatok

1. Tárgyaljuk a kémiai reakciókat azokban az esetekben, amikor

- állandó a térfogat és a hőmérséklet,
- állandó a hőmérséklet és a nyomás,
- hőszigetelés mellett állandó a nyomás.

2. Tegyük fel, hogy részecskeforrás működik a testben (például a kémiai reakció égés, és folyamatosan pótoljuk a tüzelőanyagot, szállítjuk el az égésterméket). Ha a részecskeforrás az anyagokat a sztöchiometriai tényezők arányában szolgáltatja, azaz

$$G_s^\alpha = K_s \nu^\alpha \quad (\alpha = 1, \dots, m), \quad (*)$$

ahol  $K_s$  adott időfüggvény, akkor továbbra is a  $J$  változóval jellemezhetjük a részecskeszámokat, ellenkező esetben azonban nem. Vizsgáljuk meg közelebbről ezt az ellenkező esetet.

3. Tekintsük most az előző égetést a (\*) forrással; menjen végbe a reakció állandó  $T_a$  hőmérsékleten és  $P_a$  nyomáson. Adjuk meg a testből időegység alatt elvezetett hőt stacionárius állapotban (feltéve, hogy ez utóbbi létezik). Útmutatás: a hőátadás két részből tevődik össze: a testbe érkező és távozó anyaggal együtt szállított  $K_s T_a \sum_{\alpha=1}^m \mathbf{s}^\alpha(T_a, P_a, J_o) \nu^\alpha$  hőből és az elvezetett hőből.

4. Tegyük fel, hogy az égésterméket nem vezetjük ki a testből, azaz

$$G_s^\alpha = \begin{cases} K_s \nu^\alpha & \text{ha } \nu^\alpha < 0, \\ 0 & \text{ha } \nu^\alpha > 0. \end{cases}$$

Ekkor már nem lehet csak  $J$ -vel jellemezni a reakciót. Vizsgáljuk meg az elvezetett hőt állandó hőmérsékleten és nyomáson olyan reakcióban, amelyben  $K_s$  állandó, és a bevezetett anyag mind reakcióba lép (nem halmozódik fel), azaz  $\dot{N}^\alpha = 0$ , ha  $\nu^\alpha < 0$ .





# VIII. KIBŐVÍTETT KÖZÖNSÉGES TERMODINAMIKA

## 39. Termodinamikai test és mechanikai test kölcshatása

### 39.1. A leírás problémái

Helyezzünk adott mennyiségű gázt egy merev falú hengerbe, amelyet dugattyú zár le; tapasztalati tény, hogy a meglökött dugattyú rezgést fog végezni. Próbáljuk meg leírni ezt a rezgést.

Legyen a szóban forgó gázmennyiség részecskeszáma  $N$ , dugattyú tömege  $m$ , a felülete  $A$ . A külső  $T_a$  hőmérsékletet és  $P_a$  nyomást vegyük állandónak. Ha  $P$  a gáz nyomása, akkor a dugattyúra  $A(P - P_a)$  erő hat. Jelölje  $x$  a dugattyúnak a henger aljától mért távolságát. Ekkor a Newton egyenlet szerint  $m\ddot{x} = A(P - P_a)$ . A gáz térfogata  $V = Ax$ , fajlagos térfogata  $v = V/N$ , ezért

$$\ddot{v} = \frac{A^2}{Nm}(\mathbf{P}(e, v) - P_a) \quad (*)$$

járul a gáz folyamatát leíró

$$\dot{e} = \mathbf{q}(e, v, T_a, P_a) + \mathbf{w}(e, v, T_a, P_a), \quad \dot{v} = \mathbf{f}(e, v, T_a, P_a)$$

egyenletekhez.

Sajnos azonban a dugattyú mechanikai egyenlete és a gáz termodinamikai egyenletei nem összeférhetők. Jól látszik ez például abban az egyszerű esetben, amikor  $\mathbf{f}(e, v, T_a, P_a) = \beta(\mathbf{P}(e, v) - P_a)$ , ahol  $\beta > 0$  állandó, tehát a (\*) egyenlet mellett

$$\dot{v} = \beta(\mathbf{P}(e, v) - P_a)$$

is fennállna, és így

$$\ddot{v} = \frac{A^2}{Nm\beta}\dot{v}$$

ami azt adná, hogy a test térfogata exponenciálisan nő az idővel.

Ennek a képtelenségnek az az oka, hogy a közönséges termodinamikában elhanyagoltuk a testek belső mozgását. Emlékezzünk vissza a Bevezetésben mondottakra: a kontinuumok elméletéből analógiákra építve úgy alkottuk meg a közönséges termodinamikát, hogy egyrészt a mennyiségeket térben homogénnek tekintettük, másrészt az abszolút sebességmezőt állandónak vettük; ez utóbbi miatt az impulzusátadásról a közönséges termodinamika egyenletei nem tudnak számot adni. Márpedig a dugattyú rezgése a gáz és a dugattyú impulzuscserején alapszik.

### 39.2. Egy új dinamikai egyenlet

Vannak olyan jelenségek, amelyekben a termodinamikai test még homogénnek tekinthető, de nem hanyagolható el az impulzusátadás. Ezeknek a leírásához az eddigiektől eltérő módon kell közelítenünk. Idézzük fel a kontinuumfizika egyenleteit:

$$\begin{aligned} D_{\mathbf{u}} e &= -v(\nabla \cdot \mathbf{k} + \mathbf{P} : \nabla \mathbf{u}), \\ D_{\mathbf{u}} \mathbf{u} &= -v \nabla \cdot \mathbf{P}, \\ D_{\mathbf{u}} v &= v \nabla \cdot \mathbf{u}. \end{aligned}$$

A mennyiségeket térben homogénnek tekintve az első egyenletnek kétségtelenül az

$$\dot{e} = q + w$$

egyenlet felel meg. A Bevezetésben mondottakkal ellentétben érveljünk most másképp. A harmadik egyenlet a fajlagos térfogat időderiváltját adja meg: a jobb oldalon a sebességmezőt tartalmazó kifejezés áll; a sebességmező időderiváltjára viszont a második egyenlet ad összefüggést. A homogén esetre "nagyvonalúan" összevonva e két egyenletet azt kapjuk, hogy a fajlagos térfogat második időderiváltjára van

$$\ddot{v} = f \quad (*)$$

alakú egyenletünk, ahol  $f$  valamely adott függvény.

Ezek az egyenletek és a dugattyúra vonatkozó mechanikai Newton-egyenlet már összeférhető, ha  $f = \frac{A^2}{Nm}(P - P_a)$ .

Viszont ez az  $f$  mégsem kielégítő, mert nem értelmes abban a határesetben, amikor a dugattyú tömege nulla, vagyis amikor a termodinamikai test nincs kapcsolva mechanikai testtel, márpedig mi ilyen esetre is jól működő egyenletet szeretnénk.

A (\*) egyenletnek épp az a lényege, hogy figyelembe akarjuk venni a termodinamikai test belső mozgásából eredő impulzusát is, a 39.1. pontbeli gondolatmenetből azonban ez kimaradt. Próbáljuk meg most kifejezni valahogy azt, hogy a nyomáskülönbség nem csak a dugattyút hozza mozgásba, hanem a gáz részecskéit is.

Jelölje  $F_a$ ,  $F_d$  és  $F_g$  azt az erőt, amelyet a külső légnyomás gyakorol a dugattyúra, amelyet a gáz gyakorol a dugattyúra, és amelyet a henger alsó fala gyakorol a gázra. Ha a nyomás homogén, akkor  $F_d$  és  $F_g$  egyenlő. Tudjuk azonban, hogy a nyomás a valóságos folyamatban nem homogén, csak mi tekintettük annak.

Képzeletben sűrítjük össze a gázt a tömegközéppontjába, amelyet jelöljünk  $x_g$ -vel; legyen a gáz össztömege  $m_g$ . Ekkor tisztán mechanikai egyenleteket tudunk felírni:

$$m\ddot{x} = F_d - F_a, \quad m_g\ddot{x}_g = F_g - F_d.$$

A gáz tömegközéppontjának a henger aljától mért távolságára  $x_g = \frac{x}{2}$  áll fenn. Ezért a két egyenletet összeadva azt kapjuk, hogy

$$\left(m + \frac{m_g}{2}\right)\ddot{x} = F_g - F_a.$$

Most már nyugodtan vehetjük a nyomást homogénnek; ekkor  $F_d = F_g = AP$ ,  $F_a = AP_a$ , és ezzel

$$\ddot{v} = \frac{A^2}{N(m + m_g/2)} (\mathbf{P}(e, v) - P_a), \quad (**)$$

ami már kielégítő: ha a gáz tömege kicsiny a dugattyú tömegéhez képest, akkor határesetben visszakapjuk a 39.1. pontbeli egyenletet, és értelmes határesetet kapunk akkor is, ha a dugattyú tömege tart a nullához.

### 39.3. Feladatok

1. Tegyük fel, hogy az előbb tárgyalt henger hőszigetelt. Ekkor a gáz folyamata adiabatikus, tehát a hőmérséklete megadható a fajlagos térfogatának  $v \mapsto T(v)$  függvényeként, amely a

$$\frac{dT}{dv} = - \frac{l_v(v, T)}{c_v(v, T)}$$

differenciálegyenletnek a megoldása (lásd 4.2.), tehát

$$\ddot{v} = \frac{A^2}{N(m + m_g/2)} (\mathcal{P}(v, T(v)) - P_a).$$

Ha a gázra teljesül a hőtágulási tulajdonság (lásd 3.9.), akkor a jobb oldal deriváltjára

$$-d(v) := \left( \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v} - \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} \frac{l_v}{c_v} \right) (v, T(v)) < 0$$

áll fenn, ezért ha  $v_o$  az a térfogat, amelyre  $\mathcal{P}(v_o, T(v_o)) = P_a$ , akkor a jobb oldalnak  $v_o$ -ban maximuma van. Jól ismert a differenciálegyenletek elméletéből, hogy az egyenletnek a  $v_o$  egyensúlya stabil és a közelében futó megoldások periodikusak. A  $z := v - v_o$  mennyiségre a közelítő

$$\ddot{z} = - \frac{A^2}{m + m_g/2} d(v_o) z$$

egyenletünk van, amelynek megoldásai harmonikus rezgések.

2. Ha a dugattyúban  $\lambda k$  fajhőjű ideális gáz van, akkor  $T(v) = a/v^\lambda$ , ahol  $a > 0$  állandó, és

$$d(v) = \frac{ka(\lambda + 1)}{v_o^{\lambda+2}\lambda}.$$

Adjunk ennek alapján becslést a gáz fajhőjére a rezgés frekvenciájából.

3. Legyen most a henger fala igen jó hővezető, azaz tekintsük a gáz folyamatát izotermikusnak. Írjuk le ekkor a dugattyú rezgését, és adjunk becslést a fajhőre ideális gáz esetén.

4. Zárjuk a gázt egy olyan gömb alakú edénybe, amelynek fala szabadon tágulhat vagy húzódhat össze. Írjunk fel mozgásegyenletet a térfogatváltozásra. Útmutatás: legyen  $m$  a fal,  $m_g$  a gáz tömege,  $N$  a gáz részecskeszáma. Ha a gömb sugara  $r$ , akkor egy  $A$  kis felületdarabnak megfelelő gömbi kúpban levő gáz tömege  $Am_g/4r^2\pi$ , tömegközéppontja a gömb közepétől  $r/3$  távolságra van. A felületdarabon levő fal tömege  $Am/4r^2\pi$ . A 39.2. pontban megismert módszer szerint a Newton-egyenletekből

$$\frac{m + \frac{2m}{3}}{4r^2\pi} \ddot{r} = P - P_a$$

adódik. Fejezzük ki  $r$ -et  $v$ -vel, írjuk be  $\mathcal{P}(v, T)$ -t  $P$  helyébe.

## 40. Kibővített termodinamikai testek és folyamataik

### 40.1. Bevezető gondolatok

A 39.2. pontbeli (\*) egyenletet átírhatjuk elsőrendű alakba is:

$$\dot{v} = u, \quad \dot{u} = f.$$

Ezen a formális átíráson túl nagy jelentősége van az  $u$  **térfogati sebesség** bevezetésének: az úgynevezett **kibővített közönséges termodinamikában** az eddigi változók mellett  $u$  is mint új önálló változó szerepel. A folyamat  $(v, T, u)$  vagy  $(e, v, u)$  mint az idő függvénye, és minden dinamikai mennyiséget, a  $q$  hővezetést, a  $w$  munkavégzést és az  $f$  **erőhatást** a folyamat azaz  $(v, T, u)$  vagy  $(e, v, u)$  függvényében kell megadnunk.

A kibővített közönséges termodinamikában tehát egy anyag állapota az eddigiektől eltérően nem a  $(v, T)$  illetve az  $(e, v)$  pár, hanem a  $(v, T, u)$  illetve az  $(e, v, u)$  hármas. Ez persze azt is maga után vonja, hogy az anyagok konstitúciós függvényeiben is megjelenhet – és meg is jelenik – az  $u$  változó, a térfogati sebesség.

Kérdés persze, hogy most is minden további nélkül vehetjük-e akár  $(v, T, u)$ -t akár  $(e, v, u)$ -t független változónak. Ha nagyon általánosak akarunk lenni, akkor biztosan nem. Mi most feltesszük, hogy sem a belső energiát sem a hőmérsékletet nem befolyásolja a térfogati sebesség (ez egyszerűbb, de még minden tekintetben kielégítő tárgyalást tesz lehetővé). Matematikailag ez azt fogja jelenteni, hogy  $T$  és  $e$  akármelyike választható független változónak, mint eddig.

A kontinuumok elméletében a nyomástenzor két részből tevődik össze: egy rugalmas (elasztikus) és egy súrlódó (viszkózus) részből. Az elasztikus rész felel meg a szokásos, közönséges termodinamikában is használt nyomásnak, a viszkózus rész a belső súrlódást jellemzi, és a sebességmező gradienseivel fejezhető ki. A sebességmező divergenciája, amely a gradiens nyoma, a fajlagos térfogat időderiváltjával áll kapcsolatban. Ezért a kibővített közönséges termodinamikában is elfogadjuk, hogy a nyomás

$$\hat{\mathcal{P}}(v, T, u) = \mathcal{P}(v, T) + \mathcal{P}_*(v, T, u)$$

alakú, ahol  $\mathcal{P}_o$  a már ismert “közönséges” (elasztikus) nyomás,  $\mathcal{P}_*$  pedig, a viszkózus nyomás, olyan függvény, amelyre  $\mathcal{P}_*(v, T, 0) = 0$  teljesül. Ez azt jelenti, hogy a térfogati sebesség befolyásolja a nyomást.

A kémiai potenciált is befolyásolhatja a térfogati sebesség, tehát

$$\hat{\mu}(v, T, u) = \mu(v, T) + \mu_*(v, T, u),$$

és szintén  $\mu_*(v, T, 0) = 0$ .

### 40.2. A kibővített termodinamikai anyag és test

**Definíció**  $A$   $(D, \epsilon, \mathcal{P}, \mu, R, \mathcal{P}_*, \mu_*)$  **hetest kibővített egyszerű termodinamikai anyagnak hívjuk**, ha  $(D, \epsilon, \mathcal{P}, \mu, R)$  egyszerű anyag, és

$$\mathcal{P}_* : D \times (m^3/s) \rightarrow (Pa), \quad \mu_* : D \times (m^3/s) \rightarrow (J)$$

folytonos függvények, amelyek folytonosan differenciálhatók  $R \times (m^3/s)$ -on, és minden  $(v, T) \in D$  esetén  $\mathcal{P}_*(v, T, 0) = 0$ ,  $\mu_*(v, T, 0) = 0$  teljesül.  $\epsilon$ ,  $\hat{\mathcal{P}} := \mathcal{P} + \mathcal{P}_*$  és  $\hat{\mu} := \mu + \mu_*$  a kibővített anyag fajlagos belső energiája, nyomása és kémiai potenciálja.

A kibővített termodinamikai anyag

- **entropikus**, ha a megfelelő közönséges anyag entropikus,
- **viszkózus**, ha  $\mathcal{P}_*(v, T, u) = 0$  akkor és csak akkor, ha  $u = 0$ .

A feltételek miatt van olyan  $\eta : R \times (m^3/s) \rightarrow (Pa\ s/m^3)$  folytonos függvény, amellyel

$$\mathcal{P}_*(v, T, u) = -\eta(v, T, u)u \quad ((v, T, u) \in R \times (m^3/s)),$$

és hasonló mondható  $\mu_*$ -ról is. Az anyag tehát pontosan akkor viszkózus, ha  $u \neq 0$  esetén  $\eta(v, T, u) \neq 0$ .

Természetesen a kibővített anyagot megadhatjuk kanonikus változóiban is, hiszen  $\epsilon$ -ből a hőmérséklet a szokásos módon kifejezhető a fajlagos belső energia és a fajlagos térfogat függvényében  $\mathbf{T}(\epsilon(v, T), v) = T$ . Ekkor értelemszerűen a  $\mathbf{P}$ ,  $\mathbf{P}_*$ ,  $\hat{\mathbf{P}} = \mathbf{P} + \mathbf{P}_*$  és  $\mu$ ,  $\mu_*$ ,  $\hat{\mu} = \mu + \mu_*$  jeleket használjuk az  $(e, v, u)$  változóiban megadott függvényekre; tehát például

$$\mathbf{P}(e, v) = \mathcal{P}(v, \mathbf{T}(e, v)), \quad \mathbf{P}_*(e, v, u) = \mathcal{P}_*(v, \mathbf{T}(e, v), u).$$

A kibővített termodinamikai testet formailag ugyanúgy definiáljuk, mint a közönséges testet:  $(D \times \mathbb{R}_0^+, \epsilon, \mathcal{P}, \mu, R, \mathcal{P}_*, \mu_*)$  illetve kanonikus változóiban  $(D \times \mathbb{R}_0^+, \mathbf{T}, \mathbf{P}, \mu, R, \mathbf{P}_*, \mu_*)$ .

Egy test állapota most – a kanonikus változókat használva –  $(e, v, u, N)$ , vagy  $(E, V, U, N) := (Ne, Nv, Nu, N)$ .

### 40.3. Folyamatok leírása

Egy test folyamata az állapotának időbeli változása, vagyis egy időintervallumon értelmezett  $t \mapsto (e(t), v(t), u(t), N(t))$  illetve  $t \mapsto (E(t), V(t), U(t), N(t))$  függvény, amely a

$$\dot{e} = q + w, \quad \dot{v} = u, \quad \dot{u} = f, \quad \dot{N} = G,$$

illetve

$$\dot{E} = Q + W + L, \quad \dot{V} = Gv + U, \quad \dot{U} = F, \quad \dot{N} = G$$

dinamikai egyenletnek tesz eleget.

Az egyenletek jobb oldalán álló mennyiségek fizikai értelmüket tekintve

- $q$  a **fajlagos hőátadás**,  $w$  a **fajlagos munkavégzés**,
- $f$  a **fajlagos erőhatás**,
- $G$  a **az átvándorlás**,
- $Q$  a **(teljes) hőátadás**,  $W$  a **(teljes) munkavégzés**,  $L$  az **energiaszállítás**,
- $F$  a **teljes erőhatás**,

amelyek az  $(e, v, u, N)$  illetve az  $(E, V, U, N)$  mennyiségektől és a testtel kölcsönhatásban álló testek és a környezet jellemző adataitól függenek.

Egyszerűen adódik, hogy

$$F = Gu + Nf.$$

A munkavégzés ideális, ha

$$w = -\hat{P}\dot{v} = -(P + P_*)u, \quad W = -\hat{P}\dot{V} = -(P + P_*)(Gv + U);$$

hasonlóan, az energiaszállítás ideális, ha

$$L = \hat{\mu}\dot{N} = (\mu + \mu_*)G$$

Ekkor a teljes és a fajlagos hőátadás összefüggése:

$$Q = Nq + G(Ts + P_*v - \mu_*).$$

Ha  $P_*$ -ot kicseréljük  $\pi$ -re,  $\mu_*$ -t  $\xi$ -re, akkor formailag minden olyan, mint 9.1.-9.4. pontban. Lényeges azonban a különbség: mindenképp ott  $\pi$  és  $\xi$  dinamikai mennyiségek voltak, tehát a test és másik test vagy a test és környezet kölcsönhatását jellemezték, így mindkettő adataitól függtek, és akkor vettek fel nulla értéket, ha a hőmérsékletek is, a nyomások is megegyeztek; itt viszont  $P_*$  és  $\mu_*$  a testre jellemző konstitúciós mennyiség, csak a test (kibővített) állapottól függenek, és akkor vesznek fel nulla értéket, ha a térfogati sebesség nulla. Továbbá itt a dinamikai mennyiségek a szokásos mennyiségeken kívül a térfogati sebességtől is függhetnek.

#### 40.4. Feladat

A mondottak azt sugallják, hogy a kibővített közönséges termodinamika a viszkozus nyomás megjelenítésével nem ideális munkavégzést vesz figyelembe. Ennek ellenére a hővezetést általában nem tekinthetjük tisztán közvetlennek. Mutassuk ezt meg 10.5. mintájára.

### 41. Egy test adott környezetben

#### 41.1. A dinamikai mennyiségek

Tekintsük egy olyan kibővített termodinamikai test folyamatait, amelyben a test

- tömege állandó,
- adott környezettel állhat mechanikai és termikus kapcsolatban (tömegcsere nincs a test és a környezet között),
- munkavégzése ideális.

Az állandó részecskeszám miatt használhatjuk a fajlagos mennyiségeket; a környezetet a hőmérsékletével és a nyomásával jellemezve, a hővezetést és az erőhatást az

$$(e, v, u, T_0, P_0) \mapsto \mathbf{q}(e, v, u, T_0, P_0), \quad (e, v, u, T_0, P_0) \mapsto \mathbf{f}(e, v, u, T_0, P_0)$$

folytonos függvényekkel adjuk meg, amelyek folytonosan differenciálhatók az értelmezési tartományuk belsején.

### 41.2. Az egyensúlyi tulajdonság

A dinamikai mennyiségek egyensúlyi tulajdonságát a következő elveken határozzuk meg: 1) az impulzusátadást a nyomáskülönbség határozza meg, 2) tekinthetünk csak közvetlen hővezetést (nem vezet ellentmondásra). Ezért elfogadjuk, hogy

- ha  $\mathbf{f} \neq 0$ , akkor  $\mathbf{f}(e, v, 0, T_0, P_0) = 0$  egyenértékű azzal, hogy  $P = P_0$ ,
- ha  $\mathbf{q} \neq 0$ , akkor  $\mathbf{q}(e, v, 0, T_0, P_0) = 0$  egyenértékű azzal, hogy  $T = T_0$ .

### 41.3. A disszipációs tulajdonság

A dinamikai mennyiségek disszipációs tulajdonságát most is a Clausius–Duhem-egyenlőtlenség analogonjaként fogalmazzuk meg. A hőátadásra vonatkozó rész majdnem ugyanolyan lesz, mint a közönséges esetben: Clausius–Duhem-egyenlőtlenségben szereplő hőmérsékletgradienst hőmérséklet-különbséggel helyettesítjük; a nevezőben levő hőmérséklet helyébe ugyanolyan joggal írhatjuk a különbség akármelyik tagját, vagy akár azok számtani közepét stb. Míg a közönséges esetben a test hőmérsékletét tettük a nevezőbe, itt a környezetét.

A Clausius–Duhem-egyenlőtlenségnek a munkavégzésre vonatkozó része a viszkózus nyomást tartalmazza, ezért ennek közvetlenebb analogonját is meg tudjuk most adni, mint a közönséges esetben.

A disszipációs egyenlőtlenségek közé számítjuk annak kifejezését is, hogy a 39.2. szerint a kontinuumfizika egyenleteivel való analógia alapján a térfogati sebesség a nyomáskülönbséggel (a nyomás gradiensevel) arányos.

Végül is azt követeljük meg, hogy

$$-\frac{\mathbf{q}(\boldsymbol{\epsilon}(v, T), v, u, T_0, P_0)}{T_0}(T - T_0) - \mathcal{P}_*(v, T, u)u \geq 0,$$

$$\mathbf{f}(\boldsymbol{\epsilon}(v, T), v, u, T_0, P_0)(\hat{\mathcal{P}}(v, T, u) - P_0) \geq 0,$$

ahol egyenlőség pontosan akkor áll, ha  $\mathbf{q}(\boldsymbol{\epsilon}(v, T), v, u, T_0, P_0) = 0$ ,  $\mathcal{P}_*(v, T, u) = 0$  és  $\mathbf{f}(\boldsymbol{\epsilon}(v, T), v, u, T_0, P_0) = 0$ .

Az egyenlőségre vonatkozó kijelentéseink nem tartalmaznak ellentmondást, noha az egyenlőség teljesül  $T = T_0$  és  $u = 0$  és  $\mathcal{P}(v, T, u) = P_0$  esetén is, ezek azonban maguk után vonják, hogy  $\mathbf{q}$ ,  $\mathcal{P}_*$  és  $\mathbf{f}$  értéke nulla.

Az első egyenlőtlenségben  $T = T_0$  helyettesítéssel csak a második tag marad, ami azt jelenti, hogy az önmagában is nemnegatív; ez azt jelenti, hogy a  $\mathcal{P}_*(v, T, u) = -\eta(v, T, u)u$  előállításban  $\eta$  értékei nemnegatívak.

Egyszerű átalakítással és a kanonikus változók használatával a disszipációs egyenlőtlenség első tagja átírható

$$\mathbf{q}(e, v, u, T_0, P_0) \left( \frac{1}{\mathbf{T}(e, v)} - \frac{1}{T_0} \right) - \frac{\mathbf{P}_*(e, v, u)u}{\mathbf{T}(e, v)} \geq 0$$

alakba.

### 41.4. A dinamikai egyenlet

A 39. fejezetben tárgyalt rendszer tökéletesen beilleszthető a kibővített termodinamika keretei közé, sőt még általánosítani is tudjuk úgy, hogy a viszkózitást is figyelembe vesszük, azaz a 39.2. (\*\*) egyenletében a közönséges nyomás helyett a kibővített nyomást írjuk be.

A következőkben azokra az esetekre szorítkozunk, amelyekben a 41.1. pontban mondottakon túl

- a környezet  $T_a$  hőmérséklete és  $P_a$  nyomása állandó,
- az erőhatás

$$\mathbf{f}(e, v, u, T_0, P_0) = \delta(\hat{\mathbf{P}}(e, v, u) - P_0), \quad (*)$$

alakú, ahol  $\delta$  állandó, amely a disszipációs tulajdonság miatt pozitív, azaz  $0 < \delta \in (m^4/kg)$ ,

- a folyamatok a test reguláris tartományában futnak.

A dinamikai egyenlet:

$$\begin{aligned} \dot{e} &= \mathbf{q}(e, v, u, T_a, P_a) - \hat{\mathbf{P}}(e, v, u)u, \\ \dot{v} &= u, \\ \dot{u} &= \delta(\hat{\mathbf{P}}(e, v, u) - P_a). \end{aligned}$$

Ha a fajlagos belső energia helyett a hőmérsékletet használjuk változóként, akkor

$$\begin{aligned} \dot{v} &= u, \\ \dot{T} &= \frac{1}{c_v(v, T)} \left( \mathbf{q}(\boldsymbol{\epsilon}(v, T), v, u, T_a, P_a) - \left( \frac{\partial \boldsymbol{\epsilon}(v, T)}{\partial v} + \hat{\mathcal{P}}(v, T, u) \right) u \right), \\ \dot{u} &= \delta(\hat{\mathcal{P}}(v, T, u) - P_a). \end{aligned}$$

## 41.5. Kényszer nélküli folyamatok

### 41.5.1. Az egyensúly egyértelmősége

$(e_o, v_o, 0)$  pontosan akkor egyensúly, ha

$$\mathbf{T}(e_o, v_o) = T_a, \quad \hat{\mathbf{P}}(e_o, v_o, 0) = P_a.$$

Másként ugyanez:  $(v_o, T_o, 0)$  pontosan akkor egyensúly, ha

$$T_o = T_a, \quad \hat{\mathcal{P}}(v_o, T_o, 0) = P_a.$$

Mínt hogy  $\hat{\mathbf{P}}(e_o, v_o, 0) = \mathbf{P}(e_o, v_o)$ , adott fázisban az egyensúlyt ezek az egyenlőségek egyértelműen meghatározzák.

### 41.5.2. Az egyensúly stabilitása

**Állítás** *Tegyük fel, hogy*

$$\mathbf{q}(\boldsymbol{\epsilon}(v, T), v, u, T_a, P_a) = -\lambda(T - T_a),$$

ahol  $0 < \lambda \in (J/sK)$ . Ha a test anyaga teljesíti a hőtágulási tulajdonságot, akkor az egyensúly aszimptotikusan stabil.

**Bizonyítás** A hőmérséklettel felírt dinamikai egyenlet jobb oldalának deriváltja az egyensúlyban

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -\frac{\lambda}{c_o} & -\frac{n_o}{c_o} \\ -\delta b_o & \delta a_o & -\delta \eta_o \end{pmatrix},$$



ahol  $c_o := c_v(v_o, T_o)$ ,  $\eta_o := \eta(v_o, T_o, 0)$ ,

$$n := \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial v} + \mathcal{P}, \quad a := \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}, \quad b := -\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v},$$

és a 0 index azt jelenti, hogy ezeket a mennyiségeket a  $(v_o, T_o, 0)$  egyensúlyban kell venni (vegyük észre, hogy a fenti kifejezésekben az eredetileg szereplő  $\hat{\mathcal{P}}$  helyett az egyensúlyi  $u = 0$  miatt  $\mathcal{P}$  jelent meg). Ennek a mátrixnak a karakterisztikus polinomja

$$x \mapsto x^3 + \left( \frac{\lambda}{c_o} + \delta \eta_o \right) x^2 + \delta \left( a_o \frac{n_o}{c_o} + \eta_o \frac{\lambda}{c_o} + b_o \right) x + \delta b_o \frac{\lambda}{c_o}.$$

A belső stabilitás feltételei miatt  $b_o > 0$ , a hőtágulási tulajdonság miatt  $a_o n_o \geq 0$ , és a disszipációs tulajdonság miatt  $\eta_o \geq 0$ ; ezért a Ruth-Hurwitz-kritériumból azonnal adódik, hogy a mátrix sajátértékei negatívak, és ez maga után vonja az aszimptotikus stabilitást.

### 41.5.3. Entropikus test egyensúlyának stabilitása

**Állítás** *Ha a test entropikus, akkor az egyensúly stabil, és ha a test viszkózus is, akkor aszimptotikusan stabil.*

**Bizonyítás** Most az energiát használjuk változóként. Legyen  $\mathbf{s}$  a szóban forgó anyag fajlagos entrópiája. Az

$$(e, v, u) \mapsto \mathbf{L}(e, v, u) := \mathbf{s}(e, v) - \frac{e + P_a v}{T_a} - \frac{u^2}{2\delta T_a}$$

függvény deriváltja

$$\frac{\partial \mathbf{L}}{\partial e} = \frac{1}{\mathbf{T}} - \frac{1}{T_a}, \quad \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial v} = \frac{\mathbf{P}}{\mathbf{T}} - \frac{P_a}{T_a}, \quad \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial u} = -\frac{u}{\delta T_a},$$

nulla az egyensúlyban, és

$$\mathbf{D}^2 \mathbf{L} = \begin{pmatrix} \mathbf{D}^2 \mathbf{s} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\frac{1}{\delta T_a} \end{pmatrix}$$

negatív definit (ahol természetesen  $\mathbf{D}^2 \mathbf{s}$  egy kétszer-kettes mátrix, tehát  $\mathbf{0}$  is két – oszlopban illetve sorban álló – nullát jelöl). Ezért  $\mathbf{L}$ -nek szigorú maximuma van az egyensúlyban.

A dinamikai egyenlet szerinti deriváltja – a szokásos szimbolikus jelölésekkel

$$\dot{\mathbf{L}} = \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_a} \right) (q - \hat{P}u) - \left( \frac{P}{T} - \frac{P_a}{T_a} \right) u + \frac{\hat{P} - P_a}{T_a} = q \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_a} \right) - \frac{P_* u}{T},$$

amelynek a disszipációs tulajdonság szerint minimuma van az egyensúlyban; a minimum szigorú, ha a test viszkózus.

## 41.6. Izoterm folyamatok

### 41.6.1. Az egyensúly egyértelmősége

Izoterm folyamatokra – a test hőmérséklete a  $T_a$  állandó – az első főtétel arra szolgál, hogy meghatározza a hőátadást:

$$\mathbf{q}(\boldsymbol{\epsilon}(v, T_a), v, u, T_a, P_a) = \left( \frac{\partial \boldsymbol{\epsilon}(v, T_a)}{\partial v} + \hat{\mathcal{P}}(v, T_a, u) \right) u.$$

Ekkor

$$U(T_a) := \{(v, T_a, u) \mid v \in (m^3)^+, u \in (m^3/s)\}$$

a dinamikai egyenlet invariáns részsokasága, amelyet természetes módon paraméterezhetünk  $(v, u)$ -val (természetesen itt az  $U$  betűnek semmi köze a 40.2.-40.3. pontban szereplő mennyiséghez). A redukált dinamikai egyenlet:

$$\dot{v} = u, \quad \dot{u} = \delta(\hat{\mathcal{P}}(v, T_a, u) - P_a).$$

Ennek  $(v_o, 0)$  akkor és csak akkor egyensúlya, ha  $\mathcal{P}_o(v_o, T_a) = P_a$ ; ez adott fázisban egyértelműen meghatározza  $v_o$ -t.

### 41.6.2. Az egyensúly stabilitása

**Állítás** Ha  $\eta_o := \eta(v_o, T_a, 0) > 0$ , akkor az  $U(T_a)$  feltétel mellett az egyensúly aszimptotikusan stabil.

**Bizonyítás** A fenti redukált dinamikai egyenlet jobb oldalának deriváltja az egyensúlyban ( $b_o$  a 41.5.2. pontban meghatározott mennyiség):

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -\delta b_o & -\delta \eta_o \end{pmatrix},$$

amelynek a sajátértékei negatívak.

### 41.6.3. Entropikus test egyensúlyának stabilitása

**Állítás** Ha a test entropikus, akkor az  $U(T_a)$  feltétel mellett az egyensúly stabil, és ha a test viszkózus is, akkor aszimptotikusan stabil.

**Bizonyítás** Az előző pontban bevezetett függvénnyel most

$$(v, u) \mapsto \Lambda(v, u) := T_a \mathbf{L}(\boldsymbol{\epsilon}(v, T_a), v, u)$$

a Ljapunov-függvény a redukált dinamikai egyenlet egyensúlyára. Első deriváltja

$$\left( \mathcal{P}(v, T_a) - P_a, -\frac{u}{\delta} \right)$$

nulla az egyensúlyban, a második deriváltja

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{\delta} \end{pmatrix}$$

pedig nyilvánvalóan negatív definit, tehát az egyensúlyban szigorú maximuma van.

$\Lambda$ -nak a redukált dinamikai egyenlet szerinti deriváltja pedig  $-\mathcal{P}_*(v, T_a, u)u$ , amely a disszipációs tulajdonság miatt nemnegatív, és pozitív, ha a test viszkózus.

**41.6.4. Megjegyzés**

Ha  $\mathcal{P}_* = 0$  (a test nem viszkózus), akkor a redukált dinamikai egyenlet

$$\dot{v} = u, \quad \dot{u} = \delta(\mathcal{P}(v, T_a) - P_a),$$

amelyről jól ismert, hogy a megoldásai periodikusak (az egyensúly stabil de nem aszimptotikusan).

Lényegében ez az egyenlet szerepelt a 39.3. 3 feladatban.

**41.7. Adiabatikus folyamatok**

Nincs hőátadás,  $\mathbf{q} = 0$ .

**41.7.1. Viszkózitás nélküli test egyensúlya**

Viszkózitás nélküli testre  $\mathcal{P}_* = 0$ . Ekkor az első főtétel a szokásos differenciálegyenletet adja, vagyis a folyamatok a szokásos adiabatákon futnak. Egy  $C$  adiabatát a 4.2. pontbeli differenciálegyenlet egy  $v \mapsto \mathcal{T}(v)$  megoldásaként állíthatunk elő. A  $C \times (m^3/s)$  halmaz a dinamikai egyenlet invariáns részsokasága, amelyet természetes módon paraméterezhetünk a  $(v, u) \mapsto (v, \mathcal{T}(v), u)$  függvényvel. A redukált dinamikai egyenlet:

$$\dot{v} = u, \quad \dot{u} = \delta(\mathcal{P}(v, \mathcal{T}(v), u) - P_a).$$

Ennek  $(v_o, u)$  pontosan akkor egyensúlya, ha  $\mathcal{P}(v_o, \mathcal{T}(v_o)) = P_a$ ; az egyensúly egy adiabatán egy fázisban egyértelműen meg van határozva.

Lényegében ezt a redukált egyenletet vizsgáltuk a 39.3. 1. feladatban. Az ott vázoltak alapján igaz:

**Állítás** *Ha a test viszkózitásmentes és teljesíti a hőtágulási feltételt,  $C$  a test egy adiabatája, akkor a  $C \times (m^3/s)$  feltétel mellett az egyensúly stabil.*

**41.7.2. Viszkózus test egyensúlya**

Ha a  $\mathcal{P}_* \neq 0$ , akkor sajnos az első főtétel nem lineáris  $\dot{v}$ -ben, így nem tudunk belőle – és másként se – invariáns részsokaságot meghatározni, tehát nem tudjuk redukálni a dinamikai egyenletet; maradunk az eredetnél. Ennek egyensúlyai a

$$E := \{(v_o, T_o, 0) \mid \mathcal{P}_o(v_o, T_o) = P_a\}$$

halmazt – egy dimenziós részsokaságot – alkotják. A  $(v_o, T_o, 0)$  egyensúlyban az  $E$  részsokaság érintőterét a  $(a_o, b_o, 0)$  vektor feszíti ki, ahol a 41.5.2. pontbeli jelöléseket alkalmaztuk.

**Állítás** *Tegyük fel, hogy  $\eta_o := \eta(v_o, T_o, 0) > 0$  minden  $(v_o, T_o, 0) \in E$  esetén. Ekkor  $E$  szigorúan aszimptotikusan stabil.*

**Bizonyítás** A dinamikai egyenlet jobb oldalának a deriváltját egy  $(v_o, T_o, 0)$  egyensúlyban megkapjuk, ha a 41.5.2. pontbeli mátrixban  $\lambda$  helyébe nullát írunk. Az így kapott mátrix nulla sajátértékének sajátvektora  $(a_o, b_o, 0)$  – az  $E$  érintővektora az adott pontban –, a mátrix nem nulla sajátértékei negatívak. A Függelék 4.3.2. tételére hivatkozva be is fejeztük a bizonyítást.

## 41.8. Izobár folyamatok

### 41.8.1. Az egyensúly egyértelmősége

Most a dinamikai mennyiségek olyanok, hogy

$$U(P_a) := \{(e, v, u) \mid \hat{\mathbf{P}}(e, v, u) = P_a\}$$

a dinamikai egyenlet invariáns halmaza.

Vegyük azt az egyszerű esetet, amikor  $\eta > 0$  állandó. Ekkor  $U(P_a)$ -ban

$$u = \frac{\mathbf{P}(e, v) - P_a}{\eta}, \quad (**)$$

azaz  $U(P_a)$  paraméterezhető  $(e, v)$ -vel, és az így redukált dinamikai egyenlet:

$$\begin{aligned} \dot{e} &= \mathbf{q}(e, v, (\mathbf{P}(e, v) - P_a)/\eta, T_a, P_a) - P_a \frac{\mathbf{P}(e, v) - P_a}{\eta}, \\ \dot{v} &= \frac{\mathbf{P}(e, v) - P_a}{\eta}. \end{aligned}$$

$(e_o, v_o)$  pontosan akkor egyensúlya a redukált dinamikai egyenletnek, ha

$$\mathbf{T}(e_o, v_o) = T_a, \quad \mathbf{P}(e_o, v_o) = P_a;$$

ezek az összefüggések az adott fázisban egyértelműen meghatározzák az egyensúlyt.

**Állítás** *Ha  $\eta > 0$  állandó és a test entropikus, akkor az  $U(P_a)$  feltétel mellett az egyensúly aszimptotikusan stabil.*

**Bizonyítás** Az

$$(e, v) \mapsto \mathbf{L}(e, v) := \mathbf{s}(e, v) - \frac{e + P_a v}{T_a}$$

függvény szolgál a redukált dinamikai egyenlet egyensúlyának Ljapunov-függvényének. A szokásos módon egyszerűen láthatjuk, hogy szigorú maximuma van az egyensúlyban.

A redukált egyenlet szerinti deriváltja – elnagyolt jelöléssel –

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{L}} &= \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_a} \right) \left( q - P_a \frac{P - P_a}{\eta} \right) + \left( \frac{P}{T} - \frac{P_a}{T_a} \right) \left( \frac{P - P_a}{\eta} \right) = \\ &= \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_a} \right) q + \frac{(P - P_a)^2}{T\eta}. \end{aligned}$$

A (\*\*)-összefüggés miatt itt éppen disszipációs tulajdonságban szereplő mennyiség jelenik meg, tehát a  $\dot{\mathbf{L}}$ -nek az egyensúlyban szigorú minimuma van.

## 41.9. A kibővített dinamikai egyenletek határeset

Felmerül a kérdés, mi a kapcsolat a közönséges termodinamika és a kibővített közönséges termodinamika között, és ezt a kapcsolatot – ha van – miként önthetjük formába.

Tekintsük az egyszerű esetet, amikor  $\eta > 0$  állandó. Ekkor a dinamikai egyenletek (elnagyolt jelöléssel) :

$$\dot{e} = q - (P - \eta u)u, \quad \dot{v} = u, \quad \dot{u} = \delta(P - \eta u - P_a). \quad (*)$$

A 39.2. pontbeli speciális esetben

$$\delta = \frac{A^2}{N(m + m_g/2)}.$$

A közönséges termodinamikában az impulzusátadást elhanyagoltuk, azaz a tömegeket nullának vettük. Ez annak felel meg a fenti egyenletekben, hogy  $\delta$  tart a végtelenhez, amit úgy tudunk jól megfogni, hogy az

$$\frac{1}{\delta}\dot{u} = P - \eta u - P_a$$

egyenletben  $1/\delta$  tart a nullához.

E határátmenet formális elvégzésével  $u = \frac{P - P_a}{\eta}$ , és így kapjuk, hogy

$$\dot{e} = q - P_a f, \quad \dot{v} = f := \frac{P - P_a}{\eta}. \quad (**)$$

A (\*) harmadik egyenlete jobb oldalának  $u$  szerinti parciális deriváltja negatív, ezért a (\*) egyenlet  $(e(0), v(0), \frac{P(e(0), v(0)) - P_a}{\eta})$  kezdeti értékű megoldása a 0 utáni időkre a (\*\*) egyenlet  $(e(0), v(0))$  kezdeti értékű megoldásához tart, miközben  $1/\delta$  tart a nullához, amint ezt tudjuk a differenciálegyenletek elméletéből.

A (\*\*) egyenlet a közönséges termodinamikai egyenlet közelítése abban az esetben, amikor a test közönséges nyomásának  $P$  értéke közel van a környezet  $P_a$  nyomásához. Azt mondhatjuk tehát, hogy – legalábbis a vizsgált speciális esetben – az adott környezetben levő test kibővített termodinamikai leírása megközelíti a közönséges leírást, ha a test és a vele kapcsolatban álló mechanikai test tömege a nullához tart, valamint a test közönséges nyomása és a környezet nyomása nem tér el egymástól jelentősen.

#### 41.10. Feladatok

1. Mutassuk meg, hogy izochór – állandó térfogatú – folyamatokra a kibővített közönséges termodinamika visszaadja a közönséges termodinamika formuláit.

2. Igazoljuk, hogy a 41.5.2. állítás akkor is igaz, ha  $\lambda$  és  $\delta$  nem állandók, de az egyensúlyban pozitív értéket vesznek fel.

Továbbá akkor is igaz marad az állítás, ha az erőhatás  $\delta(\hat{P} - P_a) + \phi(u)$  alakú, ahol  $\phi$  differenciálható, és  $\phi(0) = 0$ ,  $\phi'(0) = 0$ .

3. Illesszük a 39.3. 4. feladatot a kibővített közönséges termodinamika kezei közé. Mit tudunk mondani az egyensúly stabilitásáról?

4. Tárgyaljuk az izobár folyamatokat a  $(v, T, u)$  változóban, és bizonyítsunk be egy stabilitási tételt a linearizációs módszerrel.

## 42. A kibővített közönséges termodinamika korlátai

A kibővített közönséges termodinamika nagyon jó eredményeket szolgáltat adott környezetben levő test állandó részecskeszámú folyamatainak leírására (eléggé speciális erőhatás esetén), arra is jól rámutat, milyen folyamatokra alkalmazható sikeresen a közönséges leírás. Sajnos azonban a kibővített közönséges termodinamika nem működik megfelelően több test kölcsönhatásának leírására. Ennek fő oka az, hogy egy test térfogati sebessége a testhez rendelt változó, ezért – ellentétben a közönséges esettel – nem bontható szét kölcsönható testpárok mennyiségeinek az összegére. Egy állandó részecskeszámú testekből álló rendszer esetén a közönséges termodinamikában

$$\dot{V}_i = F_i = \sum_{k=1}^M F_{ik},$$

itt viszont

$$\dot{V}_i = U_i,$$

és  $U_i$  az  $i$ -ik test konstitúciós változója. Ezért a disszipációs tulajdonságot – amelyben a térfogati sebesség is szerepel – sem lehet testpárokra megfogalmazni. Gondolhatnánk arra, hogy állítsuk fel a disszipációs tulajdonságot testenként, ami a közönséges termodinamikában annak felelne meg, hogy összegezzük testenként a vele kapcsolatban állókra vonatkozó egyenlőtlenséget. Ekkor 41.3. alapján például három testre azt követelnénk meg, hogy

$$-\frac{Q_{12}}{T_2}(T_1 - T_2) - \frac{Q_{13}}{T_3}(T_1 - T_3) - P_{1*}U_1 \geq 0,$$

de ugyanolyan joggal azt is előírhatnánk, hogy

$$Q_{12} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + Q_{13} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right) - \frac{P_{1*}U_1}{T_1} \geq 0.$$

Az még a kisebb baj, hogy e két egyenlőtlenség nem egyenértékű, hiszen rajtunk áll, hogy melyik javára döntünk, ha van indokunk.

Az indok természetesen az volna, hogy melyik biztosítja – legalábbis egyszerű esetekben – az egyensúly aszimptotikus stabilitását. Viszont az egyik legegyszerűbb esetben, amikor két entropikus test hat kölcsön a környezettől elszigetelve, az entrópiának a 41.5.2. pontban szereplőhöz hasonló módosítása – sem más módosítása – nem lesz Ljapunov-függvény az aszimptotikus stabilitásra: ott nagyon lényegesen kihasználtuk, hogy a módosító tag nevezőjében a környezet állandó hőmérséklete áll.

Sajnos az sem látszik, hogy adott környezetben levő de változó részecskeszámú testre hogyan definiáljuk értelmesen a disszipációs tulajdonságot.

# IX. ELEKTROMÁGNESES JELENSÉGEK A TERMODINAMIKÁBAN

Jól ismert, mindennapos jelenség, hogy az elektromos áramot vezető test felmelegszik. Kevésbé hétköznapi, de jól ismert jelenség, hogy fémek mágnesezésük során felmelegsznek. Az elektromos áramok elméletében fontos szerepet játszik a testek ellenállása, amelyről köztudott, hogy függ a hőmérséklettől; általában növekszik a hőmérséklet növekedésével. Ugyancsak függ a hőmérséklettől a mágneses permeabilitás, amely a mágneses mező és a mágnesezettség kapcsolatát írja le.

Ebben a részben azt vizsgáljuk, hogyan befolyásolja az elektromágnesség a testek termodinamikai állapotát, és hogyan függnek az elektromágneses jelenségek a testek állapotától.

Előre kell bocsátanunk, hogy itt csak meglehetősen szűk keretek között mozoghatunk, ugyanis a homogén testek elméletében az elektromágneses mennyiségeket is homogénnek kell tekintenünk, és ez viszonylag ritkán jó közelítés. Említettük az előszóban, hogy valóságos folyamatban a testek nem homogének, mégis annak tekinthetjük őket nagyon sok esetben: például akkor, ha homogén egyensúly közelében futó folyamatokat vizsgálunk. Viszont egy testben az elektromágneses mező még egyensúlyban is – azaz amikor időben nem változik – a legritkább esetben homogén.

Felhívjuk a figyelmet arra, hogy az elektromos és a mágneses mező, az elektromos és a mágneses dipólus stb. relatív azaz megfigyelőtől függő mennyiségek; az abszolút azaz megfigyelőktől független fogalom az elektromágnesség. Az elektromos töltés is abszolút. A termodinamikai test fogalma impliciten mindig feltételez egy tehetetlenségi megfigyelőt, amelyhez képest a test nyugalomban van, ezért az elektromágnesség és termodinamika kapcsolatában elektromos és mágneses mezőről, elektromos és mágneses dipólusról beszélünk, ami természetesen a test által meghatározott megfigyelőre vonatkozó mennyiségeket jelenti.

Végül szót kell ejtenünk a mértékegységekről. Eddig az SI mértékrendszerrel használtuk, és most sem akarunk nagyon eltérni tőle, azonban az elektromágnesség formuláit nehézkessé teszi a minduntalan felbukkanó  $\epsilon_0$  vákuum-permittivitás és  $\mu_0$  vákuum-permeabilitás. Ezért mi bizonyos elektromos mennyiségek SI-mértékegysége helyett azok  $\sqrt{\epsilon_0}$ -szorosát illetve  $1/\sqrt{\epsilon_0}$ -szorosát, bizonyos mágneses mennyiségek SI-mértékegysége helyett azok  $\sqrt{\mu_0}$ -szorosát illetve  $1/\sqrt{\mu_0}$ -szorosát használjuk. Természetesen  $\sqrt{\epsilon_0}$ -nak és  $\sqrt{\mu_0}$ -nak pontos matematikai értelem adható, de ezzel itt nem foglalkozunk. Az SI mértékrendszer egy hibája abból ered, hogy korábban ösztévesztették a  $\mathbb{H}$  és  $\mathbb{B}$  mágneses mennyiségek szerepét, elektromos analógiák alapján azt hitték, az előbbi jel-

lemzi a mágneses mező erősségét oly módon, hogy az  $\mathbf{m}$  mágneses dipólusra ható forgatónyomaték  $\mathbf{m} \times \mathbb{H}$ . Ez a tévedés tovább él, noha elméleti és kísérleti tények már régóta bizonyították, hogy  $\mathbb{B}$  a mágneses mező erőssége. A tévedés folytán persze úgy állapították meg a mágneses momentum mértékegységét, hogy  $\mathbf{m}$  mértékegysége szorozva  $\mathbb{H}$  mértékegységével  $J$  (*joule*) legyen. Mi itt a továbbiakban a mágneses momentum SI-mértékegységét arra alapozzuk, hogy  $\mathbf{m}$  és  $\mathbb{B}$  mértékegységének a szorzata *joule*; ez a szokásoshoz képest egy  $\mu_0$ -val való osztást jelent.

Táblázatba foglaljuk az SI- és az általunk használt mértékegységeket a jobb tájékozódás érdekében.

A töltés SI-mértékegysége a *coulomb*, melyet azonban az áramerősség  $A$  (*amper*) mértékegységével  $As$  (*amperszekundum*) formában szokás használni. A feszültség mértékegysége  $V := J/As$  (*volt*).

Az elektromágneses mennyiségek általunk használt szimbólumai és SI-mértékegységei a következők:

|                                      |            |
|--------------------------------------|------------|
| $C$ elektromos töltés:               | $As$ ,     |
| $U$ elektromos potenciál:            | $V$ ,      |
| $\mathbb{E}$ elektromos mező:        | $V/m$ ,    |
| $\mathbb{D}$ elektromos gerjesztés:  | $As/m^2$ , |
| $\mathbf{p}$ elektromos dipólus:     | $Asm$ ,    |
| $\mathbb{P}$ elektromos polarizáció: | $As/m^2$ , |
| $\epsilon_0$ vákuum-permittivitás:   | $As/Vm$ ,  |
| $\mathbb{B}$ mágneses mező:          | $Vs/m^2$ , |
| $\mathbb{H}$ mágneses gerjesztés:    | $A/m$ ,    |
| $\mathbf{m}$ mágneses momentum:      | $Am^2$ ,   |
| $\mathbb{M}$ mágnesezettség:         | $A/m$ ,    |
| $\mu_0$ vákuum-permeabilitás:        | $Vs/Am$ .  |

Mi ezt úgy módosítjuk, hogy az elektromos töltés, a dipólus, a polarizáció valamint az elektromos gerjesztés SI-mértékegységét elosztjuk  $\sqrt{\epsilon_0}$ -nal, az elektromos potenciál és az elektromos mező SI-mértékegységét megszorozzuk  $\sqrt{\epsilon_0}$ -nal; a mágneses mező SI-mértékegységét elosztjuk  $\sqrt{\mu_0}$ -lal, a mágneses momentum, a mágnesezettség és a mágneses gerjesztés SI-mértékegységét megszorozzuk  $\sqrt{\mu_0}$ -lal, tehát a mértékegységeink ezek lesznek:

|                                      |                               |
|--------------------------------------|-------------------------------|
| $C$ elektromos töltés:               | $As/\sqrt{\epsilon_0}$ ,      |
| $U$ elektromos potenciál:            | $\sqrt{\epsilon_0}V$ ,        |
| $\mathbb{E}$ elektromos mező:        | $\sqrt{\epsilon_0}V/m$ ,      |
| $\mathbb{D}$ elektromos gerjesztés:  | $As/(m^2\sqrt{\epsilon_0})$ , |
| $\mathbf{p}$ elektromos dipólus:     | $Asm/\sqrt{\epsilon_0}$ ,     |
| $\mathbb{P}$ elektromos polarizáció: | $As/(m^2\sqrt{\epsilon_0})$ , |
| $\mathbb{B}$ mágneses mező:          | $Vs/(m^2\sqrt{\mu_0})$ ,      |
| $\mathbb{H}$ mágneses gerjesztés:    | $\sqrt{\mu_0}A/m$ ,           |
| $\mathbf{m}$ mágneses momentum:      | $\sqrt{\mu_0}Am^2$ ,          |
| $\mathbb{M}$ mágnesezettség:         | $\sqrt{\mu_0}A/m$ .           |

Ha tehát a formuláinkban az alábbi bal oszlopban álló jeleket a jobb oldali megfelelő jelekkel helyettesítjük, akkor megkapjuk az SI-mértékegységekre vonatkozó formulákat:



$$\begin{aligned}
C & C/\sqrt{\epsilon_0}, \\
U & \sqrt{\epsilon_0}U, \\
\mathbb{E} & \sqrt{\epsilon_0}\mathbb{E}, \\
\mathbb{D} & \mathbb{D}/\sqrt{\epsilon_0}, \\
\mathbf{p} & \mathbf{p}/\sqrt{\epsilon_0}, \\
\mathbb{P} & \mathbb{P}/\sqrt{\epsilon_0}, \\
\mathbb{B} & \mathbb{B}/\sqrt{\mu_0}, \\
\mathbb{H} & \sqrt{\mu_0}\mathbb{H}, \\
\mathbf{m} & \sqrt{\mu_0}\mathbf{m}, \\
\mathbb{M} & \sqrt{\mu_0}\mathbb{M}.
\end{aligned}$$

Mivel

$$(\epsilon_0) = \left( \frac{As}{Vm} \right), \quad (\mu_0) = \left( \frac{Vs}{Am} \right),$$

könnyű látni, hogy

$$(As/\sqrt{\epsilon_0}) = (\sqrt{Jm}), \quad (\sqrt{\epsilon_0}V) = (\sqrt{J/m}),$$

$$(\epsilon_0 V/m) = (As/m^2 \sqrt{\epsilon_0}) = (Vs/m^2 \sqrt{\mu_0}) = (\sqrt{\mu_0} A/m) = (\sqrt{J/m^3}),$$

ezért  $\mathbb{E}$ ,  $\mathbb{D}$ ,  $\mathbb{P}$ ,  $\mathbb{B}$ ,  $\mathbb{H}$  és  $\mathbb{M}$  mértékegysége azonos.

## 43. Elektromosan tölthető termodinamikai testek

### 43.1. A töltött test potenciálja

Töltések elektromágneses mezőt hoznak létre. Ha olyan jelenségekre korlátozódunk, amelyben a töltések áramlása (makroszkópikus mozgása) a testben nem túl gyors, akkor a mágneses mezőt figyelmen kívül hagyhatjuk, és az elektromos mezőt közel sztatikusnak, azaz potenciálisnak vehetjük. A töltés az elektromos-ságot jellemző extenzív mennyiség, a potenciál pedig a hozzá tartozó intenzív mennyiség.

Molekuláris szinten a testek elektromos töltöttségét kétféleképpen képzelhetjük el:

- 1) a részecskékhez kötött töltésekkel (szigetelők)
- 2) a részecskék között szabadon mozgó töltésekkel (fémek); természetesen ekkor sem teljesen szabadok a töltések, hiszen egymással és az anyag részecskéivel is kölcsönhatnak.

Idézzünk fel néhány elemi ismeretet elektrosztatikából. Vigyünk  $C$  töltést egy  $R$  sugarú gömbre. Ha ez a gömb fém, akkor egyensúlyban a töltés a felületén helyezkedik el, a potenciál a gömbben konstans, értéke

$$U = \frac{1}{4\pi} \frac{C}{R}.$$

Itt tehát a potenciál homogén a testen, a töltéseloszlás nem. Vegyük úgy, mintha az volna. A potenciál értéke

$$U = \gamma_v C, \quad \gamma_v := \frac{1}{\sqrt[3]{3(4\pi)^2 V}},$$

ahol  $V$  a test térfogata. A potenciál tehát a töltéstől és a test térfogatától függ. Formulánkból azt is láthatjuk, hogy a potenciál nem fejezhető ki csupán a fajlagos töltéssel és a fajlagos térfogattal.

Ha a test szigetelő, akkor létrehozhatunk benne egyenletes töltéeloszlást; ekkor a potenciál a gömbben nem állandó; gömbszimmetrikus, a középponttól  $r$  távolságra az értéke

$$U(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Cr^2}{R^3},$$

ahol  $\epsilon$  az anyag (relatív) permittivitása (vagy más néven dielektromos tényezője). Itt tehát a töltéeloszlás homogén, a potenciál nem. Vegyük úgy, mintha az volna, és helyettesítsük az

$$\frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{C}{3R}$$

átlagértékével, amelyet úgy kaptunk, hogy integráltuk a potenciált 0-tól  $R$ -ig, és eredményt osztottuk  $R$ -rel. Ugyanúgy, mint az előbb, megállapíthatjuk, hogy a potenciál nem fejezhető ki csupán a fajlagos térfogattal és a fajlagos töltéssel. Természetesen itt is megadható, mint a  $C$  töltés és a  $V$  térfogat függvénye:

$$U = \gamma_s C, \quad \gamma_s := \frac{1}{3\epsilon \sqrt[3]{3(4\pi)^2 V}} = \frac{\gamma_v}{3\epsilon}.$$

Ezek az egyszerű példák is mutatják, milyen durva feltevés a mennyiségek homogenitása. Továbbá gondolatmenetünk gömb alakú testre érvényes; egészen más eredményre jutnánk más alak esetén. A töltés keltette potenciál erősen függ a test alakjától.

A potenciál nemcsak a töltéstől, hanem a test termodinamikai jellemzőitől is függ: az előző példák mutatják, hogy a potenciál a térfogattól (sőt a test alakjától) is függ. Szerepel azonban a képletben (legalábbis a szigetelő esetén) a permittivitás, amelyről köztudott, hogy függ a test fázisától, és adott fázisban a hőmérséklettől és a nyomástól.

A testek molekuláris szerkezetére alapozott megfontolások eredményezik a Clausius–Mosotti-formulát (lásd 49.4.), amely szerint

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{\alpha}{3v},$$

ahol  $\alpha$  valamely állandó és  $v$  a fajlagos térfogat. Átrendezve és kiírva a változókat is azt kapjuk, hogy

$$\epsilon(v, T) = 1 + \frac{3\alpha}{3v - \alpha},$$

azaz a permittivitás csak a fajlagos térfogattól függ, a hőmérséklettől nem. Ez furcsának tűnhet, hiszen “köztudott”, hogy a permittivitás függ a hőmérséklettől. Ez igaz is, ha – a gyakorlati alkalmazásoknak megfelelően – a fajlagos térfogatot az anyag adott fázisára vonatkozóan a hőmérséklet és a nyomás függvényének tekintjük; ekkor a szokásos jelölésekkel

$$\epsilon(T, P) = 1 + \frac{3\alpha}{3v(T, P) - \alpha}.$$

A Clausius–Mosotti-formula – amely a kísérletek tanúsága szerint igen jól alkalmazható sok esetben – természetesen nem általános érvényű, a permittivitás bonyolultabban is függhet az anyag termodinamikai jellemzőitől. Vannak

olyan anyagok (a fémek és jó néhány szigetelő), amelyek permittivitása nem értelmezhető, de az ilyen anyagú testekre is igaz, hogy bennük a töltések keltett elektromos mező (potenciál) függ a test termodinamikai jellemzőitől.

### 43.2. A töltött test nyomása

Egy testen levő töltések taszítják egymást, ezáltal az anyagot tágulásra készítik; más oldalról ugyanez: többlet-nyomás kell ahhoz, hogy az anyag ne táguljon. Ez azt jelenti, hogy a nyomás függ a test töltésétől.

A nyomásnak a töltéstől való függésére a következő szemléltetést adjuk. Vegyünk egy  $V$  térfogatú gömb alakú testet, amelyen  $C$  töltés oszlik el egyenletesen. A létrejött  $U$  potenciál és  $\mathbb{E}$  elektromos mezőerősség gömbszimmetrikus, ezért a töltések okozta  $P_c$  nyomást is gömbszimmetrikusnak vehetjük. A térfogati töltéssűrűség  $C/V$ , így az  $r$  és  $r + \Delta r$  sugarú gömbgyűrűnek az  $A$  felületű darabjára merőlegesen ható elektromos erő nagysága körülbelül

$$A\Delta r \frac{C}{V} |\mathbb{E}(r)|.$$

Ezzel tart egyensúlyt a gömbgyűrű-darab külső felületére és belső felületére ható, nyomásból származó erő:

$$-P_c(r + \Delta r)A + P_c(r)A.$$

E két kifejezés egyenlőségéből a  $\Delta r \rightarrow 0$  határesetben azt kapjuk, hogy

$$P_c'(r) = -\frac{C}{V} |\mathbb{E}(r)| = \frac{C}{V} U'(r),$$

amiből (az integrációs konstans nulla a gömbszimmetria miatt):

$$P_c(r) = \frac{CU(r)}{V}.$$

Sem a potenciál, sem a töltések miatti nyomás nem homogén eloszlású. Vegyük mégis úgy, mintha azok volnának; ekkor a töltések okozta nyomástöbblet

$$P_c = \frac{CU}{V} = \frac{\gamma_s C^2}{V},$$

illetve esetleg ennek egy alkalmas számszorosa (lásd 43.9.).

### 43.3. A töltött test belső energiája

A töltések az elektromos kölcsönhatásuk miatt energiával rendelkeznek, amely természetesen a test belső energiájának a része; tehát a test belső energiája is függhet a töltésektől. Elemi elektrosztatikai ismeretek szerint a  $\rho$  töltéseloszlás elektrosztatikai energiája

$$\frac{1}{2} \int U(x) d\rho(x),$$

ahol  $U$  a töltéssűrűség létrehozta potenciál. Ezért az  $R$  sugarú a töltött fémgömb illetve szigetelőgömb elektrosztatikus energiája (ha a potenciált homogénnek tekintjük)

$$E_c := \frac{C^2}{8\pi R} = \frac{\gamma_v C^2}{2}, \quad \text{illetve} \quad E_c := \frac{C^2}{24\pi\epsilon R} = \frac{\gamma_s C^2}{2}.$$

#### 43.4. Extenzív és intenzív mennyiségek

Az előző rávezető megfontolásokból kiderül, hogy a potenciált és ennek következtében a nyomást sem adhatjuk meg általában a fajlagos térfogat és a fajlagos töltés függvényében. Itt tehát a potenciál és a nyomás nem olyan intenzív mennyiség, mint amit a semleges testeknél megszoktunk: ha egy homogén testet félbe vágunk és a két részt eltávolítjuk egymástól, akkor a potenciál és a nyomás a két félben nem ugyanaz, mint az eredetiben.

A belső energia sem a megszokott extenzív mennyiség, nem értelmezhető fajlagos belső energia, azaz ha egy töltött testet félbe vágunk és a két részt eltávolítjuk egymástól, akkor a két fél belső energiája nem az eredeti belső energia fele lesz.

A töltés viszont szokásos extenzív mennyiség: a két félben az eredeti töltés fele lesz (természetesen homogén töltéeloszlás esetén).

#### 43.5. A tölthető test pontos meghatározása

Az előbb mondottak alapján elektromosan töltött anyagot nem értelmezhetünk, csak testet. Egy elektromosan töltött testet az eddigi termodinamikai mennyiségeken túl a töltésével és az elektromos potenciáljával jellemzünk. Nulla töltés mellett a test az eddig megismert termodinamikai tulajdonságokkal rendelkezik, és adott nem nulla töltés esetén is a hőmérséklet és belső energia valamint a nyomás és a térfogat kapcsolatát jellemző egyenlőtlenségek (belső stabilitási kritériumok) hasonlóak az eddigiekhez.

Ezután már kézenfekvő a következő definíció.

**Definíció** Egy  $(D \times \mathbb{R}^+ \times (As/\sqrt{\epsilon_0}), \epsilon_o, \mathcal{P}_o, \mu_o, R, \mathcal{E}_c, \mathcal{P}_c, \mu_c, \mathcal{U})$  objektumot **elektromosan tölthető egyszerű testnek** hívunk, ha  $(D, \epsilon_o, \mathcal{P}_o, \mu_o, R)$  egyszerű anyag,

$$\mathcal{E}_c : D \times \mathbb{R}^+ \times (As/\sqrt{\epsilon_0}) \rightarrow (J)^+, \quad \mathcal{P}_c : D \times \mathbb{R}^+ \times (As/\sqrt{\epsilon_0}) \rightarrow (Pa),$$

$$\mu_c : D \times \mathbb{R}^+ \times (As/\sqrt{\epsilon_0}) \rightarrow (J), \quad \mathcal{U} : D \times \mathbb{R}^+ \times (As/\sqrt{\epsilon_0}) \rightarrow (\sqrt{\epsilon_0}V),$$

folytonos függvények, amelyek  $R \times \mathbb{R}^+ \times (As/\sqrt{\epsilon_0})$ -on folytonosan differenciálhatók,

–  $T \mapsto \mathcal{E}_c(v, T, N, C)$  monoton nő minden lehetséges  $v$ ,  $N$  és  $C$  esetén,

–  $v \mapsto \mathcal{P}_c(v, T, N, C)$  lokálisan monoton csökken minden lehetséges  $T$ ,  $N$  és  $C$  esetén,

–  $C\mathcal{U}(v, T, N, C) > 0$  ha  $C \neq 0$ , és  $C \mapsto \mathcal{U}(v, T, N, C)$  szigorúan monoton nő minden lehetséges  $v$ ,  $T$  és  $N$  esetén, a deriváltja mindenütt (ahol értelmezett) pozitív,

továbbá a  $D \times \mathbb{R}^+$  minden  $(v, T, N)$  elemére  $\mathcal{E}_c(v, T, N, 0) = 0$ ,  $\mathcal{P}_c(v, T, N, 0) = 0$ ,  $\mu_c(v, T, N, 0) = 0$ ,  $\mathcal{U}(v, T, N, 0) = 0$  teljesül.

Az  $\mathcal{U}$  függvény a test **potenciálja**, és az

$$\mathcal{E}(v, T, N, C) := N\epsilon_o(v, T) + \mathcal{E}_c(v, T, N, C),$$

$$\mathcal{P}(v, T, N, C) := \mathcal{P}_o(v, T) + \mathcal{P}_c(v, T, N, C),$$

$$\mu(v, T, N, C) := \mu_o(v, T) + \mu_c(v, T, N, C)$$

formulákkal értelmezett függvények a test **belső energiája**, **nyomása** és **kémiai potenciálja**.

A definíció következménye, hogy a reguláris tartományon – pontosabban  $R \times \mathbb{R}^+ \times (As/\sqrt{\epsilon_0})$ -on – fennállnak a

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} > 0, \quad \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v} < 0, \quad \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial C} > 0 \quad (*)$$

egyenlőtlenségek.

A definíció előtt hangsúlyoztuk, hogy elektromosan tölthető testet és nem anyagot tudunk csak definiálni, mert az elektromosságra jellemző mennyiségek nem írhatók le fajlagos adatokkal. A definícióban szerepel a test anyaga, amely azonban csak a termodinamikai tulajdonságok hordozója. Előfordulhatnak az elektromosan tölthető testtel kapcsolatban olyan mennyiségek, amelyek csak  $v$ -től és  $T$ -től függenek; ezeket a test anyagára jellemzőnek tekintjük. Ilyen például az anyag dielektromos tényezője, amellyel a 43.1. formuláinak megfelelően

$$\mathbf{U}(v, T, N, C) = \frac{C}{3\epsilon(v, T) \sqrt[3]{3(4\pi)^2 N v}}.$$

A definícióban és az anyagra vonatkozó mennyiségek kifejezésében a fajlagos térfogat a “kellemes” változó. A testre vonatkozó formulákban viszont, (mint a rávezető példákban is), ugyanúgy, mint semleges testeknél, célszerű a teljes térfogatot használni a fajlagos térfogat helyett.

*A szokott kétértelmű jelöléssel a továbbiakban hol  $v$ -t, hol  $V$ -t írunk a függvények változójaként azzal a megállapodással, hogy a testre vonatkozóan mindig  $V$ -t használunk, az anyagra vonatkozóan viszont  $v$ -t.*

### 43.6. Kanonikus változók

A kirótt feltételek miatt az a hőmérséklet kifejezhető a belső energia, térfogat, részecskeszám és töltés függvényében, azaz a hőmérséklet helyett a belső energia is mindig használható független változónak (állapotjellemzőnek). Így a már megszokott mintára és jelölésekel (áttérve a teljes térfogatra)

$$\mathbf{T}(\mathcal{E}(V, T, N, C), V, N, C) = T, \quad \mathcal{E}(V, \mathbf{T}(E, V, N, C), N, C) = E,$$

$$\mathbf{P}(E, V, N, C) = \mathcal{P}(V, \mathbf{T}(E, V, N, C), N, C),$$

$$\boldsymbol{\mu}(E, V, N, C) = \boldsymbol{\mu}(V, \mathbf{T}(E, V, N, C), N, C),$$

$$\mathbf{U}(E, V, N, C) = \mathcal{U}(V, \mathbf{T}(E, V, N, C), N, C).$$

### 43.7. Entropikusság

A tölthető test  $(V, T, N, C) \mapsto \mathcal{S}(V, T, N, C)$  entrópiájának alaptulajdonságaként a

$$T \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial T} = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}, \quad T \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial V} = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} + \mathcal{P}, \quad T \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial N} = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial N} - \boldsymbol{\mu}, \quad (*)$$

összefüggéseken túl a 17.3. pontban ismertetett szokásos szabálynak megfelelően azt követeljük meg, hogy

$$T \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial C} = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial C} - \mathcal{U} \quad (**)$$

teljesüljön. Ha a belső energiát használjuk változónak (azaz kanonikus változóban), az  $\mathbf{S}(E, V, N, C) := S(V, \mathbf{T}(E, V, N, C), N, C)$  függvényre ezek azt adják, hogy

$$\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial E} = \frac{1}{\mathbf{T}}, \quad \frac{\partial \mathbf{S}}{\partial V} = \frac{\mathbf{P}}{\mathbf{T}}, \quad \frac{\partial \mathbf{S}}{\partial N} = -\frac{\boldsymbol{\mu}}{\mathbf{T}},$$

$$\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial C} = -\frac{\mathbf{U}}{\mathbf{T}}.$$

**Definíció** A 43.5. definícióban szereplő elektromosan tölthető test **entropikus**, ha van olyan  $S$  függvény, a test **entrópiája**, amelyre (\*) és (\*\*) teljesül  $R \times \mathbb{R}^+ \times (As/\sqrt{\epsilon_0})$ -on.

Kétszer differenciálhatóság esetén a vegyes másodrendű deriváltak egyenlőségéből a már ismert

$$T \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} + \mathcal{P}$$

egyenlőségen túl annak kell teljesülnie, hogy

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial C} = -T \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial T} + \mathcal{U}, \quad \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial C} = -\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial V}, \quad \frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial C} = \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial N}.$$

A 17.4. pont állítása alapján az entrópiának mint a kanonikus változók függvényének rögzített részecskeszám melletti második deriváltja azaz

$$-\frac{1}{\mathbf{T}^2} \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial E} & \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial V} & \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial C} \\ \mathbf{P} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial E} - \mathbf{T} \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial E} & \mathbf{P} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial V} - \mathbf{T} \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial V} & \mathbf{P} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial C} - \mathbf{T} \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial C} \\ -\mathbf{U} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial E} + \mathbf{T} \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial E} & -\mathbf{U} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial V} + \mathbf{T} \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial V} & -\mathbf{U} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial C} + \mathbf{T} \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial C} \end{pmatrix}$$

negatív definit (változó részecskeszám mellett a második derivált negatív szemidefinit).

### 43.8. Közönséges tölthető test

A 43.1. pontban mondottak (és elektrodinamikai ismereteink) alapján a potenciált a töltéssel arányosnak vehetjük, az arányossági tényező pedig függhet a test termodinamikai állapotától. Ugyancsak a 43.1. alapján a töltés miatti nyomás ekkor a töltés négyzetével arányos. A töltés elektromos energiája is a töltés négyzetével arányos. Ezek a megfontolások sugallják a következő formában megadott egyszerű elektromos testet.

**Definíció** A  $(D \times \mathbb{R}^+ \times (As/\sqrt{\epsilon_0}), \boldsymbol{\epsilon}_o, \mathcal{P}_o, \boldsymbol{\mu}_o, R, \mathcal{E}_c, \mathcal{P}_c, \boldsymbol{\mu}_c, \mathcal{U})$  egyszerű elektromosan tölthető testet **közönségesnek** hívjuk, ha léteznek  $\eta$ ,  $\pi$ ,  $\xi$  és  $\gamma$  a  $D \times \mathbb{R}^+$ -on értelmezett (és a megfelelő mértékegyesbe képező) folytonos függvények, amelyek folytonosan differenciálhatók  $R \times \mathbb{R}^+$ -on, és (a teljes térfogatot használva a fajlagos helyett)

$$\mathcal{E}_c(V, T, N, C) := \frac{\eta(V, T, N)C^2}{2}, \quad \mathcal{P}_c(V, T, N, C) := \frac{\pi(V, T, N)C^2}{2},$$

$$\boldsymbol{\mu}_c(V, T, N, C) := \frac{\xi(V, T, N)C^2}{2}, \quad \mathcal{U}(V, T, N, C) := \gamma(V, T, N)C.$$

Mivel a potenciál a töltés szigorúan monoton növekvő függvénye,  $\gamma$  értékei pozitívak. A  $\gamma$  reciprokát a test kapacitásának szokás nevezni.

### 43.9. Megjegyzések az entropikusságról

#### 43.9.1. Kétségek

Az előző pontban ismertetett közönséges tölthető test entropikusságának szükséges feltétele kétszer differenciálhatóság esetén – a másodrendű vegyes parciális deriváltak egyenlőségéből – azt eredményezi, hogy

$$\eta = -T \frac{\partial \gamma}{\partial T} + \gamma, \quad \pi = -\frac{\partial \gamma}{\partial V}, \quad \xi = \frac{\partial \gamma}{\partial N}. \quad (*)$$

Legyen 43.1. alapján

$$\gamma(V, T, N) := \frac{a}{\epsilon(V, T, N) \sqrt[3]{V}},$$

ahol  $a > 0$  adott állandó és természetesen  $\epsilon(V, T, N) := \epsilon(V/N, T)$ . A 43.2. pontban mondottak szerint pedig

$$\pi(V, T, N) := b \frac{\gamma(V, T, N)}{V},$$

ahol  $b$  valamely állandó. Ha a test entropikus, akkor  $(*)$  középső egyenlősége azt adja, hogy

$$\frac{ba}{\epsilon \sqrt[3]{V^4}} = \frac{a \frac{\partial \epsilon}{\partial V}}{\epsilon^2 \sqrt[3]{V}} + \frac{a}{3\epsilon \sqrt[3]{V^4}},$$

amiből

$$V \frac{\partial \epsilon}{\partial V} = (b - 1/3)\epsilon,$$

azaz létezik  $c(T, N)$  úgy, hogy

$$\epsilon(V, T, N) = c(T, N) V^{b-1/3}.$$

Ebből megállapíthatjuk, hogy a következő négy feltétel egyszerre nem teljesülhet:

1. a test entropikus,
2. a testen létrejövő potenciálra a 43.1. pontban ismertetett, és az elektrodinamikából jól ismert  $\frac{aC}{\epsilon(V, T, N) \sqrt[3]{V}}$  képlet igaz, ahol  $a$  adott állandó,
3. a töltés okozta nyomástöbbletre a 43.2. pontban levezetett  $b \frac{CU}{V}$  képlet igaz valamely  $b$  állandóval,
4. a permittivitásra igaz a Clausius–Mosotti-formula.

A 2. és 3. feltétel az elektromosság és a mechanika alapformuláiból következik; a 4. feltétel szintén az elektromosság alapformuláira alapozott “természetes” gondolatmenetből származik, és általában jó közelítésnek fogadják el, azonban a Clausius–Mosotti-formula igen messze esik az  $\epsilon$ -ra kapott fenti összefüggéstől. Ha tehát a természetesnek vett 2-3-4 feltétel igaz, akkor a test nem entropikus. Ha viszont a test entropikus, akkor valamelyik a három természetes feltétel közül nem igaz.

Ez arra mutat, kétséges, hogy tölthető testek entropikusságának a feltételezése megfelel a valóságnak. Persze nem zárhatjuk ki azt a lehetőséget, hogy mégis teljesül az entropikusság, viszont a 2-3-4 feltétel valamelyike nem igaz, például a 2. és 4. ellentmond egymásnak.

**43.9.2. Az entrópia alakjáról**

Vegyük észre, hogy tölthető test entrópiáját nem definiáltuk. Csak entropikus tölthető test entrópiájáról beszéltünk, mint egy olyan függvényről, amelynek deriváltja adott tulajdonsággal rendelkezik.

Tegyük fel az eddigiek analógiájára, hogy az entrópia

$$\mathcal{S} := \frac{\mathcal{E} + \mathcal{P}V - \mu N - \mathcal{U}C}{T}.$$

Ekkor közönséges tölthető testre

$$\mathcal{S} = \mathcal{S}_o + \frac{(\eta + \pi V - \xi N - 2\gamma)C^2}{2T}.$$

Entropikus testre az entrópiának a töltés szerinti parciális deriváltjára vonatkozó összefüggésből

$$\eta + \pi V - \xi N = \gamma \quad (**)$$

adódik; ez és a korábbi három egyenlőség már szolgáltatja a többi parciális deriváltból következő összefüggéseket is, vagyis a (\*) és (\*\*) egyenlőségek elegendők az entropikussághoz.

Jegyezzük meg rögtön, hogy ekkor  $\gamma$  szükségképpen függ a hőmérséklettől. Ugyanis ha nem függne, akkor (\*) szerint  $\eta = \gamma$  állna fenn, amiből egyrészt az entropikusság 43.7. (\*\*) feltétele szerint  $\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial C} = 0$  teljesülne, másrészt a fenti (\*\*) alapján  $\pi V - \xi N = 0$ , tehát  $\mathcal{S} = \mathcal{S}_o - \frac{\gamma C^2}{2T}$  lenne, ami azt vonja maga után, hogy  $\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial C} \neq 0$ .

Így is fogalmazhatunk: az entrópia fenti alakja és az a feltételezés, hogy a kapacitás (adott térfogat mellett) nem függ a hőmérséklettől, kizárják egymást.

A 43.9. (\*) és (\*\*) egyenlőségének kombinációjából azt kapjuk, hogy

$$T \frac{\partial \gamma}{\partial T} + V \frac{\partial \gamma}{\partial V} + N \frac{\partial \gamma}{\partial N} = 0.$$

Az elsőrendű lineáris parciális differenciálegyenletek elméletéből ismert, hogy  $\gamma$  pontosan akkor elégíti ki ezt az egyenlőséget, ha valamely  $\hat{\gamma} : (K) \times (m^3) \rightarrow \sqrt{\epsilon_0} V/As$  folytonosan differenciálható függvényre

$$\gamma(V, T, N) = \hat{\gamma} \left( \frac{T}{N}, \frac{V}{N} \right).$$

teljesül.

**43.10. Két szokásos feltétel**

Egyszerű alkalmazásokban (elektrotechnikában) mindig úgy veszik, hogy egy test potenciálja  $U = \gamma C$ , és  $\gamma$  a 43.1. pontban mondottakhoz hasonlóan általában nem függ a hőmérséklettől. Továbbá a test elektromos energiájára (a belső energiának a töltésektől származó részére) a  $\frac{CU}{2} = \frac{\gamma C^2}{2}$  képletet használják.



Ezek általánosításaként többnyire feltesszük, hogy

$$\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial T} = 0, \quad \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial C} = \mathcal{U}.$$

Vegyük észre, hogy entropikus testre az első feltételből következik a második. Közönséges testre az első illetve a második feltétel azt jelenti, hogy

$$\frac{\partial \gamma}{\partial T} = 0, \quad \text{illetve} \quad \eta = \gamma.$$

### 43.11. Feladatok

1. Vegyük a 43.1. pontban tárgyalt töltött gömböket. Vágjuk őket félbe, gyúrjunk a részekből két újabb gömböt. Mutassuk meg, hogy az újabb gömbök potenciálja különbözik az eredeti potenciáltól (a potenciál és így a nyomás sem a megszokott intenzív mennyiség, lásd 43.4.), és az újabb gömbök elektrosztatikus energiája nem az eredetinek a fele (nem értelmes a fajlagos belső energia).

2. Mutassuk meg, hogy homogén töltéseloszlású szigetelő gömb elektrosztatikus energiája

$$E_c = \frac{3C^2}{40\pi\epsilon R},$$

ha a pontos potenciállal számolunk és nem az átlagos homogén értékkel.

3. Az elektrotechnikai alkalmazásoknak megfelelően legyen egy test elektromos energiája (belső energiájának a töltésektől származó része)  $\frac{C\mathcal{U}}{2}$ , és a test potenciálja  $U = \gamma C$ . Mutassuk meg, hogy ekkor a kapacitás ( $\gamma$  reciproka) nem függhet a hőmérséklettől, ha a test entropikus.

4. Fém anyagú test 43.1. pontban ismertetett potenciáljára  $\gamma(V, T, N) = \frac{a}{\sqrt[3]{V}}$ , ahol  $a > 0$  állandó. Fogadjuk el most is a  $\pi(V, T, N) := b\frac{\gamma}{2V}$  képletet. Lehet-e a test entropikus?

5. Adjuk meg a  $\mathbf{T}$  függvényt (azaz a hőmérsékletet mint a belső energia, a térfogat, a részecskeszám és a töltés függvényét) a 43.8. pontban leírt testre, ha  $\gamma$  nem függ a hőmérséklettől.

6. A gyakorlatban a testek tulajdonságait adott fázisban és adott hőmérsékleten és nyomáson (a légkörben) szokás vizsgálni. Jelölje  $V$  a test térfogatát adott fázisban mint a  $(T, P, N, C)$  függvényét. "Érzésünk szerint" ha adott  $T$ ,  $P$  és  $N$  esetén növeljük a test töltését, akkor nő a térfogata. Fogalmazzuk meg ezt formulában, és mutassuk meg, mi a kapcsolata azzal, hogy adott  $V$ ,  $T$  és  $N$  esetén több töltéshez nagyobb nyomás tartozik.

7. Értelmezzük az elektromosan tölthető keverékanyagú testet!

## 44. Elektromosan tölthető testek folyamatai

Nagyvonalakban és "nagyvonalú" jelölésekkel vázoljuk az elektromosan tölthető testek termodinamikai rendszerének leírását, amelyet a mondottak és 15.1. alapján már pontosan is megfogalmazhatnánk, de nem tesszük, mert csak a könyv terjedelmét növelnénk vele; bárki megteheti minden elvi nehézség nélkül.

#### 44.1. Dinamikai egyenlet, dinamikai mennyiségek

Egy elektromosan tölthető test folyamata egy időintervallumon értelmezett  $t \mapsto (E(t), V(t), N(t), C(t))$  függvény, amely

$$\dot{E} = Q + W + L + D, \quad \dot{V} = F, \quad \dot{N} = G, \quad \dot{C} = J$$

alakú differenciálegyenletnek tesz eleget, ahol a már megismert mennyiségeken túl  $J$  az **elektromos áram**, és  $D$  az **elektromos energiaszállítás**.

A 17.3. szerint az elektromos energiaszállítás ideális, ha  $D = UJ$ . Az ideálistól való eltérést közvetett hővezetésnek foghatjuk fel: az áramló töltések mozgási energiát is szállítanak, amely a részecskékkel való ütközések során belső energiává alakul. Mindig ideális energiaszállítást vehetünk, ha a test nincs hőszigetelve; hőszigetelést viszont – egyes eseteket kivéve – nem írhatunk le úgy, hogy a hőátadás nulla (állandó részecskeszám mellett), az energiaszállítás pedig ideális.

Ha  $n \geq 2$  test hat kölcsön egymással adott környezetben, akkor a kölcsönható testek rendszerének folyamata az egyes testek folyamatainak az együttese, és minden testre a az előzőben szereplő differenciálegyenlet áll fenn:  $((E_i, V_i, N_i) \mid i = 1, \dots, n)$  a folyamat, amelyre a dinamikai egyenlet

$$\dot{E}_i = Q_i + W_i + L_i + D_i, \quad \dot{V}_i = F_i, \quad \dot{N}_i = G_i, \quad \dot{C}_i = J_i$$

$$(i = 1, \dots, n).$$

Az eddig megismert dinamikai mennyiségek tulajdonságaihoz hasonlóan  $J_i$ , az  $i$ -ik testbe folyó elektromos áram összetevődik az egyes testekből érkező áramokból és a test belsejében levő esetleges **töltésforrásból** jövő áramból, azaz

$$J_i = J_{i,s} + \sum_{k=0}^n J_{ik},$$

és hasonlóan

$$D_i = \sum_{k=0}^n D_{ik}.$$

A környezetet adott hőmérsékletével, nyomásával és elektromos potenciáljával, vagyis egy adott  $t \mapsto (T_a(t), P_a(t), U_a(t))$  folytonos függvénnyel írjuk le.

Most is elfogadjuk, hogy az  $i$ -ik és  $k$ -ik test közötti dinamikai mennyiségek, így  $J_{ik}$  is csak az  $i$ -ik és a  $k$ -ik test adataitól függ.

Az eddig is előfordult mennyiségekre, valamint az

$$A_{ik} := Q_{ik} + W_{ik} + L_{ik} + D_{ik}$$

mennyiségre és az áramokra is elfogadjuk a kölcsönösségi tulajdonságot, amelyet szimbolikusan  $J_{ik} = -J_{ki}$  formában írunk.

A továbbiakban csak azzal az esettel foglalkozunk, amikor a munkavégzések, az energiaszállítások és az elektromos energiaszállítások is ideálisak.

### 44.2. Egyensúlyi tulajdonság, termodinamikai erők

A dinamikai mennyiségek egyensúlyi tulajdonsága azt mondja meg, milyen kapcsolatban áll a dinamikai mennyiségek nulla értéke a termodinamikai erő nulla értékével. Az egyensúlyi tulajdonság magában foglalja azt, hogy az összes megengedett kölcsönhatáshoz tartozó dinamikai mennyiség nulla értéke (vagyis az egyensúly) maga után vonja a megfelelő termodinamikai erő nulla értékét, és a megengedett kölcsönhatásokhoz tartozó termodinamikai erő nulla értéke a dinamikai mennyiségek nulla értékét eredményezi. Ennek pontos megfogalmazása semleges testekre is meglehetősen körülményes, töltött testekre még inkább az; itt is külön bonyodalmat jelentenek a félvezetők, vagyis az olyan kapcsolat a testek között, amely csak egy irányban engedi át az áramot, legalábbis bizonyos hőmérséklet és nyomás alatt. Nem vállalkozunk arra, hogy mindezt teljes általánosságban le is írjuk; nem éri meg a fáradságot, hiszen, mint már hangsúlyoztuk, a homogenitás feltétele igen durva, és csak egyes speciális esetekben vezet viszonylag jó (a tapasztalattal egyező) eredményre; ezekben külön-külön magadjuk az egyensúlyi tulajdonságot.

Most csak azt rögzítjük, mit tejjintünt termodinamikai erőnek.

Követve a 10.1. pont módszerét, egy testet "kiszemelünk", annak mennyiségeit a szokásosan jelöljük, egy vele kölcsönhatásban álló test mennyiségeit pedig a  $\bullet$  indexszel látjuk el. Így például a hőátadás

$$(E, V, N, C, E_\bullet, V_\bullet, N_\bullet, C_\bullet) \mapsto \mathbf{Q}(E, V, N, C, E_\bullet, V_\bullet, N_\bullet, C_\bullet).$$

Emlékeztetünk, hogy az elektromos töltéssel kapcsolatos intenzív mennyiség a potenciál. A testek intenzív mennyiségeinek különbségét, pontosabban a

$$(-(T - T_\bullet), P - P_\bullet, -(\mu - \mu_\bullet), -(U - U_\bullet))$$

mennyiséget az adott testre a másik ( $\bullet$ -tal jelölt) test által gyakorolt **termodinamikai erőknek** hívjuk, az

$$\left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_\bullet}, \frac{P}{T} - \frac{P_\bullet}{T_\bullet}, -\left( \frac{\mu}{T} - \frac{\mu_\bullet}{T_\bullet} \right), -\left( \frac{U}{T} - \frac{U_\bullet}{T_\bullet} \right) \right)$$

mennyiséget pedig **kanonikus termodinamikai erőknek**.

A dinamikai mennyiségek pszeudolineárisak, ha – a szokásos elnagyolt jelölést alkalmazva –

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} Q \\ F \\ G \\ J \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \lambda_Q & \beta_Q & \vartheta_Q & \sigma_Q \\ \lambda_F & \beta_F & \vartheta_F & \sigma_F \\ \lambda_G & \beta_G & \vartheta_G & \sigma_G \\ \lambda_J & \beta_J & \vartheta_J & \sigma_J \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -(T - T_\bullet) \\ P - P_\bullet \\ -(\mu - \mu_\bullet) \\ -(U - U_\bullet) \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} \lambda_Q^c & \beta_Q^c & \vartheta_Q^c & \sigma_Q^c \\ \lambda_F^c & \beta_F^c & \vartheta_F^c & \sigma_F^c \\ \lambda_G^c & \beta_G^c & \vartheta_G^c & \sigma_G^c \\ \lambda_J^c & \beta_J^c & \vartheta_J^c & \sigma_J^c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{T} - \frac{1}{T_\bullet} \\ \frac{P}{T} - \frac{P_\bullet}{T_\bullet} \\ -\left( \frac{\mu}{T} - \frac{\mu_\bullet}{T_\bullet} \right) \\ -\left( \frac{U}{T} - \frac{U_\bullet}{T_\bullet} \right) \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

ahol a mátrixban szereplő együtthatók is az  $(E, V, N, C, E_\bullet, V_\bullet, N_\bullet, C_\bullet)$  függvényei.

Ha  $\lambda_J = 0$ ,  $\beta_J = 0$ ,  $\vartheta_J = 0$ , akkor  $J = \sigma_J(U_\bullet - U)$ , ami nem más, mint az Ohm-törvény:  $\sigma_J$  a testek közötti vezetőképesség, reciproka az ellenállás.

Megjegyezzük, hogy itt az ellenállás két test kölcsönhatását jellemzi, holott szokásos ismereteink szerint az ellenállás egyetlen test tulajdonsága. Ez a kellemetlenség abból adódik, hogy a mennyiségeket homogén eloszlásúnak vettük: a potenciál értéke a testeken állandó. Ha olyan keretek között dolgozunk, amikor figyelembe tudjuk venni, hogy a potenciál értéke egy test különböző pontjaiban különböző, akkor az ellenállást egy testhez rendelhetjük.

### 44.3. Disszipációs tulajdonság

A dinamikai mennyiségekre a disszipációs tulajdonságot

$$-\frac{Q}{T}(T - T_\bullet) - \frac{W}{P}(P - P_\bullet) - \frac{L}{\mu}(\mu - \mu_\bullet) - \frac{D}{U}(U - U_\bullet) \geq 0$$

formában követeljük meg, ahol egyenlőség akkor és csak akkor állhat, ha az összes dinamikai mennyiség a nulla értéket veszi fel.

Az ideális esetre a disszipációs tulajdonság a

$$-\frac{Q}{T}(T - T_\bullet) + F(P - P_\bullet) - G(\mu - \mu_\bullet) - J(U - U_\bullet) \geq 0$$

alakot ölti, amelyet átírhatunk így is:

$$\begin{aligned} (Q - PF + \mu G + UJ) \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_\bullet} \right) + \\ + F \left( \frac{P}{T} - \frac{P_\bullet}{T_\bullet} \right) - G \left( \frac{\mu}{T} - \frac{\mu_\bullet}{T_\bullet} \right) - J \left( \frac{U}{T} - \frac{U_\bullet}{T_\bullet} \right) \geq 0. \end{aligned}$$

A disszipációs egyenlőtlenség eddig is előfordult tagjaihoz az elektromos áramok elméletéből jól ismert  $J(U_\bullet - U)$  tag járul: ez az elektromos áram teljesítménye.

### 44.4. Megjegyzések

Az  $n$  tölthető testből és a környezetből álló rendszer nyugalmi állapotát, egyensúlyát, stacionárius folyamatát ugyanúgy értelmezzük, mint 15.4. pontban.

Az

$$X := \left( (J) \times (m^3) \times \mathbb{R} \times (As/\sqrt{\epsilon_0}) \right)^n$$

jelölés bevezetésével a 16. fejezet formalizmusa most is alkalmazható, a kényszereket ugyanúgy értelmezhetjük; ahhoz, hogy az eredmények is értelemszerűen érvényben maradjanak az kell, hogy a test legyen entropikus, és az entrópia második deriváltja legyen negatív szemidefinit.

Az előzőekben mondottak szerint azonban az entropikusság túlságosan erős követelménynek látszik, ezért a következőkben az entropikusság feltételezése nélkül tárgyalunk néhány speciális rendszert, amely egy tölthető testből és adott környezetből áll. A testre különféle kényszereket rovunk ki. Kényszerek nélkül már áttekinthetetlen formulákra jutnánk, és ugyanez igaz két test kölcsönhatására még ésszerű kényszerek mellett is.

## 45. Tölthető test adott környezetben

### 45.1. Általános feltételek

Egy állandó  $N$  részecskeszámú, tölthető testből és környezetéből álló rendszer folyamatait vizsgáljuk; a környezetet az állandó  $T_a$  hőmérsékletével,  $P_a$  nyomásával és  $U_a$  potenciáljával jellemezzük. Feltesszük az “ártalmatlan”

$$\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial T} = 0, \quad \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial C} = \mathcal{U} \quad (*)$$

összefüggéseket (lásd 43.10.). Az utóbbi azt eredményezi, hogy ha a hőmérsékletet használjuk változónak a belső energia helyett, akkor az áram munkája kiesik az első főtételből, azaz a dinamikai egyenlet első tagja (állandó részecskeszám mellett) a szokásos szimbolikus jelölésekkel

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \dot{T} = Q - \left( P + \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right) \dot{V}$$

alakú lesz.

### 45.2. Rögzített térfogat

Egy testet felmelegítünk, feltöltünk, majd letesszük a földre; a test kihűl, töltését elveszti. Ezt a jelenséget akarjuk leírni. Tegyük fel, hogy a test  $V$  térfogata állandó.

A test folyamatait a  $T$  és  $C$  változókra redukált

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \dot{T} = Q, \quad \dot{C} = J \quad (1)$$

dinamikai egyenlet írja le.

Tegyük fel, hogy

$$Q = -\lambda_Q(T - T_a) - \sigma_Q(U - U_a), \quad J = -\lambda_J(T - T_a) - \sigma_J(U - U_a), \quad (2)$$

ahol a  $\lambda_Q$  stb. együtthatók állandók. A disszipációs tulajdonság azt adja ekkor, hogy

$$\lambda_Q > 0, \quad \sigma_J > 0, \quad T\lambda_Q\sigma_J - \left( \frac{\sigma_Q + T\lambda_J}{2} \right)^2 > 0.$$

A dinamikai mennyiségek fenti alakjából adódik, hogy a redukált dinamikai egyenletnek  $(T_o, C_o)$  pontosan akkor egyensúlya, ha

$$T_o = T_a, \quad \mathcal{U}(V, T_a, N, C_o) = U_a.$$

A potenciál a töltés szigorúan monoton növekvő függvénye, ezért az egyensúly egyértelmű.

Ha  $(V/N, T_a)$  a reguláris tartományban van, akkor a redukált dinamikai egyenlet jobb oldala differenciálható, és deriváltja az egyensúlyban

$$\begin{pmatrix} -\frac{\lambda_Q}{c} & -\frac{\sigma_Q b}{c} \\ -\lambda_J & -\sigma_J b \end{pmatrix},$$

ahol

$$b := \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial C}(V, T_a, N, C_o), \quad c := \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}(V, T_a, N, C_o).$$

Az egyensúly aszimptotikus stabilitásához elegendő, hogy ezen mátrix sajátértékeinek, az

$$x \mapsto cx^2 + (\lambda_Q + \sigma_J bc)x + (\lambda_Q \sigma_J - \lambda_J \sigma_Q)b$$

karakterisztikus polinom gyökeinek valós része negatív legyen. Ez pontosan akkor igaz, ha minden együttható azonos előjelű. Mivel  $c > 0$  és  $b > 0$  a test alapvető tulajdonságai szerint, a disszipációs tulajdonság miatt pedig  $\lambda_Q > 0$  és  $\sigma_J > 0$ , igaz a következő.

**Állítás A 45.1.** (\*) feltétel szerinti (1) redukált dinamikai egyenletnek a (2) feltevés mellett a  $(T_a, C_o)$  egyensúlya aszimptotikus stabil, ha

$$\lambda_J \sigma_Q < \lambda_Q \sigma_J.$$

Az aszimptotikus stabilitás tehát fennáll, ha  $\sigma_Q$  és  $\lambda_J$ , azaz a potenciálkülönbség keltette hőáram és a hőmérsékletkülönbség keltette elektromos áram – vagyis a keresztátások – “nem túl nagyok”. Ez azonban csak elégséges feltétel, az aszimptotikus stabilitás esetleg fennállhat úgy is, hogy az egyenlőtlenség nem teljesül.

### 45.3. Állandó nyomás

Tartsuk most a tölthető test nyomását a környezet állandó  $P_a$  nyomásával egyezőnek.

A

$$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial V} \dot{V} + \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} \dot{T} + \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial C} \dot{C} = 0$$

összefüggésből  $\dot{V}$ -t kifejezhetjük  $\dot{T}$ -vel és  $\dot{C}$ -vel, így megint a  $T$  és  $C$  változókra redukáljuk a dinamikai egyenletet:

$$\left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} + \left( P_a + \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right) \frac{\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}}{-\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial V}} \right) \dot{T} = Q - \left( \left( P_a + \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right) \frac{\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial C}}{-\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial V}} \right) \dot{C}, \quad \dot{C} = J. \quad (1)$$

A dinamikai mennyiségeket most is

$$Q = -\lambda_Q(T - T_a) - \sigma_Q(U - U_a), \quad J = -\lambda_J(T - T_a) - \sigma_J(U - U_a) \quad (2)$$

alakúnak vesszük, ahol a  $\lambda_Q$  stb. együtthatók állandók. Ekkor a disszipációs tulajdonságot is az előző pontban felírt egyenlőtlenség fejezi ki, amely az ott részletezett megszorítást rója az együtthatókra.

A dinamikai mennyiségek fenti alakja szerint  $(T_o, C_o)$  pontosan akkor egyensúly, ha

$$T_o = T_a, \quad \mathcal{U}(V_o, T_a, N, C_o) = U_a,$$

ahol  $V_o$ -t  $\mathcal{P}(V_o, T_a, N, C_o) = P_a$  határozza meg. Az egyensúly lokálisan egyértelmű.

Az előbbieket mintájára most azt kapjuk, hogy az

$$x \mapsto cx^2 + (\lambda_Q + \sigma_J bc + \lambda_J h) + (\lambda_Q \sigma_J - \lambda_J \sigma_Q)b$$

polinom gyökeinek valós része legyen negatív, ahol

$$b := \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial C}(V_o, T_o, N, C_o), \quad c := \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} + \left( P_a + \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right) \frac{\frac{\partial P}{\partial T}}{-\frac{\partial P}{\partial V}} \right) (V_o, T_a, N, C_o),$$

$$h := - \left( \left( P_a + \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right) \frac{\frac{\partial P}{\partial C}}{-\frac{\partial P}{\partial V}} \right) (V_o, T_a, N, C_o).$$

Az előzőhöz képest az a különbség, hogy ott  $c$  (amely az állandó térfogaton és töltésen vett fajhő) szükségszerűen pozitív, itt  $c$  (amely az állandó nyomáson és töltésen vett fajhő) pozitivitását fel kell tennünk (emlékezzünk, hogy semleges testekre ez következik a hőtágulási tulajdonságból (lásd 3.9.), amelyhez hasonlót kiróhatunk itt is).

**Állítás A 45.1.** (\*) feltétel szerinti (1) redukált dinamikai egyenletnek a (2) feltevés mellett a  $(T_a, C_o)$  egyensúlya aszimptotikus stabil, ha

$$c > 0, \quad -\lambda_J h < \lambda_Q + \sigma_J b c, \quad \lambda_J \sigma_Q < \lambda_Q \sigma_J.$$

Az aszimptotikus stabilitás tehát most is fennáll, ha  $\sigma_Q$  és  $\lambda_J$ , azaz a potenciálkülönbség keltette hőáram és a hőmérsékletkülönbség keltette elektromos áram “elég kicsi”, azonban itt a “kicsiség” kritériuma a  $\lambda_J h$  jelenléte miatt más lehet, mint az előbb. Ez azonban csak elégséges feltétel, az aszimptotikus stabilitás esetleg fennállhat úgy is, hogy az egyenlőtlenségek nem teljesülnek.

#### 45.4. Állandó hőmérséklet

Tekintsük most a tölthető test izoterm folyamatait; a test hőmérséklete állandó, a környezet  $T_a$  hőmérsékletével egyezőnek vesszük.

A  $V$  és  $C$  változókra redukált dinamikai egyenlet:

$$\dot{V} = F, \quad \dot{C} = J. \quad (1)$$

Tegyük fel, hogy

$$F = \beta_F (P - P_a), \quad J = \beta_J (P - P_a) - \sigma_J (U - U_a), \quad (2)$$

ahol a  $\beta_F$  stb. együttthatók állandók. A disszipációs tulajdonság azt adja ekkor, hogy

$$\beta_F > 0, \quad \sigma_J > 0, \quad \beta_F \sigma_J - \frac{\beta_J^2}{4} > 0.$$

A dinamikai mennyiségek fenti alakja szerint  $(V_o, C_o)$  pontosan akkor egyensúlya a redukált dinamikai egyenletnek, ha

$$\mathcal{P}(V_o, T_a, N, C_o) = P_a, \quad \mathcal{U}(V_o, T_a, N, C_o) = U_a.$$

Ha  $(V_o/N, T_a)$  a reguláris tartományban van, akkor a redukált dinamikai egyenlet jobb oldala differenciálható, és deriváltja az egyensúlyban

$$\begin{pmatrix} -\beta_F k & \beta_F z \\ -\beta_J k - \sigma_J u & \beta_J z - \sigma_J b \end{pmatrix},$$

ahol

$$k := -\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial V}(V_o, T_a, N, C_o), \quad z := \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial C}(V_o, T_a, N, C_o),$$

$$u := \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial V}(V_o, T_a, N, C_o), \quad b := \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial C}(V_o, T_a, N, C_o).$$

Ennek a mátrixnak a karakterisztikus polinomja

$$x \mapsto x^2 + (\beta_F k + \sigma_J b - \beta_J z)x + \beta_F \sigma_J (kb - zu).$$

Mivel  $k > 0$  és  $b > 0$  a test alapvető tulajdonságai szerint, a disszipációs tulajdonság miatt pedig  $\beta_F > 0$  és  $\sigma_J > 0$ , igaz a következő.

**Állítás** Az (1) redukált dinamikai egyenletnek a (2) feltétel szerinti  $(V_o, C_o)$  egyensúlya aszimptotikusan stabil, ha

$$\beta_J z < \beta_F k + \sigma_J b, \quad zu < kb.$$

Az aszimptotikus stabilitás teljesül, ha  $\beta_J$ ,  $z$  és  $u$  “elég kicsi”, azaz a nyomáskülönbség keltette elektromos áram nem túl nagy, és nem változik “drasztikusan” a test nyomása a töltés változásával, illetve a potenciál a térfogat változásával. Ez azonban csak elégséges feltétel, az aszimptotikus stabilitás esetleg fennállhat úgy is, hogy az egyenlőtlenségek nem teljesülnek.

### 45.5. Egyenáramok

Tegyük fel, hogy az (állandó tömegű) testben állandó  $J_s$  töltésforrás működik, azaz a dinamikai egyenlet

$$\dot{E} = Q - PF + U(J_s + J), \quad \dot{V} = F, \quad \dot{C} = J_s + J.$$

Ekkor egyensúly nem, de stacionárius folyamat létezik. Stacionárius folyamatban  $J = -J_s$ , azaz a test és a környezet között állandó áram (egyenáram) folyik.

Tekintsük a legegyszerűbb esetet, amikor a test hőmérséklete állandó, és tegyük fel, hogy  $F$  és  $J$  olyan, mint az előző pontban. Ekkor a stacionárius állapotot

$$\mathcal{P}(V_o, T_a, N, C_o) = P_a \quad \sigma_J(\mathcal{U}(V_o, T_a, N, C_o) - U_a) = J_s$$

határozza meg. Formailag az előző pont feladatát kapjuk vissza, ha  $U_a$  helyébe  $U_a + J_s/\sigma_J$ -t írjuk. Tehát az előbbi feltételek mellett ez a stacionárius állapot is aszimptotikusan stabil.

### 45.6. Feladatok

1. Állandó hőmérséklet mellett a hőátadást a rugódzás és az áram egyértelműen meghatározza. Adjuk meg, hogyan.
2. Milyen összefüggés van a  $\lambda_Q$ ,  $\sigma_Q$ ,  $\lambda_J$  és  $\sigma_J$  együtthatók között, ha a 12.4. mintára definiált vezetési mátrix szimmetrikus?
3. Mit tudunk mondani akkor, ha a  $\lambda_Q$  stb. együtthatók függhetnek a test állapotától? (Útmutatás: az egyenlőtlenségek az együtthatóknak az egyensúlybeli értékeire vonatkoznak: a disszipációs tulajdonságból nem következtethetjük a megfelelő együtthatók pozitivitását, azt külön fel kell tennünk.)



4. Milyen feltételeket rónak ki az aszimptotikus stabilitás tárgyalt kritériumai a 43.8. pontban leírt testre?
5. Tárgyaljuk tölthető test izoterm-izobár folyamatait!
6. Tárgyaljuk tölthető test adiabatikus folyamatait!

## 46. Néhány fontos termoelektromos jelenség

### 46.1. Alapfeltevések

Tekintsünk két állandó tömegű testet (vagy egy testet és környezetét), amelyek között elektromos és termikus kölcsönhatás is van; a testek térfogatát vegyük állandónak. Tegyük fel, hogy a dinamikai mennyiségek pszeudolineárisak, használjuk a 44.2. jelöléseit; ekkor

$$\begin{aligned} Q &= -\lambda_Q(T - T_\bullet) - \sigma_Q(U - U_\bullet), \\ J &= -\lambda_J(T - T_\bullet) - \sigma_J(U - U_\bullet). \end{aligned}$$

Feltéve, hogy  $\sigma_J$  seholsem nulla, a feszültségkülönbséget kifejezhetjük az árammal és a hőmérsékletkülönbséggel:

$$U - U_\bullet = -\frac{1}{\sigma_J}(J + \lambda_J(T - T_\bullet)), \quad (*)$$

így a következő összefüggést kapjuk:

$$Q = -\frac{\Delta}{\sigma_J}(T - T_\bullet) + \frac{\sigma_Q}{\sigma_J}J, \quad (**)$$

ahol  $\Delta := \lambda_Q\sigma_J - \lambda_J\sigma_Q$  (az együtthatómátrix determinánsa).

A termoelektromos hatások alapja az, hogy általában  $\sigma_Q \neq 0$  és  $\lambda_J \neq 0$ , azaz a hőáramlást befolyásolja a feszültségkülönbség, és az elektromos áramot befolyásolja a hőmérsékletkülönbség.

### 46.2. A Seebeck-hatás

A Seebeck-hatás az, hogy a testek közötti hőmérsékletkülönbség is eredményezhet elektromos áramot; ezt az fejezi ki, hogy  $\lambda_J \neq 0$ .

Az érintkező, különböző hőmérsékletű testek közötti termoelektromotoros erő a testek közötti feszültségkülönbség akkor, ha nem folyik áram. Az előző pont (\*) formulája szerint ekkor

$$U - U_\bullet = -\frac{\lambda_J}{\sigma_J}(T - T_\bullet).$$

### 46.3. A Peltier-hatás

A Peltier-hatás abban áll, hogy elektromos áram hatására azonos hőmérsékletű testek között is áramlik hő; ez a 46.1. (\*\*) formulája szerint

$$Q = \frac{\sigma_Q}{\sigma_J}J.$$

#### 46.4. A Thomson-hatás

Az elektromos áram teljesítménye a 46.1. (\*) összefüggése alapján

$$J(U_{\bullet} - U) = \frac{1}{\sigma_J} J^2 + \frac{\lambda_J}{\sigma_J} (T - T_{\bullet}) J.$$

A jobb oldal első tagja a jól ismert Joule-hatás, a második tagja pedig a Thomson-hatás. Speciális keretek között, amikor az áram teljesítménye csak hőhatásban nyilvánul meg, ezek adják a Joule-hőt illetve a Thomson-hőt, amit két példán szemléltetünk.

Legyen a két test teljesen elszigetelve a környezettől. Ekkor

$$\dot{E} = Q + UJ, \quad \dot{E}_{\bullet} = Q_{\bullet} - U_{\bullet}J,$$

és  $\dot{E} + \dot{E}_{\bullet} = 0$ , tehát

$$Q + Q_{\bullet} = J(U_{\bullet} - U), \quad (*)$$

vagyis az áram teljesítménye hőátadásban jelentkezik. Megjegyezzük, hogy a jobb oldal pozitív a disszipációs tulajdonság miatt, így a bal oldal is pozitív; a közvetett hővezetésből adódik, hogy az egyik test által leadott hő nem egyenlő a másik által felvett hővel (lásd 10.5.).

Tegyünk fel, hogy az egyik testben  $J_s$ , a másikban  $-J_s$  állandó töltésforrás működik, és a testek a környezettel termikus kapcsolatban vannak:

$$\dot{E} = Q + Q_0 + U(J_s + J), \quad \dot{E}_{\bullet} = Q_{\bullet} + Q_{\bullet 0} - U_{\bullet}(J_s + J).$$

Stacionárius állapotban  $J = -J_s$ ,  $\dot{E} = \dot{E}_{\bullet} = 0$ , következésképpen

$$Q_0 = -Q, \quad Q_{\bullet 0} = -Q_{\bullet}.$$

Mínt hogy most is fennáll az  $\dot{E} + \dot{E}_{\bullet} = 0$  egyenlőség, az előzőek alapján feltehetjük, hogy (\*) most is teljesül. Ekkor viszont

$$-(Q_0 + Q_{\bullet 0}) = J(U_{\bullet} - U),$$

vagyis a két test által együttesen a környezetnek leadott hő éppen az áram teljesítménye.

#### 46.5. Megjegyzés

Mint már sokszor hangsúlyoztuk, a mennyiségek homogén eloszlása meglehetősen durva közelítés az elektromos jelenségek leírására. A termoelektromos hatások és elektromosan tölthető testek folyamatai igazán jól csak akkor írhatók le, ha számot adunk az inhomogenitásokról is.

Legszembetűnőbb például az, hogy itt az ellenállás két test kölcsönös tulajdonsága volt, a két testen a potenciál értéke állandó. Elemi ismereteink szerint viszont az ellenállás egy test (vezeték, fogyasztó) tulajdonsága, és például egyenáramú körben a testen a potenciál nem állandó, hanem az áram útján lineárisan változik.

A testek homogenitásának feltételezése miatt volt szükségünk két testre és környezetükre a Joule- és Thomson-hő értelmezésénél, és ott nem nyilvánvaló – bár kézenfekvő – az a feltételezés, hogy az előző pont (\*) összefüggése teljesül egyenáramok esetén is.

### 46.6. Feladat

A kanonikus termodinamikai erőket használva

$$\begin{pmatrix} Q + UJ \\ J \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_Q^c + U\lambda_J^c & \sigma_Q^c + U\sigma_J^c \\ \lambda_J^c & \sigma_J^c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{T} - \frac{1}{T_*} \\ -\left(\frac{U}{T} - \frac{U_*}{T_*}\right) \end{pmatrix}.$$

A jobb oldalon álló mátrix – a test állandó részecskeszáma és térfogata esetén – a két test közötti kanonikus vezetési mátrix, amely Onsager-féle, ha  $\sigma_Q^c + U\sigma_J^c = \lambda_J^c$ .

Mutassuk meg, hogy ekkor

$$\begin{pmatrix} Q \\ J \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_Q^c & \sigma_Q^c \\ \alpha_J^c & \sigma_J^c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{T} - \frac{1}{T_*} \\ -\frac{U - U_*}{T_*} \end{pmatrix},$$

ahol  $\alpha_Q^c := \lambda_Q^c - U\sigma_Q^c$ ,  $\alpha_J^c := \lambda_J^c - U\sigma_J^c$ . Ha a vezetési mátrix Onsager-féle, akkor  $\sigma_Q^c = \alpha_J^c$ .

Adjuk meg a tárgyalt termoelektromos hatásokat az itteni együtthatókkal, és külön térjünk ki az Onsager-féle esetre.

## 47. Kvázistacionárius áramok

### 47.1. Kibővített tölthető testek

Eddig olyan jelenségeket vizsgáltunk, amelyekben az elektromos mező változása elég lassú ahhoz, hogy közel sztatikusnak azaz potenciálisnak vegyük. Ha a változás gyorsabb, de még mindig “nem túl gyors”, akkor is leírhatjuk az elektromos mezőt potenciállal, viszont már figyelembe kell vennünk az áram időbeli változását is. Ezt más oldalról úgy szokták megfogalmazni, hogy változó áram elektromágneses mezőt kelt, amely visszahat az áram változására. Ha nem túl gyors a változás – a szokásos terminológia szerint az áram kvázistacionárius –, akkor az elektromágneses mező visszahatását az áram időderiváltjával lehet figyelembe venni úgy, hogy az elektromos mezőt potenciállal írjuk le.

Ez pontos analógiája annak, amit a 40. fejezetben mondtunk a gyors térfogatváltozásról: a dinamikai egyenlet a térfogat második időderiváltjára vonatkozik, ami azt jelenti, hogy a térfogat első deriváltját is az állapothatározók közé kell számítani. A töltés gyors változása esetén az áramot szintúgy az állapothatározók közé kell számítani. Ekkor tehát a test állapota  $(V, T, N, C, J)$ , így az állapotjellemzők ennek az öt mennyiségnek a függvényei. Mint ahogy a 40. fejezetben is csak a nyomásról követeltük meg, hogy függjön a térfogatváltozástól (a többi állapotjellemző nem), itt is arra az esetre szorítkozunk, amikor csak a potenciál függ az áramváltozástól.

**Definíció**  $(D \times \mathbb{R}^+ \times (As/\sqrt{\epsilon_0}) \times (A/\sqrt{\epsilon_0}), \epsilon_o, \mathcal{P}_o, \mu_o, R, \mathcal{E}_c, \mathcal{P}_c, \mu_c, \mathcal{U}, \mathcal{U}_*)$  **kibővített elektromosan tölthető egyszerű test**, ha

- $(D \times \mathbb{R}^+ \times (As/\sqrt{\epsilon_0}), \epsilon_o, \mathcal{P}_o, \mu_o, R, \mathcal{E}_c, \mathcal{P}_c, \mu_c, \mathcal{U})$  egyszerű tölthető test,
- $\mathcal{U}_* : D \times \mathbb{R}^+ \times (As/\sqrt{\epsilon_0}) \times (A/\sqrt{\epsilon_0}) \rightarrow (\sqrt{\epsilon_0}V)$  folytonos függvény, amely  $R \times \mathbb{R}^+ \times (As/\sqrt{\epsilon_0}) \times (A/\sqrt{\epsilon_0})$ -on folytonosan differenciálható, és  $\mathcal{U}_*(v, T, N, C, 0) = 0$  minden lehetséges  $v, T, N$  és  $C$  esetén.

Az  $\tilde{\mathcal{U}} := \mathcal{U} + \mathcal{U}_*$  függvény a test **potenciálja**.

### 47.2. Folyamatok dinamikája

Egy kibővített tölthető test folyamata  $t \mapsto (E(t), V(t), N(t), C(t), J(t))$ , amelyre a dinamikai egyenlet

$$\begin{aligned} \dot{E} &= Q - PF + \mu G + \hat{U}J, & \dot{V} &= F, & \dot{N} &= G, \\ \dot{C} &= J, & \dot{J} &= K, \end{aligned}$$

ahol (források nélkül)  $Q, F, G$  és  $K$  az  $(E, V, N, C, J)$  függvénye.

Több test esetén természetesen ilyenek együttese a dinamikai egyenlet. A dinamikai mennyiségek kölcsönösségi tulajdonsága ugyanúgy fogalmazható meg, mint eddig. A disszipációs tulajdonságot a kibővített egyszerű termodinamikai testre megállapított formula (lásd 41.3.) analogonjaként – a már szokásos jelöléssel – így követeljük meg:

$$\begin{aligned} -\frac{Q}{T}(T - T_\bullet) + F(P - P_\bullet) - G(\mu - \mu_\bullet) + JU_* &\geq 0, \\ -K(\hat{U} - U_a) &\geq 0, \end{aligned}$$

és nulla pontosan akkor teljesül, ha  $Q, F, G, U_*$  és  $K$  a nulla értéket veszi fel.

A dinamikai mennyiségek egyensúlyi tulajdonsága persze még bonyolultabb, mint eddig.

### 47.3. Egy speciális rendszer folyamatai

Nem célunk, hogy teljes általánosságban tárgyaljuk a kvázistacionárius áramok termodinamikai elméletét. Azon a speciális példán mutatjuk csak be, amikor a  $T_a, P_a$  állandó hőmérséklettel és nyomással, valamint  $U_a$  potenciállal jellemzett környezettel egyetlen test áll kapcsolatban, amelynek  $N$  részecskeszáma és  $V$  térfogata állandó.

A potenciálokról feltesszük, hogy

$$\mathcal{U}(V, T, N, C) = \gamma C, \quad (1)$$

ahol  $\gamma > 0$  állandó, és

$$\mathcal{U}_*(V, T, N, C, J) := RJ, \quad (2)$$

ahol  $R$  állandó (a test ohmos ellenállása), amely a disszipációs tulajdonság szerint pozitív. Ekkor tehát

$$\hat{U} = \gamma C + RJ.$$

A dinamikai mennyiségeket

$$Q = -\lambda(T - T_a), \quad K = -\frac{1}{L}(\hat{U} - U_a), \quad (3)$$

alakúnak vesszük, ahol az együtthatók állandók; a disszipációs tulajdonság miatt pozitívok ( $L$  az önindukciós együttható).

Ekkor a  $(T, C, J)$  változókra redukált dinamikai egyenlet:

$$\frac{\partial \mathcal{E}(V, T, N, C)}{\partial T} \dot{T} = -\lambda(T - T_a) + RJ^2, \quad (4)$$

$$\dot{C} = J, \quad L\dot{J} = -\gamma C - RJ + U_a. \quad (5)$$

## 47.4. Állandó külső potenciál

### 47.4.1. Az egyensúly

Állandó  $U_a$  esetén  $(T_o, C_o, J_o)$  pontosan akkor egyensúly, ha

$$T_o = T_a, \quad C_o = \frac{U_a}{\gamma}, \quad J_o = 0.$$

### 47.4.2. Az egyensúly stabilitása linearizálással

A

$$c := \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}(V, T_a, N, C_o)$$

jelöléssel a dinamikai egyenlet jobb oldalának deriváltja az egyensúlyban

$$\begin{pmatrix} -\frac{\lambda}{c} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -\frac{\gamma}{L} & -\frac{R}{L} \end{pmatrix}.$$

Ennek karakterisztikus polinomja:

$$x \mapsto x^3 + \left(\frac{\lambda}{c} + \frac{R}{L}\right)x^2 + \frac{\lambda R}{cL}x + \frac{\gamma \lambda}{cL}.$$

Mint ahogy itt minden együttható pozitív, a Routh–Hurwitz-kritérium alapján igaz a következő.

**Állítás** Az előző pont (1)-(3) feltétele szerinti (4)-(5) redukált dinamikai egyenletnek állandó  $U_a$  mellett  $(T_a, C_o, 0)$  egyensúlya aszimptotikus stabil, ha

$$\frac{\lambda}{c} \geq \frac{\gamma L - R^2}{LR}.$$

Az aszimptotikus stabilitás fennáll, ha az  $R$  ohmos ellenállás elég nagy. Ez azonban csak elégséges feltétel, az aszimptotikus stabilitás esetleg fennállhat úgy is, hogy az egyenlőtlenség nem teljesül.

### 47.4.3. Az egyensúly stabilitása speciális módszerrel

Az előző pont (5) dinamikai egyenletének az utolsó két tagját összefoglalhatjuk az

$$L\ddot{C} + R\dot{C} + \gamma C = U_a \quad (5)$$

alakba. Ez állandó együtthatós másodrendű inhomogén lineáris egyenlet  $C$ -re, amelyben az inhomogenitás is állandó. Az

$$\alpha_1 := \frac{R + \sqrt{R^2 - 4L\gamma}}{2L} > 0, \quad \alpha_2 := \frac{R - \sqrt{R^2 - 4L\gamma}}{2L} > 0$$

jelöléssel az egyenlet minden megoldása

$$C(t) = \frac{U_a}{\gamma} + a_1 e^{-\alpha_1 t} + a_2 e^{-\alpha_2 t}$$

alakú, ahol  $a_1, a_2$  állandók. Ebből

$$J(t) = -\alpha_1 a_1 e^{-\alpha_1 t} - \alpha_2 a_2 e^{-\alpha_2 t}.$$

Az idő múlásával a töltés exponenciális lecsengéssel tart az egyensúlyi  $U_a/\gamma$  értékéhez, az áram exponenciálisan lecsengve tart az egyensúlyi nulla értékéhez.

A  $C$ -re és  $J$ -re kapott fenti függvényt betéve a (4) dinamikai egyenlet első tagjába,  $T$ -re kapunk egy egyenletet. Jó lenne abból bebizonyítani, hogy – legalábbis bizonyos feltételek mellett –  $T$  is tart az egyensúlyi  $T_a$  értékéhez. Ez egyszerűen megy, ha feltesszük, hogy a test fajhője állandó,

$$c := \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} = \text{const.}$$

Ekkor ugyanis a

$$c(T - T_a)' + \lambda(T - T_a) = \vartheta$$

állandó együtthatós elsőrendű inhomogén lineáris egyenletünk van, amelyben az inhomogenitás lecsengő exponenciális függvények lineáris kombinációja. Tudjuk, hogy ennek minden megoldása

$$T(t) - T_a = a e^{-\lambda t/c} + \theta(t)$$

alakú, ahol  $a$  állandó, és  $\theta$  hatványfüggvények és a  $\vartheta$ -ban szereplő exponenciális függvények szorzatának lineáris kombinációja, tehát  $\theta$  is lecsengő függvény. Következésképpen a hőmérséklet is tart az egyensúlyi értékéhez.

Az exponenciális lecsengés miatt az is igaz, hogy “az egyensúlyhoz elég közel induló folyamatok mindig elég közel is maradnak”, tehát az egyensúly aszimptotikusan stabil.

Érdemes összevetni eredményünket az előzővel: itt csak azt kellett feltennünk, hogy a fajhő állandó,  $\gamma$ -ra,  $\lambda$ -ra,  $L$ -re,  $R$ -re semmilyen megszorítás sem szükséges. Az előbbi eredmény természetesen érvényes állandó fajhő mellett is. Ez azt mutatja, hogy a linearizálás egyes esetekben meglehetősen durva módszer.

## 47.5. Periodikus külső potenciál

Tegyük most fel, hogy

$$U_a(t) = U_m \cos \omega t,$$

ahol  $\omega \in (1/s)^+$  és  $U_m$  állandó (a maximális feszültség). Ekkor az előbbi pont (5) egyenlete olyan állandó együtthatós másodrendű inhomogén lineáris differenciálegyenlet, amelyben az inhomogenitás trigonometrikus függvény. Ezt is nagyon jól tudjuk kezelni. Helyette azonban a differenciálásával kapott, a váltoáramokra vonatkozó jól ismert, ugyanolyan típusú egyenletet tekintjük:

$$L\ddot{J} + R\dot{J} + \gamma J = \dot{U}_a.$$

Tudjuk, hogy ennek az egyenletnek minden megoldása

$$J(t) = J_m \cos(\omega t + \phi) + \vartheta(t)$$

alakú, ahol az

$$X := \omega L - \frac{\gamma}{\omega}$$

jelöléssel

$$\operatorname{tg}\phi = \frac{X}{R}, \quad J_m = \frac{U_m}{\sqrt{R^2 + X^2}},$$

és  $\vartheta$  lecsengő exponenciális függvények és trigonometrikus függvények szorzatának lineáris kombinációja.

Ekkor persze a töltés is “majdnem periodikusan” változik, azaz konstans, egy periodikus és egy exponenciálisan lecsengő függvény összege. Jó lenne bebizonyítani – legalábbis bizonyos feltételek mellett –, hogy ez a test hőmérsékletére is igaz. Ez egyszerűen megy, ha a test fajhője állandó; jelölje az értékét  $c$ . Ekkor a hőmérsékletre is állandó együtthatós inhomogén lineáris egyenlet érvényes:

$$c\dot{T} = -\lambda(T - T_a) + RJ_m^2 \cos^2(\omega t + \phi) + \theta(t),$$

ahol  $\theta$  is lecsengő exponenciális függvények és trigonometrikus függvények szorzatának lineáris kombinációja. Ismert trigonometrikus összefüggésekkel a jobb oldal átírható

$$-\lambda \left( T - T_a - \frac{RJ_m^2}{2\lambda} \right) + \frac{1}{2}RJ_m^2 \cos 2(\omega t + \phi) + \theta(t)$$

alakba. Minthogy

$$\dot{T} = \left( T - T_a - \frac{RJ_m^2}{2\lambda} \right) \cdot,$$

elsőrendű inhomogén lineáris egyenletünk van  $T - T_a - \frac{RJ_m^2}{2\lambda}$ -ra. A homogén egyenlet megoldásai

$$T(t) - T_a - \frac{RJ_m^2}{2\lambda} = ae^{-\lambda t/c}$$

alakúak, ahol  $a$  állandó. Az inhomogén egyenlet egy megoldását kereshetjük exponenciális és trigonometrikus függvények szorzatának lineáris kombinációjaként. Eredményül azt kapjuk – a részleteket az olvasóra bízunk –, hogy

$$T(t) = T_a + \frac{RJ_m^2}{2\lambda} + \frac{RJ_m^2}{2\omega} \sin 2(\omega t + \phi) + \Theta(t),$$

ahol  $\Theta$  lecsengő exponenciális függvények és trigonometrikus függvények szorzata.

Ebben az igen egyszerű esetben tehát beláttuk, hogy a test termodinamikai jellemzője (az adott megszorításokkal az egyetlen, a hőmérséklet) is periodikussá válik, ahogy múlik az idő.

#### 47.6. A váltóáram hőhatása

Tekintsük a periodikusan változó állapotot; ekkor

$$T(t) = T_a + \frac{RJ_m^2}{2\lambda} + \frac{RJ_m^2}{2\omega} \sin 2(\omega t + \phi),$$

azaz test hőmérséklete a környezet hőmérsékleténél magasabb érték körül ingadozik. A hőátadás

$$Q(t) = -\lambda(T(t) - T_a) = -\frac{RJ_m^2}{2} - \frac{\lambda RJ_m^2}{2\omega} \sin 2(\omega t + \phi);$$

ha  $\bar{Q}$  jelöli az átlagos hőátadást, amelyet úgy kapunk, hogy integrálunk a hőmérséklet  $\pi/\omega$  periódusidejére és osztunk a periódusidővel, akkor

$$\bar{Q} = -\frac{RJ_m^2}{2}.$$

Az

$$U_e := \frac{U_m}{\sqrt{2}}, \quad J_e := \frac{J_m}{\sqrt{2}}$$

úgynevezett **effektív** feszültséggel illetve áramerőséggel azt kapjuk, hogy

$$-\bar{Q} = U_e J_e \cos \phi,$$

azaz a test által átlagosan leadott hőre – a Joule-hőre – megkapjuk az elektrotechnikából jól ismert képletet (lásd a következő pontot is).

A Joule-hő formulájának levezetéséhez itt elég egy test és környezete, amelyek termikus és elektromos kapcsolatban állnak egymással, míg egyenáramok esetén két termikusan és elektromosan kölcsönható test kellett, amelyek termikus kapcsolatban álltak környezetükkel. Ez azon múlik, hogy a mennyiségek homogén eloszlása meglehetősen durva közelítés, és ezért bizonyos esetekben a jelenségekről csak körülményesen (esetleg sehogysem) ad számot.

### 47.7. Komplex ellenállás

Emlékeztetünk, hogy a váltakozó áramokra vonatkozó formulákat igen egyszerűvé tehetjük, ha komplex írásmódot használunk úgy, hogy a függvények valós része felel meg a valódi feladat megoldásának. A komplex függvényeket a betű fölé tett hullámjellel különböztetjük meg. Ekkor tehát

$$\tilde{U}_a(t) = U_m e^{i\omega t},$$

és az

$$L\dot{\tilde{J}} + R\tilde{J} + \gamma\tilde{C} = U_m e^{i\omega t}$$

differenciálásával az

$$L\ddot{\tilde{J}} + R\dot{\tilde{J}} + \gamma\tilde{J} = i\omega U_m e^{i\omega t}$$

egyenletet kapjuk, amelynek megoldását  $\tilde{J}_m e^{i\omega t}$  alakban keresve azt kapjuk, hogy

$$(R + iX)\tilde{J}_m = U_m.$$

Bevezetve a

$$Z := R + iX$$

jelet (ez a komplex ellenállás vagy impedancia),

$$\tilde{J}_m = \frac{U_m}{Z}.$$

Ekkor  $\cos \phi = \frac{R}{|Z|}$ , és

$$Z = |Z|e^{i\phi}, \quad \operatorname{Re} J(t) = |\tilde{J}_m| \cos(\omega t + \phi) = \frac{U_m \cos \phi}{R} \cos(\omega t + \phi),$$

tehát az előző jelöléssel összevetve  $|\tilde{J}_m| = J_m$ .



Végül az energiadisszipációt (az átlagos hőátadást)

$$-U_e^2 \frac{R}{R^2 + X^2}$$

alakba írva látjuk, hogy léte a komplex ellenállásnak a valós részén múlik: minél kisebb a valós rész a képzetes részhez képest, annál kisebb az energiadisszipáció; ha a valós rész nulla, nincs energiadisszipáció.

### 47.8. Feladatok

1. Igaz-e, hogy a 47.2. feltételei mellett periodikus külső potenciál mellett a hőmérséklet periodikussá válik az idő múlásával, ha a test nyomása állandó? Fizikailag indokolt feltétel-e a nyomás állandósága (lásd 13.10.)?

2. Mutassuk meg közvetlen számolással, hogy  $t \mapsto RJ(t)^2$  egy periódusra vett átlaga megegyezik a test által leadott átlagos hővel.

3. Vethetjük az áram helyett a töltésre is a differenciálegyenletet:

$$L\ddot{C} + R\dot{C} + \gamma\tilde{C} = U_m e^{i\omega t}.$$

Alkalmazzuk ennek periodikus megoldására azt a módszert, amelyet 47.7. pontban ismertettünk.

Természetesen, ha már az áramot ismerjük, abból integrálással megkapjuk a töltést is. A periodikus megoldásra

$$\tilde{C}(t) = \tilde{C}_m e^{i\omega t},$$

ahol

$$\tilde{C}_m = \frac{\tilde{J}_m}{i\omega} = \frac{U_m}{i\omega Z}.$$

Ennek alapján azt is mondhatjuk, hogy

$$i\omega Z = \gamma - \omega^2 L + i\omega R$$

a “komplex kapacitás reciproka”. Adjuk meg a komplex kapacitás valós és képzetes részét.

## 48. Ionokból álló testek

Eddig olyan testeket tárgyaltunk, amelyeket – legalábbis elvben – akármekkora elektromos töltéssel elláthatunk. Vannak olyan testek is, amelyek eleve adott, változatlan töltésű részecskékből, ionokból állnak. Az ilyen testek töltése és részecskeszáma nem független változó: a töltés arányos a részecskeszámmal,  $C = \alpha N$ . Ennek megfelelően  $J = \alpha G$  (ami  $G$ -re kifejezve nem más, mint Faraday törvénye: az átvándorlás arányos az áramerősséggel), tehát a dinamikai egyenlet

$$\dot{E} = Q - PF + (\mu + \alpha U)G, \quad \dot{V} = F, \quad \dot{N} = G.$$

Ilyen testekre a  $\mu$  kémiai potenciál önmagában sohasem jelenik meg, nincs önálló fizikai jelentése; helyébe a  $\mu + \alpha U$  **elektrokémiai potenciál** lép. Ekkor a termodinamikai erőben is az elektrokémiai potenciálok különbsége szerepel;

ha az átvándorlás nem lehetetlen, akkor az egyensúlyt is az elektrokémiai potenciálok egyenlő értéke jellemzi. Ilyen egyensúlyban két test között elektromos potenciálkülönbség létezhet (ez az alapja a Galván-elemeknek).

Egyszerű anyagú testekről beszéltünk eddig, de gyakorlati szempontból leginkább azok a testek érdekesek, amelyek többféle töltött ionokból (és semleges molekulákból) állnak, vagyis az ion-keverékek. Nagyon sok oldat ilyen. Ezek kémiai tulajdonságai szoros kapcsolatban állnak az elektromossággal, a kémiai reakciókat erősen befolyásolják az elektromos jelenségek és viszont. A Galván-elemek (kémiai reakcióból nyert elektromos áram) és az elektrolízis (elektromos áram keltette kémiai reakció) jól ismert példák.

Az ionokból álló testek és folyamataik részletes tárgyalása meghaladja e könyv kereteit.

## 49. Elektromosan polározható testek

### 49.1. A polározott test elektromos mezője

Elektromágneses mezőt nemcsak elektromos töltések hozhatnak létre, hanem elektromágneses dipólusok is. Már az előzőekben, amikor töltések keltette elektromos mezőről volt szó, figyelembe kellett volna vennünk az elektromos dipólusokat is, hiszen egy elektromos mezőben levő szigetelő polarizálódik, azaz benne elektromos dipólusok alakulnak ki (vagy rendeződnek bizonyos irányba), és ezáltal módosul az elektromos mező, a test belső energiája, a folyamatok dinamikája stb. Eddig azonban csak az elektromos mező módosulását vettük számba a permittivitáson keresztül, ugyanis a töltések jelenléte mellett a dipólusok hatása sok szempontból elhanyagolható. Most viszont éppen a polarizáció termodinamikai vonatkozását vizsgáljuk, azzal a feltétellel, hogy a testek töltése nulla.

Tisztán elektromos dipólusokról tulajdonképpen csak akkor beszélhetünk, ha azok nyugszanak a testhez képest. A testhez képest mozgó, változó elektromos dipólusokhoz mágneses dipólusok is társulnak. A nyugvó dipólusok elektromos mezőt hoznak létre. Ha olyan jelenségekre korlátozódunk, amelyben a dipólusok változása a testben nem túl gyors, akkor a mágneses dipólust és a mágneses mezőt figyelmen kívül hagyhatjuk. Ekkor az elektromos dipólus az elektromosságot jellemző extenzív mennyiség, az elektromos mező pedig a hozzá tartozó intenzív mennyiség.

A dipólusok térvektorok, mértékegységük  $Asm/\sqrt{\epsilon_0}$ . Az elektromos térerősség is térvektor, mértékegysége  $\sqrt{\epsilon_0}V/m$ . A testek polározottságát a térfogategységre jutó elektromos dipólusok mennyiségével – azaz a dipólussűrűséggel – jellemezzük; a polározottság is vektormennyiség, mértékegysége  $As/m^2\sqrt{\epsilon_0}$ .

Idézzük fel a következő elemi ismereteket elektrosztatikából.

A  $\mathbb{P}$  polározottság által létrehozott elektromos mező megegyezik a  $-\text{div}\mathbb{P}$  töltéseloszlás által létrehozott elektromos mezővel. Itt a divergenciát disztribúció-értelemben kell venni; a következő példával illusztráljuk, mit jelent ez.

Vegyünk egy homogéne polározott gömböt, amelyen kívül a polározottság nulla. Ekkor a polározottság disztribúció-divergenciája nulla a gömbön belül is, kívül is, de nem nulla a gömb felületén. A polározottság által létrehozott elektromos mező egyenlő egy bizonyos felületi töltéseloszlás által létrehozott elektromos mezővel. Ha  $\mathbb{P}$  a polározottság értéke a gömbben, akkor az elektromos

mező homogén lesz a gömbben (kívül nem), és az értéke  $-\mathbb{P}/3$ .

Általában egy testen levő homogén polározottság a testben nem homogén elektromos mezőt hoz létre; ha viszont a test alakja ellipszoid és a polározottság párhuzamos az ellipszoid valamely tengelyével, akkor igen, sőt a keltett elektromos mező arányos a polározottsággal. Mi itt (a 51.3. pontot kivéve) mindig úgy vesszük, mintha a testben a homogén polározottság sajátmagával párhuzamos homogén elektromos mezőt keltene (mint ahogy a töltések keltette potenciált is állandónak tekintettük). Ezzel egyben figyelmen kívül hagytuk azt is, hogy a polározottság iránya a test alakjához viszonyítva hogyan befolyásolja a keltett elektromos mezőt.

## 49.2. Polározottság adott külső mezőben

A testek polározottságát a test molekuláinak dipólusa határozza meg, amely erősen függ attól, milyen elektromos hatás éri a testet kívülről: elektromos mező polározottságot indukál a testen.

Testek rendszerében az egyes testek által keltett elektromos mező behatol a többi testbe, és befolyásolja a polározottságukat, azaz itt távolhatás is jelentkezik. Ez a jelenség lényegesen eltér az eddig vizsgáltaktól, ahol a testek kölcsönhatása mindig közelhatás révén (az érintkezési felületükön keresztül) történt. Persze az elektromos töltéssel kapcsolatban is igaz, hogy az egyik test keltette elektromos mező hat a másokra is, de az legfeljebb a töltések elhelyezkedését befolyásolja, mennyiségét nem (az elhelyezkedést meg úgymint mindig homogén eloszlásúnak tekintettük), ezért ott figyelmen kívül hagyhattuk a távolhatást. Itt azonban a jelenség lényegéhez tartozik az, hogy a dipólusok mennyisége távolhatás következtében (és nem az egyik testről a másokra való átvándorlás, áramlás útján) változik.

Egy test polározottsága elektromos mezőt kelt a testben és azon kívül is, ez az elektromos mező megváltoztatja más testek polározottságát, az azok által keltett elektromos mező megváltoztatja a kiszemelt test polározottságát, ezért az általa keltett elektromos mezőt is, amely megváltoztatja a többi test polározottságát ... és így tovább. Polározott testek rendszerének leírása túl bonyolultnak tűnik (és aligha jó feltételezés rájuk, hogy a mennyiségek homogén eloszlásúak).

Ezért a továbbiakban mindig csak olyan testet vizsgálunk, amely adott homogén (esetleg időtől függő) külső elektromos mezőben van. Az előző pontban mondtak szerint úgy vesszük, hogy a test polározottsága párhuzamos az általa keltett elektromos mezővel, valamint azt is feltesszük, hogy a külső elektromos mező magával párhuzamos polározottságot indukál a testen. Ezért a továbbiakban (a 51.3. pontot kivéve) az elektromos mezőknek, polározottságoknak és dipólusoknak az iránya lényegtelen, így az ilyen mennyiségekre utaló betűk mindig valamely irány menti értéket jelentenek (amely lehet pozitív vagy negatív, aszerint, hogy a kérdéses mennyisége az adott irányú vagy azzal ellentétes).

## 49.3. A polározottság molekuláris vonatkozásai

A testek elektromos polározottsága kétféleképp jöhet létre:

1) a molekuláknak önmagukban nincs dipólusuk, de külső (a testen kívüli forrásból származó) elektromos mező a molekulákban levő töltéseket elmozdítja egymáshoz képest, ezáltal a molekulák dipólussá válnak, amelyek többé-kevésbé

az elektromos mező irányában állnak, így a testben makroszkópicusan észlelhető dipóluseloszlás jön létre;

2) a molekulák eleve rendelkeznek valamely dipólussal, és ezek makroszkópicus hatása attól függ, mennyire rendezett az irányítottságuk (hatást csak akkor észlelünk, ha a dipólusok irányítottsága nem teljesen rendezetlen, azaz többségük egy irányba áll); ez a rendezettség külső elektromos mező nélkül is létezhet (ferroelektromos és ferrielektromos jelenség), de külső mező befolyásolja ezt a rendezettséget.

#### 49.4. A Clausius–Mosotti-formula

Tegyünk olyan anyagú testet az  $\mathbb{E}_a$  elektromos mezőbe, amelynek molekulái nem rendelkeznek önálló dipólussal; a molekulák deformálódnak, dipólussá válnak. Jó feltevésnek látszik, hogy egyensúlyban a molekulák dipólusa arányos a molekulára ható elektromos mezővel. Egyensúlyon kívül ez nem feltétlenül áll fenn: ha az elektromos mező változik, a molekula dipólusa a tehetetlensége miatt nem tudja pontosan követni ezt a változást. Tekintsünk tehát egyensúlyt, és legyen a test polározottsága  $\mathbb{P}$ . Tegyük fel, hogy egy molekula  $\mathbf{p}_m$  dipólusa arányos a molekulára ható elektromos mezővel; jelölje  $\alpha$  az arányossági tényezőt. Legyen a testben az elektromos mező  $\mathbb{E}$ . A molekulára nem  $\mathbb{E}$  hat, mert ebben benne van a molekula által keltett mező is. A molekulára ható erőt úgy kapjuk meg, hogy “kiemeljük” a molekulát, és kiszámítjuk az így létrejövő elektromos mezőt; ezt a következőképpen tesszük meg. Vegyünk ki gondolatban a molekula körül egy kis anyagdarabot, azaz tekintsük úgy, hogy a molekula helyén egy kis üreg van a testben. A kiemelt anyagdarab által létrehozott elektromos mezőről feltesszük, hogy  $-\delta_c \mathbb{P}$  (ami igaz például ellipszoid alakú üregre), ahol  $\delta_c$  függhet a test termodinamikai jellemzőitől; ezt a mezőt le kell vonnunk  $\mathbb{E}$ -ből, hogy megkapjuk a molekula helyén a mezőerősséget, amely tehát

$$\mathbb{E} + \delta_c \mathbb{P}.$$

Zsugorítsuk az üreget a molekula helyére úgy, hogy  $\delta_c$  legyen állandó, így megkapjuk a molekulára ható mezőt. Tehát egy molekula dipólusa

$$\mathbf{p}_m = \alpha(\mathbb{E} + \delta_c \mathbb{P}).$$

Ha a  $V$  térfogatban  $N$  molekula van, akkor

$$\mathbb{P} = \frac{N \mathbf{p}_m}{V},$$

így az eddigiek alapján

$$\mathbb{P} = \frac{\alpha}{v} (\mathbb{E} + \delta_c \mathbb{P}),$$

amiből egyszerű átrendezés után azt kapjuk, hogy a

$$\chi := \frac{\alpha}{v - \alpha \delta_c}$$

elektromos szuszceptilitás bevezetésével

$$\mathbb{P} = \chi \mathbb{E}.$$

Ha a test által keltett mező  $-\delta\mathbb{P}$  (ami igaz például ellipszoid alakú testre), akkor

$$\mathbb{E} = \mathbb{E}_a - \delta\mathbb{P},$$

ami az előzővel együtt azt eredményezi, hogy a

$$\kappa := \frac{\chi}{1 + \delta\chi} = \frac{\alpha}{v + \alpha(\delta - \delta_c)}$$

**elektromos szuszceptancia** bevezetésével

$$\mathbb{P} = \kappa\mathbb{E}_a.$$

Látjuk, hogy  $\chi$  és  $\kappa$  függ a kihagyott üreg alakjától. Ha az üreg gömb, akkor  $\delta_c = 1/3$ , és

$$\chi = \frac{3\alpha}{3v - \alpha},$$

vagy

$$\frac{3\chi}{3 + \chi} = \frac{\alpha}{v}.$$

Az  $\epsilon := 1 + \chi$  permittivásra ez visszaadja a korábban ismertetett Clausius–Mosotti-formulát.

A gömb alakú üreget az indokolja, hogy az anyag homogén, ezért a molekulát minden irányból ugyanolyan hatás éri. Viszont egyrészt az elektromos mező jelenléte, másrészt anyaghibák miatt ez a hatás mégsem feltétlenül gömb-szimmetrikus, ezért nem felesleges az általánosabb formula, amelyben  $\delta_c$  lehet  $1/3$ -tól különböző is.

Megjegyezzük, a Clausius–Mosotti-formula természetesen nem általános érvényű, hanem bizonyos anyagok esetén, a fajlagos térfogatok és hőmérsékletek bizonyos tartományában kvalitatíven jól jellemzi az elektromos szuszceptibilitást.

### 49.5. Az indukált polározottság fogalma

Az előző pont gondolatmenete egyensúlyban érvényes (egyelőre legyen az egyensúly intuitív fogalom). Gondoljuk el, hogy a test valamely külső mezőben egyensúlyban van. A mező deformálta a molekulákat, kialakult a mezővel arányos polározottság. Változtassuk meg hirtelen a külső mezőt; ekkor változni fog a molekulák defomációja is, de ez a változás késve fogja követni a mező változását, azaz időbe telik, amíg kialakul az új egyensúly. Ez azt jelenti, egyensúlyon kívül nem igaz, hogy a polározottság arányos a külső mezővel.

Vezessük be az indukált polározottság intuitív fogalmát így: legyen a külső mező adott pillanatnyi értéke esetén az a polározottság, amely egyensúlyban kialakulna, ha a mező állandó volna a szóban forgó értékével.

### 49.6. A polározható test pontos meghatározása

A polározottság a térfogategységre eső dipólusok száma. A  $V$  térfogatú,  $\mathbb{P}$  polározottságú test teljes dipólusa tehát

$$\mathbf{p} := \mathbb{P}V \in (Asm/\sqrt{\epsilon_0}).$$

Ezt a mennyiséget célszerű használni, hogy a tölthető testekhez hasonlóan megadjuk a mondottak és eddigi ismereteink alapján az alábbi meghatározást, amelyhez még azt bocsájtjuk előre, hogy a 49.1. pontban idézett elektrosztatikai ismeretek alapján adott polározottság keltette elektromos mező ellentétes irányú a polározottsággal, és nagyobb polározottság abszolút értékben nagyobb elektromos mezőt hoz létre.

**Definíció** Egy  $(D \times \mathbb{R}^+ \times (Asm/\sqrt{\epsilon_0}), \epsilon_o, \mathcal{P}_o, \mu_o, R, \mathcal{E}_p, \mathcal{P}_p, \mu_p, \mathbb{E}_g, \mathbb{P}_{in})$  objektumot **egyszerű polározható testnek** hívunk, ha  $(D, \epsilon_o, \mathcal{P}_o, \mu_o, R)$  egyszerű anyag,

$$\mathcal{E}_p : D \times \mathbb{R}^+ \times (Asm/\sqrt{\epsilon_0}) \rightarrow (J)^+, \quad \mathcal{P}_p : D \times \mathbb{R}^+ \times (Asm/\sqrt{\epsilon_0}) \rightarrow (Pa),$$

$$\mu_p : D \times \mathbb{R}^+ \times (Asm/\sqrt{\epsilon_0}) \rightarrow (J), \quad \mathbb{E}_g : D \times \mathbb{R}^+ \times (Asm/\sqrt{\epsilon_0}) \rightarrow (\sqrt{\epsilon_0}V/m),$$

folytonos függvények, amelyek  $R \times \mathbb{R}^+ \times (Asm/\sqrt{\epsilon_0})$ -on folytonosan differenciálhatók,

- $T \mapsto \mathcal{E}_p(v, T, N, \mathbf{p})$  monoton nő, minden lehetséges  $v, N$  és  $\mathbf{p}$  esetén,
- $v \mapsto \mathcal{P}_p(v, T, N, \mathbf{p})$  lokálisan monoton csökken minden lehetséges  $T, N$  és  $\mathbf{p}$  esetén,
- $\mathbf{p} \mathbb{E}_g(v, T, N, \mathbf{p}) < 0$  ha  $\mathbf{p} \neq 0$ , és  $\mathbf{p} \mapsto \mathbb{E}_g(v, T, N, \mathbf{p})$  szigorúan monoton csökken minden lehetséges  $v, T$  és  $N$  esetén, a deriváltja mindenütt (ahol értelmezett) negatív,

továbbá a  $D \times \mathbb{R}^+$  minden  $(v, T, N)$  elemére  $\mathcal{E}_p(v, T, N, 0) = 0, \mathcal{P}_p(v, T, N, 0) = 0, \mu_p(v, T, N, 0) = 0, \mathbb{E}_g(v, T, N, 0) = 0$  teljesül,

végül,

$$\mathbb{P}_{in} : D \times \mathbb{R}^+ \times (Asm/\sqrt{\epsilon_0}) \times (\sqrt{\epsilon_0}V/m) \rightarrow (As/m^2\sqrt{\epsilon_0})$$

folytonos függvény, amely folytonosan differenciálható  $R \times \mathbb{R}^+ \times (Asm/\sqrt{\epsilon_0}) \times (\sqrt{\epsilon_0}V/m)$ -en,

- $\mathbb{E}_a \mathbb{P}_{in}(v, T, N, \mathbf{p}, \mathbb{E}_a) > 0$  ha  $\mathbb{E}_a \neq 0$ , és  $\mathbb{E}_a \mapsto \mathbb{P}_{in}(v, T, N, \mathbf{p}, \mathbb{E}_a)$  szigorúan monoton nő minden lehetséges  $v, T, N$  és  $\mathbf{p}$  esetén, a deriváltja mindenütt (ahol értelmezett) pozitív.

Az  $\mathbb{E}_g$  függvény a polározott test által keltett **elektromos mező**, és az

$$\mathcal{E}(v, T, N, \mathbf{p}) := N\epsilon_o(v, T) + \mathcal{E}_p(v, T, N, \mathbf{p}),$$

$$\mathcal{P}(v, T, N, \mathbf{p}) := \mathcal{P}_o(v, T) + \mathcal{P}_p(v, T, N, \mathbf{p}),$$

$$\mu(v, T, N, \mathbf{p}) := \mu_o(v, T) + \mu_p(v, T, N, \mathbf{p})$$

formulákkal értelmezett függvények a test **belső energiája, nyomása és kémiai potenciálja**.

A  $\mathbb{P}_{in}$  függvény a külső mező által a testen indukált **polározottság**.

A definíció következménye, hogy a reguláris tartományon – pontosabban  $R \times \mathbb{R}^+ \times (Asm/\sqrt{\epsilon_0})$ -on – fennállnak a

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} > 0, \quad \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v} < 0, \quad \frac{\partial \mathbb{E}_g}{\partial \mathbf{p}} < 0$$

egyenlőtlenségek.

A test **elektromos szuszceptanciáját** a

$$\kappa(v, T, N, \mathbf{p}, \mathbb{E}_a) := \frac{\partial \mathbb{P}_{in}(v, T, N, \mathbf{p}, \mathbb{E}_a)}{\partial \mathbb{E}_a}$$

formulával értelmezzük; ez pozitív, és biztosan értelmes, ha  $(v, T) \in R$ .

Vessük egybe az itteni meghatározásunkat a tölthető test definíciójával; az ottani  $C \in (As/\sqrt{\epsilon_0})$  helyébe itt  $\mathbf{p} \in (Asm/\sqrt{\epsilon_0})$  írható, az ottani  $\mathcal{U}$  potenciál helyett itt  $\mathbb{E}_g$  jelenik meg; a potenciálra és az elektromos mezőre kirótt tulajdonságok értelemszerűen hasonlóak; a lényeges különbség az, hogy itt van egy olyan mennyiség, amelynek nincs ottani megfelelője: az indukált polározottság. E mennyiség szerepét, amire a következőkben gyakran hivatkozunk, majd a folyamatok tárgyalásánál bővebben kifejtjük: **ha a külső mező állandó, akkor egyensúlyban a test polározottsága egyenlő az indukált polározottsággal,**

$$\frac{\mathbf{P}}{V} = \mathbb{P}_{in}(V, T, N, \mathbf{p}, \mathbb{E}_a).$$

Itt is érdemes hangsúlyozni, hogy polározható testet és nem anyagot tudunk csak definiálni, mert az elektromosságra jellemző mennyiségek nem írhatók le fajlagos adatokkal. A definícióban szereplő test anyaga csak a termodinamikai tulajdonságokra vonatkozik. A definícióban és a test anyagára vonatkozó mennyiségek kifejezésében a fajlagos térfogat a “kellemes” változó. A testre vonatkozó formulákban viszont, ugyanúgy, mint a tölthető testeknél, célszerű a teljes térfogatot használni a fajlagos térfogat helyett. *A szokott kétértelmű jelöléssel a továbbiakban hol  $v$ -t, hol  $V$ -t írunk a függvények változójaként azzal a megállapodással, hogy a testre vonatkozóan mindig  $V$ -t használunk, az anyagra vonatkozóan viszont  $v$ -t.*

### 49.7. Kanonikus változók

A kirótt feltételek miatt a hőmérséklet kifejezhető a belső energia, térfogat, részecskeszám és dipólus függvényében, azaz a hőmérséklet helyett a belső energia is mindig használható független változónak (állapotjellemzőnek). Így a már megszokott mintára és jelölésekkel (áttérve a teljes térfogatra)

$$\mathbf{T}(\mathcal{E}(V, T, N, \mathbf{p}), V, N, \mathbf{p}) = T, \quad \mathcal{E}(V, \mathbf{T}(E, V, N, \mathbf{p}), N, \mathbf{p}) = E,$$

$$\mathbf{P}(E, V, N, \mathbf{p}) = \mathcal{P}(V, \mathbf{T}(E, V, N, \mathbf{p}), N, \mathbf{p}),$$

$$\boldsymbol{\mu}(E, V, N, \mathbf{p}) = \boldsymbol{\mu}(V, \mathbf{T}(E, V, N, \mathbf{p}), N, \mathbf{p}),$$

$$\mathbb{E}_g(E, V, N, \mathbf{p}) = \mathbb{E}_g(V, \mathbf{T}(E, V, N, \mathbf{p}), N, \mathbf{p})$$

(az utolsó egyenlőség mindkét oldalán ugyanaz az  $\mathbb{E}_g$  szimbólum jelent meg, noha a két oldalon különböző függvények állnak; ismét a betűszűke kényszerített minket erre).

### 49.8. Entropikusság

A szokásos “szabály” szerint (lásd 17.3.) a  $(V, T, N, \mathbf{p}) \mapsto \mathcal{S}(V, T, N, \mathbf{p})$  entropia alaptulajdonságának a

$$T \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial T} = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}, \quad T \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial V} = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} + \mathcal{P}, \quad T \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial N} = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial N} - \boldsymbol{\mu}, \quad (*)$$

$$T \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial \mathbf{p}} = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mathbf{p}} + \mathbb{E}_g \quad (**)$$

egyenlőségeket követelhetjük meg; ha a belső energiát használjuk változóként, az  $\mathbf{S}(E, V, N, \mathbf{p}) := \mathcal{S}(V, \mathbf{T}(E, V, N, \mathbf{p}), N, \mathbf{p})$  függvényre ezek azt adják, hogy

$$\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial E} = \frac{1}{\mathbf{T}}, \quad \frac{\partial \mathbf{S}}{\partial V} = \frac{\mathbf{P}}{\mathbf{T}}, \quad \frac{\partial \mathbf{S}}{\partial N} = -\frac{\boldsymbol{\mu}}{\mathbf{T}},$$

$$\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial \mathbf{p}} = \frac{\mathbb{E}_g}{\mathbf{T}}.$$

**Definíció A 49.6.** *definícióban szereplő polározható test entropikus, ha van olyan  $\mathcal{S}$  függvény, a test entrópiája, amelyre (\*) és (\*\*) teljesül  $R \times \mathbb{R}^+ \times (Asm/\sqrt{\epsilon_0})$ -en.*

Kétszer differenciálhatóság esetén a vegyes másodrendű deriváltak egyenlőségéből a már ismert

$$T \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} + \mathcal{P}$$

egyenlőségen túl annak kell teljesülnie, hogy

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mathbf{p}} = T \frac{\partial \mathbb{E}_g}{\partial T} - \mathbb{E}_g, \quad \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial \mathbf{p}} = \frac{\partial \mathbb{E}_g}{\partial V}, \quad \frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial \mathbf{p}} = -\frac{\partial \mathbb{E}_g}{\partial N}.$$

A polározható testek entropikussága is erős követelmény, akárcsak tölthető testeké, és még inkább kétely támasztható aziránt, hogy megfelel a valóságnak (lásd 52.4.).

## 49.9. Közönséges polározható test

A 49.1. pontban mondottak (és elektrosztatikai ismereteink) alapján a polározottság keltette mezőerősséget a polározottsággal arányosnak vehetjük, az arányossági tényező pedig függhet a test termodinamikai állapotától. Az elektromosságtan ismert formulája szerint a  $\mathbb{P}$  sztatikus polározottság energiasűrűsége az általa létrehozott  $\mathbb{E}_g$  elektromos mezőben  $-\frac{1}{2}\mathbb{E}_g \cdot \mathbb{P}$ . Az előbb mondottak szerint  $\mathbb{E}_g$  arányos  $\mathbf{p}$ -vel, ezért úgy vesszük, hogy a polarizációból származó energia arányos a polarizáció négyzetével. A tölthető testekkel való analógia alapján hasonlót fogadunk el a nyomásra is. Ezek a megfontolások sugallják a következő formában megadott polározható testet.

**Definíció A**  $(D \times \mathbb{R}^+ \times (Asm), \epsilon_o, \mathcal{P}_o, \boldsymbol{\mu}_o, R, \mathcal{E}_p, \mathcal{P}_p, \boldsymbol{\mu}_p, \mathbb{E}_g, \mathbb{P}_{in})$  egyszerű polározható testet **közönségesnek** hívjuk, ha léteznek  $\eta, \pi, \xi$  és  $\delta$  a  $D \times \mathbb{R}^+$ -on értelmezett (és megfelelő halmazba képező) folytonos függvények, amelyek folytonosan differenciálhatók  $R \times \mathbb{R}^+$ -on, és (a teljes térfogatot használva a fajlagos helyett)

$$\mathcal{E}_p(V, T, N, \mathbf{p}) := \frac{\eta(V, T, N)\mathbf{p}^2}{2}, \quad \mathcal{P}_p(V, T, N, \mathbf{p}) := \frac{\pi(V, T, N)\mathbf{p}^2}{2},$$

$$\boldsymbol{\mu}_p(V, T, N, \mathbf{p}) := \frac{\xi(V, T, N)\mathbf{p}^2}{2}, \quad \mathbb{E}_g(V, T, N, \mathbf{p}) := -\gamma(V, T, N)\mathbf{p}.$$

$\gamma$  a test alapvető tulajdonsága szerint pozitív értékű;  $\delta := \gamma V$  a test **depolarizációs tényezője**.

Formailag minden olyan, mint tölthető testek esetén, ezért mindent elismélhetünk, amit 43.8. pontban mondtunk, úgy, hogy  $C$  helyébe  $\mathbf{p}$ -t,  $\mathcal{U}$  helyébe  $-\mathbb{E}_g$ -t írunk.



### 49.10. Két szokásos feltétel

Mint az előbb mondtuk, az elektromosságtan szerint  $E_p = -\frac{1}{2}\mathbb{E}_g\mathbf{p}$ , ami közönséges testre azt adja, hogy  $\eta = \gamma$ . Továbbá általánosan elfogadott, hogy a test depolarizációs tényezője csak a test alakjától (fajlagos térfogatától és részecskeszámától) függ, a hőmérséklettől nem. Ezek általánosításaként többnyire feltesszük, hogy

$$\frac{\partial\mathbb{E}_g}{\partial T} = 0, \quad \frac{\partial\mathcal{E}}{\partial\mathbf{p}} = -\mathbb{E}_g.$$

### 49.11. Feladatok

1. Mutassuk meg, hogy a közönséges polározható test keltette elektromos mező az intenzív mennyiségek szokásos tulajdonságával rendelkezik (a test "félbevágásakor" változatlan marad, feltéve, hogy a részeket olyan alakúvá gyúrjuk át, hogy depolarizációs tényezőjük megegyezzen az eredetivel), viszont a belső energia nem a szokásos extenzív mennyiség (a test félbevágásakor a részek belső energiája nem fele az eredetinek).

2. Igazoljuk, hogy az olyan közönséges polározható test, amelynek a depolarizációs tényezője állandó, nem lehet entropikus.

3. Vegyünk egy olyan közönséges polározható testet, amelyre  $\eta = \gamma \left( = \frac{\delta}{V} \right)$  és  $\delta$  nem függ a hőmérséklettől. Adjuk meg a  $\mathbf{T}$  függvényt, azaz a hőmérsékletet a belső energia, térfogat, részecskeszám és dipólus függvényében a test anyagának megfelelő  $\mathbf{T}_o$  függvény segítségével.

## 50. Az indukált polározottság

### 50.1. Dielektromos testek

A Clausius–Mosotti-formula azt mutatja, hogy az olyan testekre, amelyek molekuláinak nincs önálló dipólusa (és esetleg másféle testekre is), egyensúlyban az indukált polározottság értéke – amely ekkor megegyezik a test polározottságával – arányos a külső elektromos mezővel. Úgy jutunk a következő meghatározáshoz, hogy feltesszük, ez igaz egyensúlyon kívül is.

**Definíció** Egy egyszerű polározható testet **dielektromosnak** hívunk, ha létezik  $\kappa : D \times \mathbb{R}^+ \rightarrow \mathbb{R}^+$  folytonos függvény, amely folytonosan differenciálható  $R \times \mathbb{R}^+$ -on, és

$$\mathbb{P}_{in}(v, T, N, \mathbf{p}, \mathbb{E}_a) = \kappa(v, T, N)\mathbb{E}_a.$$

Azt is mondhatjuk, hogy dielektromos az a test, amelynek elektromos szuszceptanciája (lásd 49.6.) nem függ sem a külső mezőtől, sem a test dipólusától.

Az indukált polározottság alapvető tulajdonsága szerint a test egyensúlyi  $\mathbb{P}$  polározottságát most a

$$\mathbb{P} = \kappa\mathbb{E}_a$$

összefüggés határozza meg, nyilvánvalóan egyértelmű módon.

Közönséges testben az elektromos mező

$$\mathbb{E} = \mathbb{E}_a - \delta\mathbb{P},$$

tehát az *egyensúlyi polározottságra* a fentiek szerint azt kapjuk, hogy

$$\mathbb{P} = \chi \mathbb{E},$$

ahol

$$\chi := \frac{\kappa}{1 - \delta\kappa}$$

az **elektromos szuszceptibilitás**. Érdemes feljegyezni a fordított összefüggést is:

$$\kappa = \frac{\chi}{1 + \delta\chi}.$$

Ne feledjük, hogy itt a  $\chi$ ,  $\delta$  és  $\kappa$  mennyiségek mind a  $(v, T, N)$  függvényei.

**Fontos figyelmeztetés:** az a feltevésünk, hogy az indukált polározottság arányos a külső mezővel, nem csak egyensúlyra vonatkozik; *a szuszceptancia általános érvényű mennyiség*. A test tényleges polározottsága egyensúlyon kívül különbözhet az indukálttól, tehát nem a test polározottsága arányos a külső mezővel. Általában a test polározottsága a testben levő mezővel sem arányos. Egyensúlyban viszont – és csak ott – igaz, hogy a polározottság (amely egybeesik az indukált polározottság értékével) arányos a testben levő mezővel. Tehát *a szuszceptibilitás csak egyensúlyra érvényes mennyiség*.

Felhívjuk a figyelmet arra, hogy a szakirodalomban, ahol hallgatólagosan mindent egyensúlyra vonatkoztatnak, gyakran összekeverik a fogalmakat. Többnyire a szuszceptanciát nem is értelmezik, a szuszceptibilitást a  $\mathbb{P} = \chi \mathbb{E}$  formulával definiálják, viszont aztán sokszor úgy veszik, mintha  $\mathbb{P} = \chi \mathbb{E}_a$  állna fenn.

## 50.2. A Langevin–Weiss-féle indukált polározottság

Eddig csak olyan testekkel foglalkoztunk, amelyek molekuláinak nincs önálló dipólusa. Ha a molekulák önálló dipólussal rendelkeznek, amelynek nagysága  $\pi$ , akkor itt nem részletezett molekuláris megfontolások alapján a  $\lambda := \delta - \delta_c$  ( $\delta$  és  $\delta_c$  a korábban használt depolarizációs tényezők, lásd 49.4.) és a  $\mathbb{P} := \mathbf{p}/V$  jelöléssel adódik a **Langevin–Weiss-féle** indukált polározottság:

$$\mathbb{P}_{in}(v, T, N, \mathbf{p}, \mathbb{E}_a) = \frac{1}{v} \left( \alpha(\mathbb{E}_a - \lambda(v, T, N)\mathbb{P}) + \pi L \left( \frac{\pi(\mathbb{E}_a - \lambda(v, T, N)\mathbb{P})}{kT} \right) \right),$$

ahol  $\alpha$  a Clausius–Mosotti-formulában is szereplő pozitív konstans (egy molekula polarizálhatósága), és

$$L : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}, \quad x \mapsto \begin{cases} \operatorname{cth}x - \frac{1}{x} & \text{ha } x \neq 0, \\ 0 & \text{ha } x = 0 \end{cases}$$

az úgynevezett Langevin-függvény.

Az olyan testet, amelynek indukált polározottságát a fenti formula írja le, **Langevin–Weiss-féle** testnek hívjuk.

Az indukált polározottság alapvető tulajdonsága szerint a test egyensúlyi  $\mathbb{P}$  polározottságát a

$$\mathbb{P} = \frac{1}{v} \left( \alpha(\mathbb{E}_a - \lambda(v, T, N)\mathbb{P}) + \pi L \left( \frac{\pi(\mathbb{E}_a - \lambda(v, T, N)\mathbb{P})}{kT} \right) \right),$$

Langevin–Weiss-egyenlet határozza meg, nem feltétlenül egyértelműen. Ezt a mágnesezettség elméletében fejtjük ki bővebben, ahol ugyanilyen összefüggéssel lesz dolgunk; azért halasztjuk el a tárgyalást, mert az ennek megfelelő jelenségek (spontán polározottság illetve mágnesezettség, hiszterézis) a mágnességgel kapcsolatban mindennaposak, míg az elektromossággal kapcsolatban elég ritkák. Ennek az az oka, hogy kevés anyag molekulája rendelkezik valamirevaló önálló elektromos dipólussal, viszont a molekulákban levő elemi részek spinje miatt sok anyag molekulájának van jelentős önálló mágneses momentuma.

### 50.3. A Langevin-függvény tulajdonságai

Egyszerű tény, hogy  $L$  páratlan, azaz  $L(-x) = -L(x)$ , továbbá  $L$  analitikus,

$$L(x) = \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots,$$

$$L'(x) = \begin{cases} -\frac{1}{\operatorname{sh}^2 x} + \frac{1}{x^2} > 0 & \text{ha } x \neq 0, \\ \frac{1}{3} & \text{ha } x = 0, \end{cases}$$

$$L''(x) = \begin{cases} 2 \left( \frac{\operatorname{ch} x}{\operatorname{sh}^3 x} - \frac{1}{x^3} \right) & \text{ha } x \neq 0, \\ 0 & \text{ha } x = 0. \end{cases}$$

Könnyen látható, hogy  $L' > 0$ , továbbá  $L''(x) < 0$  ha  $x > 0$ ,  $L''(x) > 0$ , ha  $x < 0$ , azaz  $L$  szigorúan monoton nő, a pozitív félegyenesen konkáv (a negatív félegyenesen konvex), tehát

$$L(x) < \frac{x}{3} \quad (x > 0).$$

Végül nyilvánvaló, hogy

$$\lim_{x \rightarrow \infty} L(x) = 1$$

### 50.4. Feladatok

1. Mutassuk meg a Langevin-függvény tulajdonságai alapján, hogy állandó dipólussal rendelkező molekulájú anyagokra  $\lambda = 0$  és kis külső mezőerőségek esetén – pontosabban, ha  $\pi \mathbb{E}_a \ll kT$  – az indukált polározottság a mezőerőséggel arányosnak vehető, azaz a szuszceptancia nem függ az elektromos mezőtől:

$$\kappa = \frac{1}{v} \left( \alpha + \frac{\pi^2}{3kT} \right).$$

2. Adjuk meg az előbbi esetben a szuszceptibilitást is.

3. Igazoljuk, hogy a Langevin–Weiss-féle indukált polározottság eleget tesz a 49.6. definíció követelményeinek, azaz mutassuk meg, hogy az 50.2. pontban megadott  $\mathbb{P}_{in}$ -nek az  $\mathbb{E}_a$  szerinti parciális deriváltja (a szuszceptancia) pozitív.

## 51. Egyéb tudnivalók

### 51.1. Egyensúlyi összefüggések

Elektromos egyensúlyban a test polározottsága megegyezik az indukált polározottsággal:

$$\frac{\mathbf{p}}{V} = \mathbb{P}_{in}(V, T, N, \mathbf{p}, \mathbb{E}_a).$$

Tegyük fel, hogy ebből az egyensúlyi dipólus kifejezhető a test adatai és a külső mező függvényében, azaz megadható – lokálisan – egy egyensúlyi

$$(V, T, N, \mathbb{E}_a) \mapsto \mathbf{p}_{eq}(V, T, N, \mathbb{E}_a) \quad (*)$$

dipólus-függvény. A test belsejében levő elektromos mezőt egyensúlyban az

$$\mathbb{E}(V, T, N, \mathbb{E}_a) = \mathbb{E}_a + \mathbb{E}_g(V, T, N, \mathbf{p}(V, T, N, \mathbb{E}_a))$$

képlet határozza meg. Ha ebből  $\mathbb{E}$  kifejezhető az  $\mathbb{E}_a$  függvényében, azaz – egy kis jelölésbeli pongyolással – megadható az  $(V, T, N, \mathbb{E}) \mapsto \mathbb{E}_a(V, T, N, \mathbb{E})$  függvény, akkor – ismét egy kis pongyolással – megadható a

$$(V, T, N, \mathbb{E}) \mapsto \mathbf{p}_{eq}(V, T, N, \mathbb{E}) \quad (**)$$

egyensúlyi dipólus-függvény is.

Az (egyensúlyi) szuszceptibilitást általánosságban

$$\chi(V, T, N, \mathbb{E}) := \frac{\partial(V \mathbf{p}_{eq}(V, T, N, \mathbb{E}))}{\partial \mathbb{E}}$$

formulával értelmezzük.

A konstitúciós függvényekben a test  $\mathbf{p}$  dipólusát a (\*) illetve a (\*\*) függvénnyel helyettesítve megkapjuk a test mennyiségeit egyensúlyban adott külső mező esetén. Tehát például

$$P(V, T, N, \mathbb{E}_a) := \mathcal{P}(V, T, N, \mathbf{p}_{eq}(V, T, N, \mathbb{E}_a))$$

a nyomás mint a test termodinamikai adatainak és a külső mezőnek a függvénye egyensúlyban.

Felhívjuk a figyelmet: a szuszceptancia mindig értelmezhető mennyiség (lásd 49.6.), a szuszceptibilitás csak egyensúlyban. Ezt már a dielektromos testek speciális esetében is megállapítottuk (lásd 50.1.).

### 51.2. Megjegyzések a szokásos tárgyalásokról

Szokásos termodinamikai művekben az indukált polározottság és a polározottság keltette mező ismeretlen fogalom. Elektromos mezőn hol az  $\mathbb{E}_a$  külső mezőt, hol a testben levő  $\mathbb{E}$  mezőt értik. A polározottság mindig az egyensúlyi értéket, vagyis az előző pont (\*) illetve (\*\*) függvényét jelenti.

Továbbá azt követelik meg (eleve minden testet entropikusnak feltételezve), hogy a 49.8. formuláiban  $\mathbb{E}_g$  helyett  $-\mathbb{E}_a$  illetve  $-\mathbb{E}$  álljon.

Ha a  $-\mathbb{E}_a$  lehetőséget vesszük, akkor a

$$\frac{T \partial \mathcal{S}}{\partial \mathbf{p}} - \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mathbf{p}} = -\mathbb{E}_a \quad (*)$$

összefüggés bal oldalán álló függvényben csak a testre jellemző mennyiségek szerepelnek, a jobb oldalon viszont a külső mező is. Ez így nem értelmes.

Teljesen hasonló mondható arról is, amikor  $\mathbb{E}_a$  helyett  $\mathbb{E}$  áll.

Mint ahogy szokásosan mindig mindent csak egyensúlyban tekintenek, értelmet adhatunk a szóban forgó összefüggéseknek, ha a külső mezőt az eddigiektől eltérően nem a testtől független mennyiségnek tekintjük, hanem a külső mező helyébe azt a függvényt írjuk, amely megadja, hogy a test  $(V, T, N)$  termodinamikai állapota mellett mekkora külső mező hoz létre  $\mathbf{p}$  egyensúlyi dipólust, vagyis a  $\mathbf{p}/V = \mathbb{P}_{in}(V, T, N, \mathbb{E}_a)$  egyensúlyi összefüggésből kifejezett

$$(V, T, V, \mathbf{p}) \mapsto \mathbb{E}_{a,eq}(V, T, N, \mathbf{p})$$

függvényt.

Ez eléggé mesterkéltnak tűnhet, és így a test entropikus tulajdonságában egy testen kívüli objektum (a külső mező) is szerepelne. Mindazonáltal elfogadható volna, ha az így definiált entrópia alkalmas volna arra a szerepre, amelyre tulajdonképpen az entrópia fogalmát kitalálták: a Ljapunov-függvény szerepére. Ez azonban nem teljesül sem a (\*) esetben, sem akkor, ha abban  $\mathbb{E}_a$  helyére  $\mathbb{E}$ -et írunk.

### 51.3. Vektormennyiségek

Módosíthatjuk a polározható test fogalmát úgy, hogy a  $\mathbf{p}$  dipólust, az  $\mathbb{E}_g$  elektromos mezőt és a  $\mathbb{P}_{in}$  indukált polározottságot is vektorként kezeljük. Ekkor a 49.6. definíció formailag úgy változik, hogy  $Asm$  és  $V/m$  helyett mindenütt  $\mathbf{N}(Asm)$  illetve  $\mathbf{N}(V/m)$  írandó, ahol  $\mathbf{N}$  a mértékegység nélküli három dimenziós (tér szerű) vektorok euklideszi tere; tehát például  $\mathbf{p} \in \mathbf{N}(Asm/\sqrt{\epsilon_0})$ .

Tartalmi változtatást csak a test keltette elektromos mezővel kapcsolatban kell tennünk a következőképpen:

– ha  $\mathbf{p} \neq 0$ , akkor  $\mathbf{p} \cdot \mathbb{E}_g(v, T, N, \mathbf{p}) < 0$  (a pont a skaláris szorzatot jelöli), továbbá a valós számokon értelmezett  $\alpha \mapsto -|\mathbb{E}_g(v, T, N, \alpha \mathbf{p})|$  függvény szigorúan monoton csökken minden lehetséges  $v$ ,  $T$  és  $N$  esetén, a deriváltja mindenütt (ahol értelmezett) negatív.

Az entropikusság, a közönséges polározható test, a dielektromos test definíciója formailag érvényben marad, de a Langevin–Weiss-féle formula nem.

### 51.4. Feladatok

1. Adjunk meg kapcsolatot a 49.6. pontban értelmezett szuszceptancia és az 51.1. pontban értelmezett szuszceptibilitás között. Alkalmazzuk ezt az 50.4. 3. feladat eredményére.

5. A gyakorlatban az egyensúlyi mennyiségeket (adott fázisra vonatkozóan) a hőmérséklet, a nyomás és a külső mező függvényében szokás vizsgálni. Adjuk meg a belső energiát és a térfogatot (lokálisan) ezen változókból az 51.1. alapján.

## 52. Polározható testek folyamatai

### 52.1. Dinamikai egyenlet, dinamikai mennyiségek

Adott környezetben levő polározható test folyamata egy időintervallumon értelmezett  $t \mapsto (E(t), V(t), N(t), \mathbf{p}(t))$  függvény, amelyre ideális munkavégzés stb. esetén (lásd a 17.3. pontban ismertetett szabályt) az

$$\begin{aligned}\dot{E} &= Q - PF + \mu G - \mathbb{E}_g \mathbf{r}, \\ \dot{V} &= F, \quad \dot{N} = G, \quad \dot{\mathbf{p}} = \mathbf{r}\end{aligned}$$

dinamikai egyenletet fogadjuk el, ahol a  $Q$ ,  $F$ ,  $G$  és  $\mathbf{r}$  dinamikai mennyiségeket az eddig megismertekhez hasonlóan meg kell adnunk a test állapotának (és a környezetet jellemző mennyiségek) függvényében. Tehát ha a környezetet a  $T_a$  hőmérsékletével,  $P_a$  nyomásával (és ebből számítható  $\mu_a$  kémiai potenciáljával) és  $\mathbb{E}_a$  elektromos mezőjével jellemezzük, akkor például a hőátadást

$$(E, V, N, \mathbf{p}, T_a, P_a, \mathbb{E}_a) \mapsto \mathbf{Q}(E, V, N, \mathbf{p}, T_a, P_a, \mathbb{E}_a)$$

függvénnyel írjuk le.

Természetesen a dinamikai egyenletet itt is sokszor a hőmérsékletre írjuk át a belső energiáról, és ekkor a dinamikai mennyiségekben is a hőmérsékletet használjuk változóként a belső energia helyett.

### 52.2. Egyensúlyi tulajdonság, termodinamikai erő

Állandó környezet esetén a test egyensúlya olyan állandó folyamat, amelyben minden dinamikai mennyiség a nulla értéket veszi fel.

Mint mondtuk, a polarizációval kapcsolatos jelenségekben az elektromos mezőt tekintjük a jellemző intenzív mennyiségnek. A polarizációnak az eddigiektől eltérő vonása – amely a távolhatáson múlik – az, hogy az egyensúlyt **nem** az intenzív mennyiségek egyenlősége jelenti: a test polározottsága által keltett  $\mathbb{E}_g$  elektromos mező egyensúlyban nem egyenlő az  $\mathbb{E}_a$  külső mezővel. A polározottsággal kapcsolatos termodinamikai erő nem egyszerűen az inntenzív mennyiségek különbsége.

Az egyensúlyt elektromos szempontból az jellemzi, hogy a külső mező indukált polározottság és a test polározottsága egybeesik. Tehát azt fogadjuk el, hogy ha a test és a környezet közötti kölcsönhatásokat semmilyen kényszer nem korlátozza, akkor  $(V_o, T_o, N_o, \mathbf{p}_o)$  pontosan akkor egyensúly, ha

$$\begin{aligned}T_o &= T_a, \quad \mathcal{P}(V_o, T_o, N_o, \mathbf{p}_o) = P_a, \quad \mu(V_o, T_o, N_o, \mathbf{p}_o) = \mu_a, \\ \frac{\mathbf{p}_o}{V_o} &= \mathbb{P}_{in}(V_o, T_o, N_o, \mathbf{p}_o, \mathbb{E}_a).\end{aligned}$$

Egyensúlyban tehát az indukált polározottság mint a test valóságos tulajdonsága jelenik meg. Egyensúlyon kívül az indukált polározottság olyan képzeletbeli (nem valóban létező) mennyiség, amelynek a test valóságos polározottságától való eltérése a folyamat egy irányítója, vagyis a polározottsággal kapcsolatos termodinamikai erő “lényegében”  $\mathbf{p}/V - \mathbb{P}_{in}$ . Minthogy a test alapvető tulajdonsága szerint az indukált polározottság és a külső elektromos mező kölcsönösen egyértelműen meghatározzák egymást, a termodinamikai erőnek a

polározottságok fenti különbsége helyett az általuk keltett elektromos mezők – azaz intenzív mennyiségek – különbségének fogjuk fel.

Pontosan a következőt tesszük. Vezessük be az  $\mathbb{E}_h$  jelet a  $\mathbb{P}_{in}$  keltette képzeletbeli elektromos mezőre, azaz legyen

$$\mathbb{E}_h(V, T, N, \mathbf{p}, \mathbb{E}_a) := \mathbb{E}_g(V, T, N, V\mathbb{P}_{in}(V, T, N, \mathbf{p}, \mathbb{E}_a)).$$

Ekkor a szokásos szimbolikus jelölésekkel a

$$(-(T - T_a), P - P_a, -(\mu - \mu_a), \mathbb{E}_g - \mathbb{E}_h)$$

mennyiséget a testre ható **termodinamikai erőnek** hívjuk, az

$$\left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_a}, \frac{P}{T} - \frac{P_a}{T_a}, -\left( \frac{\mu}{T} - \frac{\mu_a}{T_a} \right), \frac{\mathbb{E}_g}{T} - \frac{\mathbb{E}_h}{T_a} \right)$$

mennyiséget pedig **kanonikus termodinamikai erőnek**.

Felhívjuk a figyelmet, hogy az eddigiektől eltérően a (kanonikus) termodinamikai erő utolsó tagja általában nem a testre illetve a környezetre jellemző mennyiségek különbsége:  $\mathbb{E}_h$  függhet (és többnyire függ is) a test adataitól.

A dinamikai mennyiségek pszeudolineárisak, ha a szokásos elnagyolt jelöléseket alkalmazva

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} Q \\ F \\ G \\ \mathbf{r} \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \lambda_Q & \beta_Q & \vartheta_Q & \rho_Q \\ \lambda_F & \beta_F & \vartheta_F & \rho_F \\ \lambda_G & \beta_G & \vartheta_G & \rho_G \\ \lambda_r & \beta_r & \vartheta_r & \rho_r \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -(T - T_a) \\ P - P_a \\ -(\mu - \mu_a) \\ \mathbb{E}_g - \mathbb{E}_h \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} \lambda_Q^c & \beta_Q^c & \vartheta_Q^c & \rho_Q^c \\ \lambda_F^c & \beta_F^c & \vartheta_F^c & \rho_F^c \\ \lambda_G^c & \beta_G^c & \vartheta_G^c & \rho_G^c \\ \lambda_r^c & \beta_r^c & \vartheta_r^c & \rho_r^c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{T} - \frac{1}{T_a} \\ \frac{P}{T} - \frac{P_a}{T_a} \\ -\left( \frac{\mu}{T} - \frac{\mu_a}{T_a} \right) \\ \frac{\mathbb{E}_g}{T} - \frac{\mathbb{E}_h}{T_a} \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

ahol a mátrixban szereplő együtthatók az  $(E, V, N, \mathbf{p}, T_a, P_a, \mathbb{E}_a)$  (illetve, ha a hőmérsékletet használjuk a belső energia helyett, a  $(V, T, N, \mathbf{p}, T_a, P_a, \mathbb{E}_a)$ ) függvényei.

A dinamikai mennyiségek egyensúlyi tulajdonsága azt mondja meg, pontosan milyen kapcsolat van a dinamikai mennyiségek nulla értéke és a termodinamikai erő nulla értéke között. Ennek lényege az, hogy az összes megengedett kölcsönhatáshoz tartozó dinamikai mennyiség nulla értéke (vagyis az egyensúly) maga után vonja a megfelelő intenzív mennyiségek értékének egyenlőségét, és a megengedett kölcsönhatásokhoz tartozó intenzív mennyiségek egyenlősége a dinamikai mennyiségek nulla értékét eredményezi. A pontos megfogalmazás teljes általánosságban túlságosan körülményes, ezért nem írjuk le. Speciális rendszerekre bárki értelemszerűen az eddigiek alapján megadhatja őket.

### 52.3. Disszipációs tulajdonság

Az eddigiek analógiájára a dinamikai mennyiségek disszipációs tulajdonságát

$$-\frac{Q}{T}(T - T_a) + F(P - P_a) - G(\mu - \mu_a) + \mathbf{r}(\mathbb{E}_g - \mathbb{E}_h) \geq 0$$

formában követeljük meg, ahol egyenlőség akkor és csak akkor állhat, ha az összes dinamikai mennyiség a nulla értéket veszi fel. A disszipációs tulajdonság átírható

$$\begin{aligned} (Q - PF + \mu G - \mathbb{E}_g \mathbf{r}) \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_a} \right) + \\ + F \left( \frac{P}{T} - \frac{P_a}{T_a} \right) - G \left( \frac{\mu}{T} - \frac{\mu_a}{T_a} \right) + \mathbf{r} \left( \frac{\mathbb{E}_g}{T} - \frac{\mathbb{E}_h}{T_a} \right) \geq 0 \end{aligned}$$

alakba.

#### 52.4. Elektrostrikció

A gyakorlatban az elektromos polarizációval kapcsolatos jelenségek legtöbbször a légkörben játszódnak le, azaz vehetjük úgy, hogy állandó  $T_a$  hőmérsékleten és  $P_a$  nyomáson. Egy polározható test ilyen folyamataiban, ha a részecskeszám is állandó, a polarizáció változása már meghatározza a térfogat változását is a

$$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial V} \dot{V} + \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial \mathbf{p}} \dot{\mathbf{p}} = 0 \quad (*)$$

összefüggés által, amiből kifejezhetjük, hogyan változik a test térfogata a polározottság változásával:

$$\dot{V} = \frac{\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial \mathbf{p}}}{-\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial V}} \dot{\mathbf{p}}$$

A tapasztalat azt mutatja, hogy a polározottság növekedésével a test összehúzódik; ezt a jelenséget nevezik **elektrostrikciónak**. Minthogy a fenti egyenlőség jobb oldalának a nevezője pozitív, az elektrostrikció jelensége arra utal, hogy a számláló negatív.

Entropikus testre  $\partial \mathcal{P} / \partial \mathbf{p} = \partial \mathbb{E}_g / \partial V$ . Itt a jobb oldal viszont ismét csak a tapasztalati tények alapján (lásd például a közönséges testeket) pozitív.

Az elektrostrikció jelensége és az, hogy adott dipólus esetén a test térfogatának növelésével csökken az elektromos mező, ellentmond az entropikusságnak.

### 53. Speciális folyamatok

#### 53.1. Általános feltételek

A mondottak szerint egyrészt az entropikusság túlságosan erős követelménynek látszik, másrészt a kanonikus termodinamikai erő entropikus test esetén sem származtatható a test és környezet összentrópiájának deriváltjaként, ezért a 16. fejezet eredményeit nem alkalmazhatjuk. Most az entropikusság feltételezése nélkül tárgyalunk néhány speciális esetet, amikor a test  $N$  részecskeszáma állandó. Elfogadjuk a

$$\frac{\partial \mathbb{E}_g}{\partial T} = 0, \quad \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mathbf{p}} = -\mathbb{E}_g \quad (1)$$

összefüggéseket (lásd 49.10.). Az utóbbi azt eredményezi, hogy ha a hőmérsékletet használjuk változónak a belső energia helyett, akkor a polározottság



változásából származó munka kiesik az első főtételből, azaz a dinamikai egyenlet első tagja (állandó részecskeszám mellett) a szokásos szimbolikus jelölésekkel

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \dot{T} = Q - \left( P + \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right) \dot{V}$$

alakú lesz.

### 53.2. Rögzített térfogat

Legyen a test  $V$  térfogata állandó. A  $T$  és  $\mathbf{p}$  változókra redukált dinamikai egyenlet:

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \dot{T} = Q \quad \dot{\mathbf{p}} = \mathbf{r}. \quad (2)$$

Tegyük fel, hogy

$$Q = -\lambda_Q(T - T_a) - \rho_Q(\mathbb{E}_h - \mathbb{E}_a), \quad \mathbf{r} = -\lambda_r(T - T_a) - \rho_r(\mathbb{E}_h - \mathbb{E}_a), \quad (3)$$

ahol a  $\lambda_Q$  stb. együtthatók állandók. A disszipációs tulajdonság azt adja ekkor, hogy

$$\lambda_Q > 0, \quad \rho_r > 0, \quad T\lambda_Q\rho_r \left( \frac{\rho_Q + T\lambda_r}{2} \right)^2 > 0.$$

A dinamikai mennyiségek fenti alakja szerint  $(T_o, \mathbf{p}_o)$  pontosan akkor egyensúlya a redukált dinamikai egyenletnek, ha

$$T_o = T_a, \quad \mathbf{p}_o = V\mathbb{P}_{in}(V, T_a, N, \mathbf{p}_o, \mathbb{E}_a).$$

Ha  $(V/N, T_a)$  a reguláris tartományban van, akkor a redukált dinamikai egyenlet jobb oldala differenciálható, és deriváltja az egyensúlyban

$$\begin{pmatrix} -\frac{\lambda_Q + \rho_Q ba}{c} & -\frac{\rho_Q b(1-d)}{c} \\ -\lambda_r - \rho_r ba & -\rho_r b(1-d) \end{pmatrix},$$

ahol

$$c := \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}(V, T_a, N, \mathbf{p}_o), \quad b := -\frac{\partial \mathbb{E}_g}{\partial \mathbf{p}}(V, T_a, N, \mathbf{p}_o), \\ a := \frac{\partial \mathbb{P}_{in}}{\partial T}(V, T_a, N, \mathbf{p}_o, \mathbb{E}_a), \quad d := V \frac{\partial \mathbb{P}_{in}}{\partial \mathbf{p}}(V, T_a, N, \mathbf{p}_o, \mathbb{E}_a).$$

Ha ezen mátrix sajátértékeinek, az

$$x \mapsto cx^2 + (\lambda_Q + \rho_Q ba + \rho_r bc(1-d))x + (\lambda_Q \rho_r - \lambda_r \sigma_Q)b(1-d)$$

karakterisztikus polinom gyökeinek valós része negatív, akkor aszimptotikusan stabil az egyensúly; ha van pozitív valós részű gyök, akkor az egyensúly instabil. Az előbbi egyenértékű azzal, hogy minden együttható azonos előjelű, az utóbbi következik abból, hogy a polinom első és utolsó együtthatójának a szorzata negatív. Mivel  $c > 0$  és  $b > 0$  a test alapvető tulajdonságai szerint, a disszipációs tulajdonság miatt pedig  $\lambda_Q > 0$  és  $\rho_r > 0$ , igaz a következő.

**Állítás** Az (1) feltétel szerinti (2) redukált dinamikai egyenletnek a (3) feltevés mellett a  $(T_a, \mathbf{p}_o)$  egyensúlya  
– aszimptotikusan stabil, ha

$$1 - d > 0, \quad -\rho_Q ba < \lambda_Q + \rho_r bc(1 - d), \quad \lambda_r \rho_Q < \lambda_Q \rho_r,$$

– instabil, ha

$$1 - d < 0, \quad \lambda_r \rho_Q < \lambda_Q \rho_r.$$

Az utolsó feltétel mindkét esetben ugyanaz, és fennáll, ha az elektromos-termitikus keresztthatás, azaz  $\rho_Q$  és  $\lambda_r$ , “nem túl nagy”;  $\rho_Q$ -nak még egy feltétel szerint “kicsinek” kell lennie az aszimptotikus stabilitáshoz.

A stabilitás-instabilitás tehát lényegében  $1 - d$  előjelen múlik. Dielektromos testekre  $d=0$ , tehát a stabilitás ennek megfelelő feltétele teljesül. Langevin–Weiss-féle testekre az  $1 - d$  előjelenek fizikai jelentését a hasonló mágneses folyamatoknál tisztázzuk.

### 53.3. Állandó nyomás

A 45.3. pontban mondottakhoz hasonlóan a  $T$  és  $\mathbf{p}$  változókra redukált dinamikai egyenlet

$$\left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} + \left( P_a + \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right) \frac{\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}}{-\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial V}} \right) \dot{T} = Q - \left( \left( P_a + \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right) \frac{\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial \mathbf{p}}}{-\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial V}} \right) \mathbf{r}, \quad \dot{\mathbf{p}} = \mathbf{r}.$$

Vegyük a dinamikai mennyiségeket az előző pontban leírt alakúaknak. Ekkor  $T_o, \mathbf{p}_o$  pontosan akkor egyensúly, ha

$$T_o = T_a, \quad \mathbf{p}_o = V \mathbb{P}_{in}(V_o, T_a, N, \mathbf{p}_o, \mathbb{E}_a),$$

ahol  $V_o$ -t  $\mathcal{P}(V_o, T_a, N, \mathbf{p}_o) = P_a$  határozza meg. Az egyensúly lokálisan egyértelmű.

Ha az egyensúly a reguláris tartományban van, akkor a redukált differenciálegyenlet jobb oldala differenciálható, az egyensúlybeli deriváltjának a karakterisztikus polinomja

$$x \mapsto cx^2 + (\lambda_Q + h\lambda_r + (\rho_Q + h\rho_r)ba + \rho_r(1 - d)bc)x + (\lambda_Q \rho_r - \lambda_r \rho_Q)(1 - d)b,$$

ahol

$$b := -\frac{\partial \mathbb{E}_g}{\partial \mathbf{p}}(V_o, T_o, N, \mathbf{p}_o), \quad c := \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} + \left( P_a + \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right) \frac{\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}}{-\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial V}} \right) (V_o, T_a, N, \mathbf{p}_o),$$

$$h := - \left( \left( P_a + \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right) \frac{\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial \mathbf{p}}}{-\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial V}} \right) (V_o, T_a, N, \mathbf{p}_o).$$

$$a := \frac{\partial \mathbb{P}_{in}}{\partial T}(V_o, T_a, N, \mathbf{p}_o, \mathbb{E}_a), \quad d := V \frac{\partial \mathbb{P}_{in}}{\partial \mathbf{p}}(V_o, T_a, N, \mathbf{p}_o, \mathbb{E}_a).$$

A karakterisztikus polinom gyökeinek valós része negatív – ami elégséges az aszimptotikus stabilitáshoz –, ha az együtthatók pozitívak. Kérjük az olvasót, fogalmazza meg és diszkutálja a megfelelő egyenlőtlenségeket.

### 53.4. Állandó hőmérséklet

A  $V$  és  $\mathbf{p}$  változókra redukált dinamikai egyenlet:

$$\dot{V} = F, \quad \dot{\mathbf{p}} = \mathbf{r}.$$

Tegyük fel, hogy

$$F = \beta_F(P - P_a), \quad \mathbf{r} = \beta_r(P - P_a) - \rho_r(\mathbb{E}_g - \mathbb{E}_h),$$

ahol a  $\beta_F$  stb. együttthatók állandók. A disszipációs tulajdonság azt adja ekkor, hogy

$$\beta_F > 0, \quad \rho_r > 0, \quad \beta_F \rho_r - \frac{\beta_r^2}{4} > 0.$$

A dinamikai mennyiségek fenti alakja szerint  $(V_o, \mathbf{p}_o)$  pontosan akkor egyensúlya a redukált dinamikai egyenletnek, ha

$$\mathcal{P}(V_o, T_a, N, \mathbf{p}_o) = P_a \quad V\mathbb{P}_{in}(V_o, T_a, N, \mathbf{p}_o, \mathbb{E}_a) = \mathbf{p}_o.$$

Ha  $(V_o/N, T_a)$  a reguláris tartományban van, akkor a redukált dinamikai egyenlet jobb oldala differenciálható, és deriváltja az egyensúlyban

$$\begin{pmatrix} -\beta_F k & \beta_F z \\ -\beta_r k - \rho_r b w & \beta_r z - \rho_r(1-d)b \end{pmatrix}$$

ahol

$$k := -\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial V}(V_o, T_a, N, \mathbf{p}_o), \quad z := \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial \mathbf{p}}(V_o, T_a, N, \mathbf{p}_o),$$

$$w := \frac{\partial \mathbb{P}_{in}}{\partial V}(V_o, T_a, N, \mathbf{p}_o, \mathbb{E}_a), \quad b := -V \frac{\partial \mathbb{E}_g}{\partial \mathbf{p}}(V_o, T_a, N, \mathbf{p}_o).$$

Ennek a mátrixnak a karakterisztikus polinomja

$$x \mapsto x^2 + (\beta_F k + \rho_r(1-d)b - \beta_r z)x + \beta_F \rho_r b((1-d)k - wz).$$

Ismét kérjük az olvasót, írja fel és diszkutálja azokat az egyenlőtlenségeket, amelyek biztosítják, hogy a fenti polinom gyökeinek valós része negatív legyen.

### 53.5. Feladatok

1. Állandó részecskeszám mellett az izoterm-izobár folyamatokban a polarizáció változása már meghatározza a térfogat változását is a 52.4. által, tehát a dinamikai egyenletet redukálhatjuk  $\mathbf{p}$ -re. Tegyük fel, hogy a már eddig is előfordult

$$\mathbb{E}_g = -\frac{\delta}{V}\mathbf{p}, \quad \mathbb{P}_{in} = \frac{\alpha}{v}\mathbb{E}_a, \quad \mathbf{r} = \eta V(\mathbb{E}_g - \mathbb{E}_h)$$

egyszerű összefüggések igazak, ahol  $\delta$ ,  $\alpha$  és  $\eta$  pozitív állandók. Oldjuk meg a redukált dinamikai egyenletet!

2. Tárgyaljuk polározható test adiabatikus folyamatait!

## 54. Kibővített polározható testek

### 54.1. Pontos meghatározás

Eddig olyan jelenségeket vizsgáltunk, amelyekben az elektromos mező és a dipólusok változása elég lassú ahhoz, hogy közel sztatikusnak vegyük, azaz a mágneses hatásokat elhanyagoljuk. Ha a változás gyorsabb, akkor figyelembe kell vennünk, hogy a dipólus változó mágneses mezőt hoz létre, amely további változó elektromos mezőt indukál. Ha a változás nem túl gyors, akkor a mágneses hatásokat még figyelmen kívül hagyhatjuk azáltal, hogy úgy vesszük, a dipólus keltette elektromos mező a dipólussal és annak időderiváltjával arányos két részből tevődik össze.

Ez pontos analógiája annak, amit a kvázistacionárius áramokról mondtunk: itt is a dinamikai egyenlet a dipólus második időderiváltjára vonatkozik, ami azt jelenti, hogy a dipólus első deriváltját is az állapothatározók közé kell számítani. Ekkor tehát a test állapota  $(V, T, N, \mathbf{p}, \mathbf{r})$ , így az állapotjellemzők ennek az öt mennyiségnek a függvényei. Arra az esetre szorítkozunk, amikor csak a polározottság keltette elektromos mező függ a dipólusváltozástól.

**Definíció**  $(D \times \mathbb{R}^+ \times (Asm/\sqrt{\epsilon_0}) \times (Am/\sqrt{\epsilon_0}), \epsilon_o, \mathcal{P}_o, \mathfrak{M}_o, R, \mathcal{E}_p, \mathcal{P}_p, \mathfrak{M}_p, \mathbb{E}_g, \mathbb{P}_{in}, \mathbb{E}_*)$  **kibővített egyszerű polározható test**, ha

–  $(D \times \mathbb{R}^+ \times (Asm/\sqrt{\epsilon_0}), \epsilon_o, \mathcal{P}_o, \mathfrak{M}_o, R, \mathcal{E}_p, \mathcal{P}_p, \mathfrak{M}_p, \mathbb{E}_g, \mathbb{P}_{in})$  egyszerű polározható test,

–  $\mathbb{E}_* : D \times \mathbb{R}^+ \times (Asm/\sqrt{\epsilon_0}) \times (Am/\sqrt{\epsilon_0}) \rightarrow (\sqrt{\epsilon_0}V/m)$  folytonos függvény, amely  $R \times \mathbb{R}^+ \times (Asm/\sqrt{\epsilon_0}) \times (Am/\sqrt{\epsilon_0})$ -on folytonosan differenciálható, és  $\mathbb{E}_*(v, T, N, \mathbf{p}, 0) = 0$  minden lehetséges  $v, T, N$  és  $\mathbf{p}$  esetén.

Az  $\hat{\mathbb{E}}_g := \mathbb{E}_g + \mathbb{E}_*$  függvény a polározottság keltette elektromos mező.

### 54.2. Folyamatok

Egy kibővített polározható test folyamata  $t \mapsto (E(t), V(t), N(t), \mathbf{p}(t), \mathbf{r}(t))$ , amelyre a dinamikai egyenlet

$$\dot{E} = Q - PF + \mu G - \hat{\mathbb{E}}_g \mathbf{r}, \quad \dot{V} = F, \quad \dot{N} = G,$$

$$\dot{\mathbf{p}} = \mathbf{r}, \quad \dot{\mathbf{r}} = \mathbf{z},$$

ahol (források nélkül)  $Q, F, G$  és  $\mathbf{z}$  az  $(E, V, N, \mathbf{p}, \mathbf{r})$  függvénye.

A disszipációs tulajdonságot a 41.3. analogonjaként

$$-\frac{Q}{T}(T - T_a) + F(P - P_a) - G(\mu - \mu_a) - \mathbf{r}\mathbb{E}_* \geq 0,$$

$$\mathbf{z}(\hat{\mathbb{E}}_g - \mathbb{E}_n) \geq 0$$

formában követeljük meg, ahol nulla pontosan akkor teljesül, ha  $Q, F, G, \mathbb{E}_*$  és  $\mathbf{z}$  a nulla értéket veszi fel.

### 54.3. Egy speciális rendszer folyamatai

Ugyanúgy, mint a kvázistacionárius áramok esetén, az igen bonyolult általános tárgyalás helyett csak a következő speciális példán mutatjuk be a kibővített polározható testek folyamatait.

Legyen a  $T_a$ ,  $P_a$  állandó hőmérséklettel és nyomással, valamint  $\mathbb{E}_a$  elektromos mezővel jellemzett környezetbe helyezett test  $N$  részecskeszáma és  $V$  térfogata állandó.

A test keltette mezőkről feltesszük, hogy

$$\mathbb{E}_g(V, T, N, \mathbf{p}) = -\frac{\delta \mathbf{p}}{V} C, \quad (1)$$

ahol  $\delta > 0$  állandó, és

$$\mathbb{E}_*(V, T, N, \mathbf{p}, \mathbf{r}) := -\frac{\alpha \mathbf{r}}{V}, \quad (2)$$

ahol  $\alpha > 0$  állandó. Ekkor tehát

$$\hat{\mathbb{E}}_g = -\frac{\delta \mathbf{p}}{V} - \frac{\alpha \mathbf{r}}{V}.$$

Legyen továbbá

$$\mathbb{P}_{in}(V, T, N, \mathbf{p}, \mathbb{E}_a) = \kappa \mathbb{E}_a, \quad (3)$$

ahol  $\kappa > 0$  állandó. A dinamikai mennyiségek

$$Q = -\lambda(T - T_a), \quad \mathbf{z} = -\frac{V}{\rho}(\hat{\mathbb{E}}_g - \mathbb{E}_h), \quad (4)$$

ahol  $\lambda$  és  $\rho$  állandók; a disszipációs tulajdonság miatt pozitívok. Emlékeztetünk, hogy

$$\mathbb{E}_h = -\delta \kappa \mathbb{E}_a.$$

Ekkor a  $(T, \mathbf{p}, \mathbf{r})$  változókra redukált dinamikai egyenlet:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{E}(V, T, N, \mathbf{p})}{\partial T} \dot{T} &= -\lambda(T - T_a) + \frac{\alpha \mathbf{r}^2}{V}, \\ \dot{\mathbf{p}} &= \mathbf{r}, \quad \rho \dot{\mathbf{r}} = -\delta \mathbf{p} - \alpha \mathbf{r} + \delta \kappa V \mathbb{E}_a. \end{aligned} \quad (5)$$

#### 54.4. Állandó illetve periodikus külső mező

A fenti dinamikai egyenlet utolsó két tagját összefoglalhatjuk a

$$\rho \ddot{\mathbf{p}} + \alpha \dot{\mathbf{p}} + \delta \mathbf{p} = \delta \kappa V \mathbb{E}_a \quad (6)$$

alakba.

Formailag minden olyan, mint 47.4. pontban illetve 47.5. pontban:  $L$  helyett  $\rho$ ,  $R$  helyett  $\alpha$ ,  $\gamma$  helyett  $\delta$ ,  $U_a$  helyett  $\delta \kappa V \mathbb{E}_a$  írandó. Ezért az ottani állítások szó szerint érvényben maradnak állandó külső mezőre és periodikus külső mezőre.

Ha a külső mező periodikus, akkor a dipólus is, a dipólusáram (azaz  $\mathbf{r}$ ) is egy periodikus és exponenciálisan lecsengő függvény összege, és ez igaz a hőmérsékletre is, ha a fajhő állandó.

Ha  $\mathbb{E}_a(t) = E_m \cos \omega t$ , akkor az

$$A_m := \delta \kappa V E_m, \quad d_m := \frac{A_m}{\alpha + i(\omega \rho - \frac{\delta}{\omega})}$$

jelöléssel a komplex írásmódot használva a periodikus megoldásra a

$$\tilde{j}(t) = \tilde{d}_m e^{i\omega t}$$

adódik, amiből

$$\tilde{\mathbf{p}}(t) = \tilde{p}_m e^{i\omega t},$$

ahol

$$\tilde{p}_m = \frac{d_m}{i\omega} = \frac{A_m}{\delta - \omega^2 \rho + i\alpha\omega}. \quad (*)$$

A

$$\operatorname{tg}\phi := \frac{\omega^2 \rho - \delta}{\alpha\omega}$$

meghatározással tehát a valós megoldás

$$\mathbf{p}(t) = |\tilde{p}_m| \sin(\omega t + \phi).$$

### 54.5. Komplex szuszceptancia

Az előző pont (\*) összefüggését átalakítva azt kapjuk, hogy

$$\tilde{p}_m = \frac{\kappa}{1 - \frac{\omega^2 \rho}{\delta} + i\frac{\alpha}{\delta}} E_m.$$

A jobb oldalon az  $E_m$  tényezőjét komplex szuszceptanciának foghatjuk fel. A komplex szuszceptancia pontosan akkor valós, ha  $\alpha = 0$ .

Ugyanúgy, mint 47.6. pontban, az átlagos hőátadásra azt kapjuk, hogy

$$\bar{Q} = -\frac{\alpha |d_m|^2}{2} = -\frac{\delta^2 \kappa^2 V^2 E_m^2}{2 \left( \alpha^2 + \left( \omega \rho - \frac{\delta}{\omega} \right)^2 \right)} \alpha.$$

Az energiadisszipáció (az átlagos hőátadás) léte a komplex szuszceptancia képzetes részén múlik: ha a képzetes rész nulla, nincs energiadisszipáció. (Valójában a képzetes rész sohasem nulla; jobb azt mondani, hogy minél kisebb a képzetes rész a valós részhez képest, annál kisebb az energiadisszipáció.)

Furcsának tűnhet, hogy váltakozó áramok esetén a komplex ellenállás valós része, itt viszont a komplex szuszceptancia képzetes része játszik szerepet az energiadisszipációban. A komplex szuszceptancia azonban nem a komplex ellenállásnak, hanem a komplex kapacitásnak (lásd 47.8. 3. feladat) az analogonja, és a komplex kapacitásnak a képzetes része arányos az ohmos ellenállással (a komplex ellenállás valós részével).

### 54.6. Feladatok

1. Értelmezzük a komplex szuszceptibilitást, írjuk le konkrét képlettel, és adjuk meg, hogyan áll kapcsolatban a komplex szuszceptanciával.

2. Az 53. (3) feltétele helyett engedjünk meg akármilyen indukált polározottságot, minden egyéb feltételt hagyjunk változatlanul. Mutassuk meg, hogy állandó külső mező esetén az egyensúly pontosan akkor aszimptotikusan stabil illetve instabil, ha  $1 - d > 0$  illetve  $1 - d < 0$ , ahol  $d$  az 53.2. pontban bevezetett mennyiség.

## 55. Mágnesezhető testek

### 55.1. Mágnesezett test és mágneses mező

Elektromágneses mezőt elektromos töltések és elektromágneses dipólusok hoznak létre. Az elektromágneses dipólusok egy test (megfigyelő) számára mint elektromos és mágneses dipólusok jelennek meg. Az előzőekben az elektromos dipólusokkal foglalkoztunk, most a mágneses dipólusok következnek; minthogy ezek valójában nem dipólusok (nem két töltés alkotja), itt dipólus helyett momentumot szokás mondani. Ezekkel kapcsolatban értelemszerűen ugyanazt elmondhatjuk, mint amit 49.1. pontban: a testhez képest változatlan mágneses momentumok (a testhez viszonyítva) csak mágneses mezőt keltenek, és ha nem túl gyorsan változnak, akkor az elektromos mezőjük hatását az indukált mágneses mezőn keresztül vehetjük figyelembe (és figyelmen kívül hagyhatjuk, hogy a változó mágneses momentumhoz elektromos dipólus is tartozik, amely az elektromos mezővel áll kölcsönhatásban). Ilyen esetekre korlátozódva a mágnességet jellemző extenzív mennyiség a mágneses momentum, a mágneses mező pedig a hozzá tartozó intenzív mennyiség.

A mágneses momentumokat és a mágneses mező értékeit térvektoroknak szokás tekinteni, noha eredeti értelmüket tekintve antiszimmetrikus tenzorok. A testek mágnesezettségét a térfogategységre jutó mágneses momentumokkal jellemezzük; a mágnesezettség is vektormennyiség (jobban mondva antiszimmetrikus tenzor).

Idézzük fel a következő elemi ismereteket magnetosztatikából.

Az  $\mathbb{M}$  mágnesezettség által létrehozott mágneses mező megegyezik a  $-\text{rot}\mathbb{M}$  árameloszlás által létrehozott mágneses mezővel. Itt a rotációt disztribúció-értelemben kell venni; a következő példával illusztráljuk, mit jelent ez.

Vegyünk egy homogéne mágnesezett gömböt, amelyen kívül a mágnesezettség nulla. Ekkor a mágnesezettség disztribúció-rotációja nulla a gömbön belül is, kívül is, de nem nulla a gömb felületén. A mágnesezettség által létrehozott mágneses mező egyenlő egy bizonyos felületi árameloszlás által létrehozott mágneses mezővel. Ha  $\mathbb{M}$  a polározottság értéke a gömbben, akkor a mágneses mező homogén lesz a gömbben (kívül nem), és az értéke  $2\mathbb{M}/3$ . Figyeljük meg ezt a lényeges különbséget: a polározottság magával elentétes irányú elektromos mezőt kelt, a mágnesezettség viszont magával egyirányú mágneses mezőt.

Általában egy testen levő homogén mágnesezettség a testben nem homogén mágneses mezőt hoz létre; ha viszont a test alakja ellipszoid és a mágnesezettség párhuzamos az ellipszoid valamely tengelyével, akkor igen. Azonban most mindig úgy vesszük, mintha a testben a homogén mágnesezettség homogén mágneses mezőt keltene, figyelmen kívül hagyva azt – akárcsak az elektromos esetben –, hogy a mágnesezettség iránya a test alakjához képest hogyan befolyásolja a keltett mágneses mezőt. Ezért itt is a továbbiakban a mágnesezettségnek csak a nagysága a lényeges, az iránya nem.

Egy test mágnesezettségéről értelemszerűen ugyanazt mondhatjuk el, mint 49.2. pontban a polározottságról: erősen függ a külső mágneses hatásoktól, azaz távolhatás következtében változik meg. Mágnesezett testek rendszerének folyamatainak a leírására nem is teszünk kísérletet, csak egyetlen testet vizsgálunk, amely adott  $\mathbb{B}_a$  homogén (esetleg időtől függő) külső mágneses mezőben van.

A mágneses mezők, a mágnesezettségek és mágneses momentumok irányát figyelmen kívül hagyjuk, amint azt tettük elektromosság esetén is. Az ilyen

mennyiségekre utaló betűk tehát valamely irány menti értéket jelölnek (amely lehet pozitív vagy negatív, aszerint, hogy a kérdéses mennyiség az adott irányú vagy azzal ellentétes).

## 55.2. A mágnesezettség molekuláris vonatkozásai

A testek mágnesezettsége, csakúgy, mint az elektromos polározottság, kétféleképp jöhet létre:

1) a molekuláknak önmagukban nincs mágneses momentumuk, de külső (a testen kívüli forrásból származó) mágneses mező a molekulákban levő töltések áramlását módosítja, ezáltal a molekulák mágneses momentumává válnak, amelyek többé-kevésbé a mágneses mező irányában állnak, így a testben makroszkópiusan észlelhető mágnesezettség jön létre;

2) a molekulák eleve rendelkeznek valamely mágneses momentummal, és ezek makroszkópius hatása attól függ, mennyire rendezett az irányítottságuk (hatást csak akkor észlelünk, ha a momentumok irányítottsága nem teljesen rendezetlen, azaz többségük egy irányba áll); ez a rendezettség külső mágneses mező nélkül is létezhet (ferromágneses és ferrimágneses jelenség), de külső mező befolyásolja ezt a rendezettséget.

Lényegében ugyanazt mondtuk el, mint az elektromos esetben, tartalmát tekintve azonban az 1) pontban van egy jelentős különbség a két eset között.

Az elektromos mező a pozitív töltést a mező irányába, a negatív töltést ezzel ellentétes irányba tolja el. Így egy molekula keletkező elektromos dipólusa (amely a negatív töltés felől a pozitív felé) *a mezővel azonos irányú* lesz.

Tudjuk, hogy az  $F$  felületet körbefutó  $i$  erősségű áramhoz  $iF$  nagyságú mágneses momentum rendelhető úgy, hogy momentum csúcsából nézve a köráram negatív (az óramutató járásával egyező) körüljárású (pontosan: az áram irányának és a mágneses momentumnak a vektori szorzata a középpont felé mutat). Ha egy ilyen köráramot a mágneses momentummal azonos irányú mágneses mezőbe helyezünk, akkor az áramot a Lorentz erő a középpont felé tolja el, aminek következtében az áram kisebb területet fut körbe, azaz csökken a momentuma.

A molekulákban az elektronok keringését durván köráramoknak foghatjuk fel. Ha molekulában a köráramok mágneses momentumai kiegyenlítik egymást, akkor nem észlelünk mágneses momentumot. Mágneses mező a vele párhuzamos momentumot csökkenti, az ellentétes irányút növeli, ezért a köráramok kiegyenlítődése mágneses mezőben megbomlik; a molekula nem nulla eredő mágneses momentummal fog rendelkezni, amely *a mezővel ellentétes irányú* lesz.

Ha a molekuláknak van saját elektromos dipólusuk illetve mágneses momentumuk, akkor a külső mező mindkét esetben a mező irányába rendezi a dipólusokat illetve momentumokat. Tehát az indukált polározottság mindig az elektromos mezővel azonos irányú, az indukált mágnesezettség lehet a mágneses mezővel ellentétes és azonos irányú is.

## 55.3. A Clausius–Mosotti-formula

Olyan testekre, amelyek molekuláinak nincs önálló mágneses momentuma, az elektromos eset mintájára származtathatjuk a Clausius–Mosotti-formulát. Most is jó feltevésnek látszik, hogy egyensúlyban a molekulák mágneses momentuma arányos a molekulára ható mágneses mezővel. Egyensúlyon kívül ez nem feltétlenül áll fenn: ha a mágneses mező változik, a molekula mágneses momentuma



a tehetetlensége miatt nem tudja pontosan követni ezt a változást. Tekintsünk tehát egy  $\mathbb{B}_a$  külső mágneses mezőbe helyezett testet, amelyen  $\mathbb{M}$  egyensúlyi mágnesezettség alakult ki. Tegyük fel, hogy egy molekula  $\mathbf{m}_m$  momentuma arányos a molekulára ható mágneses mezővel; jelölje  $\alpha$  az arányossági tényezőt. Legyen a testben a mágneses mező  $\mathbb{B}$ , a molekulára ható mező pedig  $\mathbb{B}_m$ . Az elektromos eseben megismert “üregéssel” az a kiemelt anyagadarabka keltette mágneses mezőt  $\delta_c \mathbb{M}$ -nek véve egy molekulára ható mező

$$\mathbb{B} - \delta_c \mathbb{M},$$

Az

$$\mathbf{m}_m = -\alpha(\mathbb{B} - \delta_c \mathbb{M})$$

arányosságból (a negatív előjel az előző pontban mondottak miatt van)  $\mathbf{m}V/N = \mathbb{M}$  alapján a

$$\chi := -\frac{\alpha}{v - \alpha\delta_c}$$

**mágneses szuszeptibilitás** bevezetésével

$$\mathbb{M} = \chi \mathbb{B}.$$

Ha a test keltette mező  $\delta \mathbb{M}$  (ami igaz például ellipszoid alakú testre), akkor

$$\mathbb{B} = \mathbb{B}_a + \delta \mathbb{M},$$

ami az előzővel együtt azt eredményezi, hogy a

$$\kappa := \frac{\chi}{1 - \delta\chi} = \frac{-\alpha}{v + \alpha(\delta - \delta_c)}$$

**mágnessess szuszeptancia** bevezetésével

$$\mathbb{M} = \kappa \mathbb{B}_a.$$

A klasszikus formulát gömb alakú üregezésre kapjuk, amikor  $\delta_c = 2/3$ , tehát

$$\chi = -\frac{3\alpha}{3v - 2\alpha},$$

vagy

$$\frac{3\chi}{3 - 2\chi} = -\frac{\alpha}{v},$$

amiből a  $\mu := \frac{1}{1-\chi}$  permeabilitásra

$$\frac{\mu - 1}{\mu + 1} = \frac{\alpha}{3v}.$$

#### 55.4. A mágnesezhető test pontos meghatározása

A mágnesezettség a térfogategységre eső mágneses momentumok száma. A  $V$  térfogatú,  $\mathbb{M}$  mágnesezettségű test teljes mágneses momentuma tehát

$$\mathbf{m} := \mathbb{M}V \in (\sqrt{\mu_0} Am^2).$$

**Definíció** Egy  $(D \times \mathbb{R}^+ \times (\sqrt{\mu_0}Am^2), \epsilon_o, \mathcal{P}_o, \mu_o, R, \mathcal{E}_m, \mathcal{P}_m, \mu_m, \mathbb{B}_g, \mathbb{M}_{in})$  objektumot **egyszerű mágnesezhető testnek** hívunk, ha  $(D, \epsilon_o, \mathcal{P}_o, \mu_o, R)$  egyszerű anyag

$$\mathcal{E}_m : D \times \mathbb{R}^+ \times (\sqrt{\mu_0}Am^2) \rightarrow (J)^+, \quad \mathcal{P}_m : D \times \mathbb{R}^+ \times (\sqrt{\mu_0}Am^2) \rightarrow (Pa),$$

$$\mu_m : D \times \mathbb{R}^+ \times (\sqrt{\mu_0}Am^2) \rightarrow (J), \quad \mathbb{B}_g : D \times \mathbb{R}^+ \times (\sqrt{\mu_0}Am^2) \rightarrow (Vs/m^2 \sqrt{\mu_0})$$

folytonos függvények, amelyek  $R \times \mathbb{R}^+ \times (\sqrt{\mu_0}Am^2)$ -on folytonosan differenciálhatók,

–  $T \mapsto \mathcal{E}_m(v, T, N, \mathbf{m})$  monoton nő, minden lehetséges  $v$ ,  $N$  és  $\mathbf{m}$  esetén,

–  $v \mapsto \mathcal{P}_m(v, T, N, \mathbf{m})$  lokálisan monoton csökken minden lehetséges  $T$ ,  $N$

és  $\mathbf{m}$  esetén,

–  $\mathbf{m} \mathbb{B}_g(v, T, N, \mathbf{m}) > 0$  ha  $\mathbf{m} \neq 0$ , és  $\mathbf{m} \mapsto \mathbb{B}_g(v, T, N, \mathbf{m})$  szigorúan monoton nő minden lehetséges  $v$ ,  $T$  és  $N$  esetén, a deriváltja mindenütt (ahol értelmezett) pozitív,

továbbá a  $D \times \mathbb{R}^+$  minden  $(v, T, N)$  elemére  $\mathcal{E}_m(v, T, N, 0) = 0$ ,  $\mathcal{P}_m(v, T, N, 0) = 0$ ,  $\mu_m(v, T, N, 0) = 0$ ,  $\mathbb{B}_g(v, T, N, 0) = 0$  teljesül,

végül,

$$\mathbb{M}_{in} : D \times \mathbb{R}^+ \times (\sqrt{\mu_0}Am^2) \times (Vs/m^2 \sqrt{\mu_0}) \rightarrow (\sqrt{\mu_0}Am^2),$$

a külső mező által a testben indukált mágnesezettség folytonos függvény, amely folytonosan differenciálható  $R \times \mathbb{R}^+ \times (\sqrt{\mu_0}Am^2) \times (Vs/m^2 \sqrt{\mu_0})$ -n.

A  $\mathbb{B}_g$  függvény a test mágnesezettsége által keltett **mágneses mező**, és az

$$\mathcal{E}(v, T, N, \mathbf{m}) := N\epsilon_o(v, T) + \mathcal{E}_m(v, T, N, \mathbf{m}),$$

$$\mathcal{P}(v, T, N, \mathbf{m}) := \mathcal{P}_o(v, T) + \mathcal{P}_m(v, T, N, \mathbf{m}),$$

$$\mu(v, T, N, \mathbf{m}) := \mu_o(v, T) + \mu_m(v, T, N, \mathbf{m})$$

formulákkal értelmezett függvények a test **belső energiája, nyomása és kémiai potenciálja**.

A definíció következménye, hogy a reguláris tartományon – pontosabban  $R \times \mathbb{R}^+ \times (\sqrt{\mu_0}Am^2)$ -on – fennállnak a

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} > 0, \quad \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v} < 0, \quad \frac{\partial \mathbb{B}_g}{\partial \mathbf{m}} > 0$$

egyenlőtlenségek.

A test **mágneses szuszceptanciáját** a

$$\kappa(v, T, N, \mathbf{m}, \mathbb{B}_a) := \frac{\partial \mathbb{M}_{in}(v, T, N, \mathbf{m}, \mathbb{B}_a)}{\partial \mathbb{B}_a}$$

formulával értelmezzük; ez biztosan értelmes, ha  $(v, T) \in R$ .

Meghatározásunk szinte pontos mása a polározható test definíciójának. Egy különbség van: a keltett elektromos mező a polározottság szigorúan monoton csökkenő függvénye, a keltett mágneses mező viszont a mágnesezettség szigorúan monoton növekvő függvénye.

Az indukált mágnesezettség értelme is ugyanaz, mint az indukált polározottság: **ha a külső mező állandó, akkor egyensúlyban a test mágnesezettsége egyenlő az indukált mágnesezettséggel,**

$$\frac{\mathbf{m}}{V} = \mathbb{M}_{in}(V, T, N, \mathbf{m}, \mathbb{B}_a).$$

Itt és a továbbiakban, az elektromos esethez hasonlóan, sokszor a szokott kétértelmű jelöléssel a  $v$  fajlagos térfogat helyett a  $V$  teljes térfogatot használjuk.

### 55.5. Kanonikus változók, entropikusság

Értelemszerűen mindent elismételhetünk, amit a polározható testekre mondtunk: a fajlagos térfogat helyett a testre és nem az anyagára vonatkozó formulákban célszerűbb a teljes térfogatot venni változónak, a hőmérséklet kifejezhető a belső energia, térfogat, részecskeszám és mágneses momentum függvényében, azaz a hőmérséklet helyett a belső energia is mindig használható független változónak (állapotjellemzőnek), és a megszokott jelöléseket alkalmazhatjuk most is.

Az entrópiáról és entropikusságról is minden ugyanúgy elmondható azzal a változtatással, hogy mindenütt  $\mathbf{p}$  helyett  $\mathbf{m}$ ,  $-\mathbb{E}_g$  helyett  $\mathbb{B}_g$  írandó; ez az előjel-különbség a 17.3. pontban ismertetett szabályból ered.

Itt is kétséges, hogy az entropikusság a valóságnak megfelelő tulajdonság. Ezzel és a szokásos tárgyalásokkal kapcsolatban elismételhetjük – megelőlegezve a következő pontban tárgyalt közönséges mágnesezhető test tulajdonságait – azt, amit 51.2. pontban mondtunk.

### 55.6. Közönséges mágnesezhető test

Az 55.1. pontban mondottak (és magnetosztatikai ismereteink) alapján a polározottság keltette mezőerősséget a polározottsággal arányosnak vehetjük, az arányossági tényező pedig függhet a test termodinamikai állapotától. A mágnesétan szerint az  $\mathbb{M}$  sztatikus mágnesezettség energiasűrűsége az általa létrehozott  $\mathbb{B}_g$  mágneses mezőben  $\frac{1}{2}\mathbb{B}_g \cdot \mathbb{M}$ . Ennek alapján úgy vesszük, hogy a mágnesezettségből származó energia arányos a mágnesezettség négyzetével. Hasonlót fogadunk el a nyomásra is. Ezek a megfontolások sugallják a következő formában megadott mágnesezhető testet.

**Definíció** A  $(D \times \mathbb{R}^+ \times (\sqrt{\mu_0}Am^2), \epsilon_0, \mathcal{P}_0, \mu_0, R, \mathcal{E}_m, \mathcal{P}_m, \mu_m, \mathbb{B}_g, \mathbb{M}_{in})$  egyszerű mágnesezhető testet **közönségesnek** hívjuk, ha léteznek  $\eta$ ,  $\pi$ ,  $\xi$  és  $\delta$  az  $D \times \mathbb{R}^+$ -on értelmezett (és megfelelő halmazba képező) folytonos függvények, amelyek folytonosan differenciálhatók  $R \times \mathbb{R}^+$ -on, és (a teljes térfogatot használva a fajlagos helyett)

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_m(V, T, N, \mathbf{m}) &:= \frac{\eta(V, T, N)\mathbf{m}^2}{2}, & \mathcal{P}_m(V, T, N, \mathbf{m}) &:= \frac{\pi(V, T, N)\mathbf{m}^2}{2}, \\ \mu_m(V, T, N, \mathbf{m}) &:= \frac{\xi(V, T, N)\mathbf{m}^2}{2}, & \mathbb{B}_g(V, T, N, \mathbf{p}) &:= \gamma(V, T, N)\mathbf{m}. \end{aligned}$$

A test alapvető tulajdonsága miatt  $\gamma$  pozitív értékű;  $\delta := \gamma V$  a test **demagnetizációs tényezője**.

Előjelektől eltekintve (amelyek abból erednek, hogy a mágnesezettség magával azonos irányú mezőt kelt) formailag minden olyan, mint polározható testek esetén, ezért mindent elismételhetünk, amit 49.9. pontban mondtunk, úgy, hogy  $\mathbf{p}$  helyébe  $\mathbf{m}$ -t,  $-\mathbb{E}_g$  helyébe  $\mathbb{B}_g$ -et írunk.

### 55.7. Két szokásos feltétel

Mint az előbb mondtuk, a mágnességtan szerint  $E_m = \frac{1}{2}\mathbb{B}_g\mathbf{m}$ , ami egyszerű testre azt adja, hogy  $\eta = \gamma$ . Továbbá általánosan elfogadott, hogy a test demagnetizációs tényezője csak a test alakjától (fajlagos térfogatától és részecskeszámától) függ, a hőmérséklettől nem. Ezek általánosításaként többnyire feltesszük, hogy

$$\frac{\partial \mathbb{B}_g}{\partial T} = 0, \quad \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mathbf{m}} = \mathbb{B}_g.$$

### 55.8. Feladatok

Fogalmazzuk meg a 49.11. feladatok analogonját.

## 56. Az indukált mágnesezettség

### 56.1. Diamágnesség és paramágnesség

A Clausius–Mosotti-formula szerint az olyan testekre, amelyek molekuláinak nincs önálló dipólusa (és esetleg másféle testekre is), egyensúlyban az indukált mágnesezettség értéke – amely ekkor megegyezik a mágnesezettséggel – arányos a külső mágneses mezővel. Úgy jutunk a következő meghatározáshoz, hogy feltesszük, ez igaz egyensúlyon kívül is.

**Definíció** Egy egyszerű mágnesezhető testet **diamágnesesnek** illetve **paramágnesesnek** hívunk, ha létezik  $\kappa : D \times \mathbb{R}^+ \rightarrow \mathbb{R}^-$  illetve  $\mathbb{R}^+$  folytonos függvény, a **mágnessesszuszceptancia**, amely folytonosan differenciálható  $\mathbb{R} \times \mathbb{R}^+$ -on, és

$$\mathbb{M}_{in}(v, T, N, \mathbf{m}, \mathbb{B}_a) = \kappa(v, T, N)\mathbb{B}_a.$$

Egyszerűen azt is mondhatjuk, hogy diamágneses vagy paramágneses az a test, amelynek mágneses szuszceptanciája (lásd 55.4.) nem függ sem a külső mezőtől, sem a test mágneses momentumától. Furcsának hathat az elnevezés az elektromossággal összevetve, hiszen ott a pozitív szuszceptanciát (az egyetlen lehetőséget) hívtuk di(a)elektromosnak, itt viszont a negatív szuszceptancia a diamágneses. Abban egyezik meg a két “dia-”, hogy a létrejövő polározottság illetve mágnesezettség *csökkenti* a testben a mezőt a külső mezőhöz képest.

Az indukált mágnesezettség alapvető tulajdonsága szerint a test egyensúlyi  $\mathbb{M}$  mágnesezettségét most az

$$\mathbb{M} = \kappa\mathbb{B}_a$$

összefüggés határozza meg, nyilvánvalóan egyértelmű módon.

Közönséges testben a mágneses mező

$$\mathbb{B} = \mathbb{B}_a + \delta\mathbb{M},$$

tehát az egyensúlyi mágnesezettségre a fentiek szerint azt kapjuk, hogy

$$\mathbb{M} = \chi \mathbb{B},$$

ahol

$$\chi := \frac{\kappa}{1 + \delta \kappa}$$

a **mágneses szuszeptibilitás**. Érdemes feljegyezni a fordított összefüggést is:

$$\kappa = \frac{\chi}{1 - \delta \chi}.$$

Ne feledjük, hogy itt a mennyiségek  $\chi$ ,  $\delta$  és  $\kappa$  mind a  $(v, T, N)$  függvényei.

Itt is érdemes rögzíteni: az a feltevésünk, hogy az indukált mágnesezettség arányos a külső mezővel, nem csak egyensúlyra vonatkozik, tehát a szuszeptancia általános érvényű mennyiség. A test tényleges mágnesezettsége egyensúlyon kívül különbözhet az indukálttól, tehát nem a test mágnesezettsége arányos a külső mezővel. Általában a test mágnesezettsége a testben levő mezővel sem arányos. Egyensúlyban viszont – és csak ott – igaz, hogy a mágnesezettség (amely egybeesik az indukált mágnesezettség értékével) arányos a testben levő mezővel. Tehát a szuszeptibilitás csak egyensúlyra érvényes mennyiség.

A szokásos irodalomban a mágneses szuszeptibilitást és szuszeptanciát ugyanúgy összekeverik, mint a hasonló elektromos mennyiségeket. Sőt ezt régebben (és olykor még manapság is) tetézik azzal, hogy  $\mathbb{B}$  helyett  $\mathbb{H}$ -t vesznek, tehát a szuszeptibilitást  $\mathbb{M} = \chi \mathbb{H}$  formában definiálják, noha molekuláris megfontolásokból mindenütt kiderül, hogy az egyensúlyi mágnesezettség  $\mathbb{B}$ -vel arányos.

### 56.2. A Langevin–Weiss-féle indukált mágnesezettség

Olyan testekre, amelyek molekulai önálló mágneses momentummal rendelkeznek, az 50.2. pontban megismert formulát lehet származtatni: ha egy molekula önálló momentumának a nagysága  $\pi$ , akkor a  $\lambda := \delta - \delta_c$  és  $\mathbb{M} := \mathbf{m}/V$  jelöléssel adódik a **Langevin–Weiss-féle indukált mágnesezettség**:

$$\mathbb{M}_{in}(v, T, N, \mathbf{m}, \mathbb{B}_a) = \frac{1}{v} \left( -\alpha(\mathbb{B}_a - \lambda(v, T, N)\mathbb{M}) + \pi L \left( \frac{\pi(\mathbb{B}_a - \lambda(v, T, N)\mathbb{M})}{kT} \right) \right).$$

Az ilyen testet **Langevin–Weiss-féle** testnek hívjuk.

### 56.3. A Langevin–Weiss-egyenlet közelítő megoldása

Egyensúlyban a test mágnesezettsége és az indukált mágnesezettség értéke megegyezik, tehát ekkor az előző pont szerint az egyensúlyi mágnesezettséget a

$$\mathbb{M} = \frac{1}{v} \left( -\alpha(\mathbb{B}_a - \lambda \mathbb{M}) + \pi L \left( \frac{\pi(\mathbb{B}_a - \lambda \mathbb{M})}{kT} \right) \right)$$

Langevin–Weiss-egyenlet határozza meg. A Langevin-függvény tulajdonságai-ból (lásd 50.3.) a  $\pi(\mathbb{B}_a + \lambda \mathbb{M}) \ll kT$  esetben azt kapjuk, hogy

$$\mathbb{M} \approx \frac{1}{v} \left( -\alpha(\mathbb{B}_a + \lambda \mathbb{M}) + \frac{\pi^2}{3kT} (\mathbb{B}_a + \lambda \mathbb{M}) \right).$$

Feltéve, hogy

$$\lambda \left( -\alpha + \frac{\pi^2}{3k} \right) \neq v,$$

ennek alapján értelmezzük az egyensúlyi szuszceptanciát:

$$\kappa(v, T, N) \approx \frac{1}{v} \frac{-\alpha + \frac{\pi^2}{3kT}}{1 + \frac{\alpha \lambda(v, T, N)}{v} - \frac{\pi^2 \lambda(v, T, N)}{v 3kT}}.$$

Ha itt azt vesszük, hogy  $\lambda = 0$ , akkor a szakirodalomban sok helyütt fellelhető

$$\kappa \approx \frac{1}{v} \left( -\alpha + \frac{\pi^2}{3kT} \right)$$

formulára jutunk.

Ha viszont azt vesszük, hogy  $\alpha = 0$ , akkor a

$$C := \frac{\pi^2}{3k}, \quad \Theta(v, T, N) := \frac{C \lambda(v, T, N)}{v}$$

jelöléssel

$$\kappa(v, T, N) \approx \frac{1}{v} \frac{C}{T - \Theta(v, T, N)},$$

amelyet Curie–Weiss-formulának nevezünk (a szokásos irodalomban nem tüntetik fel, hogy  $\Theta$  függhet a test termodinamikai jellemzőitől). A szuszceptibilitás teljesen hasonló alakú; a

$$\hat{\Theta} := \Theta + \frac{\delta C}{v} = \frac{C(\lambda + \delta)}{v}$$

jelöléssel

$$\chi(v, T, N) \approx \frac{1}{v} \frac{C}{T - \hat{\Theta}(v, T, N)}.$$

#### 56.4. A Langevin–Weiss-egyenlet megoldásai

Vizsgáljuk most meg, mit tudunk mondani az előző pontban megismert Langevin–Weiss-egyenlet megoldásairól adott  $(v, T, N)$  mellett. Zárjuk ki a triviális  $\lambda(v, T, N) = 0$  esetet, és legyen az egyszerűség kedvéért  $\alpha = 0$  (az  $\alpha \neq 0$  eset teljesen hasonlóan tárgyalható, csak a konstansok kombinációja lesz bonyolultabb). Az előző pontban bevezetett  $\Theta$  jelöléssel, valamint az

$$r := \frac{\mathbb{B}_a}{\pi \lambda}, \quad x := \frac{\pi(\mathbb{B}_a - \lambda \mathbb{M})}{kT}$$

mennyiségekkel az egyenletet átírhatjuk

$$\frac{T}{3\Theta} x - r = L(x)$$

alakba. A megoldást a bal oldal meghatározta egyenesnek és a Langevin-függvény grafikonjának a közös része szolgáltatja. Tudjuk (lásd 50.3.), hogy  $L'(x) < L'(0) = 1/3$  ha  $x \neq 0$ ; ezért, ha  $T \geq \Theta$ , akkor az egyenes egyetlen pontban metszi az  $L$  grafikonját: egyetlen megoldás van. Ha  $T < \Theta$ , akkor két vagy három megoldás létezik.

## 56.1. Ábra

Ha két megoldás van, akkor az egyenes egy pontban metszi, egy pontban érinti a görbe grafikonját; három megoldás esetén három metszéspont van (lásd a 56.1. ábrát).

Tekintsük azt, amikor három megoldás van,  $x_-$ ,  $x_m$ ,  $x_+$ , és legyen  $x_- < x_m < x_+$ . A középső megoldásban a görbe érintője meredekebb, mint az egyenes, a másik kettőben kevésbé meredek, azaz

$$L'(x_m) > \frac{T}{3\Theta}, \quad L'(x_{\pm}) < \frac{T}{3\Theta}.$$

Ha két megoldás van,  $x_m$  és  $x_t$ , és  $x_t$  az a pont, amelyben az egyenes érinti a görbét, akkor

$$L'(x_t) = \frac{T}{3\Theta}, \quad L'(x_m) < \frac{T}{3\Theta}.$$

Ha csak egy megoldás van,  $x_m$ , akkor

$$L'(x_m) < \frac{T}{3\Theta}.$$

Speciálisan három megoldás van, ha  $r = 0$ , azaz a külső mágneses mező nulla (és persze  $T < \Theta$ ). Egy megoldás a nulla mágnesezettség, a másik két megoldás nullától különböző, egymás ellentettjei; ezeket szokás spontán mágnesezettségnek hívni. A Langeven–Weiss-egyenlet tükrözi tehát azt a jól ismert tapasztalati tényt, hogy bizonyos anyagokból (például vasból) levő testeknek elég alacsony hőmérsékleten lehet egyensúlyi mágnesezettsége akkor is, ha a külső mező nulla.

A 56.2. ábra mutatja az adott külső mező esetén lehetséges egyensúlyi mágnesezettségeket. A folytonos illetve szaggatott vonalon azok a  $(\mathbb{B}_a, \mathbb{M})$  párok vannak, amelyekre

$$L' \left( \frac{\pi(\mathbb{B}_a + \lambda \mathbb{M})}{kT} \right) < \frac{T}{3\Theta},$$

## 56.2. Ábra

illetve

$$L' \left( \frac{\pi(\mathbb{B}_a + \lambda \mathbb{M})}{kT} \right) > \frac{T}{3\Theta}$$

teljesül. A köröcskék pedig azokat a párokat mutatják, amelyekre

$$L' \left( \frac{\pi(\mathbb{B}_a + \lambda \mathbb{M})}{kT} \right) = \frac{T}{3\Theta}.$$

## 56.5. Feladatok

1. Értelmezzük 51.1.-nek megfelelően az egyensúlyi konstitúciós függvényeket a  $(v, T, N, \mathbb{B}_a)$  változóban az egyensúlyi  $(v, T, N, \mathbb{B}_a) \mapsto \mathbf{m}(v, T, N, \mathbb{B}_a)$  momentum-függvény segítségével. Értelmezzük általánosan az egyensúlyi szuszeptibilitást.

2. A gyakorlatban a mennyiségeket (adott fázisra vonatkozóan) a hőmérséklet, a nyomás és a külső mező függvényében szokás vizsgálni. A térfogat (legalábbis lokálisan) megadható a  $(T, P, N, \mathbf{m}) \mapsto \mathbf{V}(T, P, N, \mathbf{m})$  függvénnyel. Egyensúlyban ide betéve  $\mathbf{m}$  helyébe az előbbi feladatban szereplő függvényt, megkapjuk a kívánt összefüggést:

$$V(T, P, N, \mathbb{B}_a) := \mathbf{V}(T, P, N, \mathbf{m}(\mathbf{V}(T, P, N, \mathbb{B}_a))).$$

Értelmezzük ennek megfelelően az egyensúlyi szuszeptanciát és szuszeptibilitást a hőmérséklet, a nyomás (és a részecskeszám) és a külső mező függvényében.

3. Ha a (fajlagos) térfogatnak a 2. feladat szerinti függvényében a külső mezőtől való függése elhanyagolható, akkor a test anyagának  $\mathbf{v}_o$  fajlagos térfogatát használhatjuk, mint a hőmérséklet és nyomás függvényét.



Vegyünk  $T_0$  és  $P_0$  "referencia-értékeket" (mondjuk az atmoszferikus nyomást és szobahőmérsékletet). Ekkor a  $v_0 := \mathbf{v}(T_0, P_0)$ ,

$$\alpha_0 := -\frac{1}{v_0} \frac{\partial P_0}{\partial T} (v_0, T_0), \quad \kappa_0 := -\frac{1}{v_0} \frac{1}{\partial P_0} (v_0, T_0)$$

jelöléssel ( $\alpha_0$  az izobár hőtágulási együttható a referencia-pontban,  $\kappa_0$  az izoterm kompresszibilitás a referencia-pontban, és persze semmi közük az ugyanilyen betűkkel jelölt molekula-mágnesezhetőséghez és szuszceptanciához)

$$\mathbf{v}(T, P) = v_0(1 + \alpha_0(T - T_m) - \kappa_0(P - P_m)) + \text{ordo}(T - T_m, P - P_m).$$

Adjuk meg ennek alapján a fejezetben tárgyalt szuszceptibilitások és szuszceptanciák explicit függését a hőmérséklettől és a nyomástól a referencia-értékektől nem távoli értékekre.

4. Definiáljuk a mágnesezhető testet úgy, hogy a mágneses mennyiségeket vektoroknak (antiszimmetrikus tenzoroknak) tekintjük (lásd 51.3.).

## 57. Mágnesezhető testek folyamatai

### 57.1. Dinamikai egyenlet, dinamikai mennyiségek

Adott környezetben levő mágnesezhető test folyamatairól hasonlót tudunk mondani, mint a polározható testekéről. Egy folyamat egy időintervallumon értelmezett  $t \mapsto (E(t), V(t), N(t), \mathbf{m}(t))$  függvény, amelyre (ideális munkavégzés stb. esetén, lásd a 17.3. pontban ismertetett szabályt) az

$$\dot{E} = Q - PF + \mu G + \mathbb{B}_g \mathbf{r},$$

$$\dot{V} = F, \quad \dot{N} = G, \quad \dot{\mathbf{m}} = \mathbf{r}$$

dinamikai egyenlet áll fenn, ahol a  $Q$ ,  $F$ ,  $G$  és  $\mathbf{r}$  dinamikai mennyiségeket az eddig megismertekhez hasonlóan meg kell adnunk a test állapotának (és a környezetet jellemző mennyiségek) függvényében. Tehát ha a környezetet a  $T_a$  hőmérsékletével,  $P_a$  nyomásával (és ebből számítható  $\mu_a$  kémiai potenciáljával) és  $\mathbb{B}_a$  mágneses mezőjével jellemezzük, akkor például a hőátadást

$$(E, V, N, \mathbf{m}, T_a, P_a, \mathbb{B}_a) \mapsto \mathbf{Q}(E, V, N, \mathbf{m}, T_a, P_a, \mathbb{B}_a)$$

függvénnyel írjuk le.

Természetesen a dinamikai egyenletet itt is sokszor a a hőmérsékletre írjuk át a belső energiáról, és ekkor a dinamikai mennyiségekben is a hőmérsékletet használjuk változóként a belső energia helyett.

### 57.2. Egyensúlyi tulajdonság, termodinamikai erők

Állandó környezet mellett a test egyensúlya olyan állandó folyamat, amelyben minden dinamikai mennyiség a nulla értéket veszi fel.

Az egyensúlyt mágneses szempontból is az jellemzi, hogy a külső mező indukálta mágnesezettség és a test mágnesezettsége megegyezik, és nem az, hogy a mágneses intenzív mennyiségek – a test keltette mágneses mező és a külső

mágneses mező – értéke azonos. Tehát azt fogadjuk el, hogy ha a test és a környezet közötti kölcsönhatásokat semmilyen kényszer nem korlátozza, akkor  $(V_o, T_o, N_o, \mathbf{m}_o)$  pontosan akkor egyensúly, ha

$$T_o = T_a, \quad \mathcal{P}(V_o, T_o, N_o, \mathbf{m}_o) = P_a, \quad \mu(V_o, T_o, N_o, \mathbf{m}_o) = \mu_a,$$

$$\frac{\mathbf{m}_o}{V_o} = \mathbb{M}_{in}(V_o, T_o, N_o, \mathbf{m}_o, \mathbb{B}_a).$$

Mint a polározható testeknél, vezessük be a  $\mathbb{B}_h$  jelet az  $\mathbb{M}_{in}$  keltette (képzeletbeli) mágneses mezőre, pontosabban

$$\mathbb{B}_h(V, T, N, \mathbf{m}, \mathbb{B}_a) := \mathbb{B}_g(V, T, N, \mathbb{M}_{in}(V, T, N, \mathbf{m}, \mathbb{B}_a)).$$

Ekkor a szokásos szimbolikus jelölésekkel a

$$(-(T - T_a), P - P_a, -(\mu - \mu_a), -(\mathbb{B}_g - \mathbb{B}_h))$$

mennyiséget a testre ható **termodinamikai erőnek** hívjuk, az

$$\left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_a}, \frac{P}{T} - \frac{P_a}{T_a}, -\left( \frac{\mu}{T} - \frac{\mu_a}{T_a} \right), -\left( \frac{\mathbb{B}_g}{T} - \frac{\mathbb{B}_h}{T_a} \right) \right)$$

mennyiséget pedig **kanonikus termodinamikai erőnek**.

Felhívjuk a figyelmet arra, hogy itt is, az elektromos esethez hasonlóan, és az addigiaktól eltérően a (kanonikus) termodinamikai erő utolsó tagja általában **nem** a testre illetve a környezetre jellemző mennyiségek különbsége:  $\mathbb{B}_h$  függhet (és többnyire függ is) a test adataitól. Továbbá itt az utolsó tagban azért szerepel ellentétes előjel az elektromos esethez viszonyítva, mert ott a polározottság keltette mező ellentétes irányú a polározottsággal, itt a mágnesezettség keltette mező azonos irányú a mágnesezettséggel.

A pszeudolineáris dinamikai mennyiségeket formailag pontosan ugyanúgy határozzuk meg, mint 52.2. pontban, mindenhol  $-(\mathbb{B}_g - \mathbb{B}_h)$ -t írva  $\mathbb{E}_g - \mathbb{E}_h$  helyett.

A dinamikai mennyiségek egyensúlyi tulajdonsága azt mondja meg, pontosan milyen kapcsolat van a dinamikai mennyiségek nulla értéke és a termodinamikai erő nulla értéke között. Ennek lényege az, hogy az összes megengedett kölcsönhatáshoz tartozó dinamikai mennyiség nulla értéke (vagyis az egyensúly) maga után vonja a megfelelő intenzív mennyiségek értékének egyenlőségét, és a megengedett kölcsönhatásokhoz tartozó intenzív mennyiségek egyenlősége a dinamikai mennyiségek nulla értékét eredményezi. A pontos megfogalmazás teljes általánosságban túlságosan körülményes, ezért nem írjuk le. Speciális rendszerekre bárki értelemszerűen az eddigiek alapján megadhatja őket.

### 57.3. Disszipációs tulajdonság

Az eddigiek analógiájára, a polározható testek mintájára, a dinamikai mennyiségek disszipációs tulajdonságát

$$-\frac{Q}{T}(T - T_a) + F(P - P_a) - G(\mu - \mu_a) - \mathbf{r}(\mathbb{B}_g - \mathbb{B}_h) \geq 0$$

formában követeljük meg, ahol egyenlőség akkor és csak akkor állhat, ha az összes dinamikai mennyiség a nulla értéket veszi fel. A disszipációs tulajdonság átírható

$$(Q - PF + \mu G - \mathbb{E}_g \mathbf{r}) \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_a} \right) + \\ + F \left( \frac{P}{T} - \frac{P_a}{T_a} \right) - G \left( \frac{\mu}{T} - \frac{\mu_a}{T_a} \right) + \mathbf{r} \left( \frac{\mathbb{B}_g}{T} - \frac{\mathbb{B}_h}{T_a} \right) \geq 0$$

alakba.

#### 57.4. Mágneses hűtés

Az elektrostrikió mintájára (lásd 52.4.) tárgyalhatjuk a magnetrostrikiót, amelynek léte arra utal, hogy  $\partial \mathcal{P} / \partial \mathbf{m} < 0$ .

Egy másik érdekes jelenség, hogy a mágnesezettség adiabatikus csökkentése többnyire hőmérsékletcsökkenéssel jár együtt, ami igen hatékony módszer az abszolút nullához közeli hőmérsékletek elérésére: állandó hőmérsékleten erős mágneses mezőbe helyezik a testet, abban nagy mágnesezettség alakul ki; ezután hőszigetelik a testet; kikapcsolják a mágneses mezőt, és a testet állandó nyomáson tartják; a test a mágnesezettségének megszűnésével együtt lehűl.

Ezt a következőképpen írhatjuk le.

A test részecskeszáma állandó, a testet hőszigeteljük, és állandó  $P_a$  nyomáson tartjuk, tehát egyrészt az első főtételből (a dinamikai egyenlet első tagjából)

$$\dot{E} = -P_a \dot{V} + \mathbb{B}_g \dot{\mathbf{m}},$$

másrészt a

$$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial V} \dot{V} + \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} \dot{T} + \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial \mathbf{m}} \dot{\mathbf{m}} = 0,$$

összefüggésből és a szokásos

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mathbf{m}} = \mathbb{B}_g$$

feltételből azt kapjuk, hogy

$$\left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} + \left( P_a + \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right) \frac{\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}}{-\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial V}} \right) \dot{T} = - \left( P_a + \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right) \frac{\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial \mathbf{m}}}{-\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial V}} \dot{\mathbf{m}}.$$

A bal oldalon  $\dot{T}$  együtthatója az állandó nyomáson vett fajhő (a mágnesezettség figyelembevételével), amelyről jó szívvel feltehetjük, hogy pozitív. A jobb oldalon  $\dot{\mathbf{m}}$  együtthatójában az első tényező is jó körülmények között pozitív (a belső energia többnyire csökken a térfogat növekedésével, tehát a derivált  $P_a$  mellett nemnegatív vagy legalábbis "nem nagyon negatív"). A második tényező nevezője pozitív, számlálóját viszont a magnetrostrikió jelensége miatt negatív. Ezért  $\dot{\mathbf{m}}$  együtthatója pozitív.

Ez azt jelenti, hogy  $\dot{T}$  és  $\dot{\mathbf{m}}$  azonos előjelű. Csökkenő mágnesezettség tehát csökkenő hőmérsékletet okoz.

### 57.5. A negatív hőmérsékletről

Az abszolút hőmérsékleti skála úgy van meghatározva, hogy a nulla a legalacsonyabb hőmérséklet. Termodinamikakönyvekben azonban találkozhatunk azzal a kijelentéssel, hogy különleges körülmények között előállítható negatív hőmérséklet is, de nem hűtéssel, hanem a hőmérsékletnek a végtelenen túli növelésével.

A következőket mondják. Tegyük külső mágneses mezőbe egy olyan testet, amelynek molekulái önálló mágneses momentummal rendelkeznek. A mező mágnesezi a testet azáltal, hogy a molekulák mágneses momentumait, amennyire tudja, beforgatja, "rendezi" a mező irányába. A hőmérséklet befolyásolja a rendezettséget. A hőmérséklet növelésével a rendezettség csökken, "végtelen" nagy hőmérsékleten teljes a rendezetlenség, nulla a mágnesezettség. Ezt tükrözi a Curie–Weiss-törvény is.

Most a hőmérséklet helyett tekintsük az energia oldaláról a dolgot. A  $\mathbb{B}_a$  mágneses mezőben az  $\mathbf{m}$  mágneses momentumú test energiája  $-\mathbb{B}_a\mathbf{m}$ : ez növekszik az  $\mathbf{m}$  csökkenésével. Legyen  $\mathbb{B}_a > 0$ . Ha  $\mathbf{m} > 0$  (a mágnesezettség azonos irányú a külső mezővel), akkor az  $\mathbf{m}$  csökkenése – az energia növekedése – a rendezetlenség növekedését jelenti. Ha azonban  $\mathbf{m} < 0$  (a mágnesezettség ellentétes irányú a külső mezővel), akkor az  $\mathbf{m}$  csökkenése – az energia növekedése – a rendezettség növekedését azaz a rendezetlenség csökkenését jelenti. Statisztikus fizikai megfontolások alapján az entrópiát a rendezetlenség mértékének foghatjuk fel. Tehát amikor a mágnesezettség és a mező azonos irányú, az energia növekedése az entrópia növekedését vonja maga után, míg az ellenkező esetben az energia növekedésével az entrópia csökkenése jár együtt. A testet állandó térfogaton tartva, a

$$\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial E} = \frac{1}{\mathbf{T}}$$

összefüggés alapján akkor, ha a mágnesezettség és a mező ellentétes irányú, ez a parciális derivált, azaz a hőmérséklet reciproka, és ezzel együtt a hőmérséklet is negatív. Negatív hőmérséklet előállításához semmi más nem kell tehát, mint a külső mezővel ellentétes mágnesezettség létrehozása. Ez viszont egyszerű dolog: tegyük a testet mágneses mezőbe, várjuk meg, amíg mágnesesödik, aztán hirtelen fordítsuk meg a külső mágneses mező irányát.

A negatív hőmérsékletről beszélve azt is szokás mondani, hogy az ilyen állapot instabil, igen rövid ideig tartható fenn, hamarosan átmegy egy pozitív hőmérsékletű állapotba, de nem a nulla hőmérsékleten, hanem a végtelenen keresztül. A negatív hőmérsékletű állapotok tehát a végtelen pozitív hőmérsékleten "túl" vannak.

Ez az érvelés a negatív hőmérsékletre több helyen is sántít.

Először: az entrópia és a rendezettség kapcsolata csak intuitív módon jelenik meg, pontos formulák nélkül. Ezt az egyet még esetleg ki lehetne küszöbölni; talán lehetne formalizálni, hogyan függ össze a rendezettség és az entrópia.

Másodszor: a hőmérsékletet eddig a test tulajdonságának fogtuk fel, most pedig a test és a külső mező együttes tulajdonsága lenne valahogy, hiszen attól függ, milyen a test és a mező kölcsönös helyzete. A testben semmi sem változik, csak a külső mező, amikor ez utóbbit megfordítjuk, és ezzel a testen kívüli változással válna a test negatív hőmérsékletűvé? Ezzel a megfontolással tehát a hőmérséklet függ a külső mezőtől; de akkor az entrópiának is függnie kell, hiszen a hőmérséklet reciproka az entrópia egy parciális deriváltja. Arról

viszont a gondolatmenetben sehol sincs szó, hogy az entrópia értelmezésébe a rendezettség kívül a külső mező is belejátszik.

Harmadszor: a szokásos tárgyalásokban – amelyekhez a vitatott érvelés kapcsolódik – minden formula úgy igaz (mert csak az egyensúlyt tekintik), hogy a test mágnesezettsége adott módon összefügg a külső mezővel:  $\mathbb{M} = \kappa \mathbb{B}_a$  (paramágneses testről lévén szó). Itt azonban a mágnesezettség és a külső mező független egymástól: akármilyen mágnesezettségű testet tehetünk akármilyen vele ellentétes irányú külső mezőbe.

Negyedszer: összekeverik a test energiáját és belső energiáját. A test belső energiája, entrópiája és hőmérséklete áll megfelelő kapcsolatban egymással (ha a test entropikus), és a belső energia helyett nem vehető akármilyen energia. A belső energia mágnesezes része a test molekuláinak mágnesezes kölcsönhatásából származik. Ezen túl a test még rendelkezhet mágnesezes energiával amiatt, hogy külső mezőben van; ez az energia azonban nem a belső energia része. Analóg ezzel az, hogy a test belső energiájának részét alkotja a molekulák egymás közötti tömegvonzásából eredő energia, viszont a testnek a Föld gravitációs terében levő helyzeti energiája nem tartozik a belső energiához. Az idézett gondolatmenetben szereplő  $-\mathbb{B}_a \mathbf{m}$  mennyiség a “mágnesezes helyzeti energia”, amely nem része a belső energiának. A test belső energiájának a mágnesezes része  $\frac{1}{2} \mathbb{B}_g \mathbf{m}$ , amely független a külső mágnesezes mezőtől.

Ötödször: szigorúan csak egyensúlyban érvényes összefüggéseket alkalmaznak nem egyensúlyra is. Nézzük ezt meg közelebbről, igen tanulságos.

Amikor arról beszélnek, hogy külső mező rendezi a test momentumait, mágnesezettséget hoz létre, és arról, hogy ez a mágnesezettség függ a hőmérséklettől, adott külső mező esetén nagyobb hőmérséklethez kisebb mágnesezettség tartozik, stb., akkor az egyensúlyi viszonyokra gondolnak. Az 51.2. pontban tárgyalt elektromos eset mintájára megadható egy egyensúlyi összefüggés

$$(V, T, N, \mathbb{B}_a) \mapsto \mathbb{M}_{eq}(V, T, N, \mathbb{B}_a),$$

amely olyan, hogy nem nulla  $\mathbb{B}_a$  mellett  $T$ -ben szigorúan monoton csökken, és a nullához tart, miközben  $T$  tart a végtelenhez. Ez rendben van, de nem alkalmazható nem egyensúlyi viszonyok között.

Adott  $\mathbf{m}$  esetén a test belső energiája, entrópiája, és **hőmérséklete is** ugyanaz, akár így áll a külső mező a test mágnesezes momentumához képest, akár úgy. Ezért a negatív hőmérséklet téves gondolat.

Ha egy mágnesezhető test adott külső mezőben stabil egyensúlyban van, és megfordítjuk a mező irányát, az a test mennyiségeit (hőmérséklet stb.) nem befolyásolja, viszont nem-egyensúly, esetleg instabil egyensúly jön létre, ezért folyamat indul meg, amelynek végén (aszimptotikus stabilitás) a külső mezővel azonos irányú egyensúlyi mágnesezettség alakul ki.

## 58. Speciális folyamatok

### 58.1. Általános feltételek

Mint említettük, mágneseződés hatására az állandó részecskeszámú test állandó hőmérsékleten és nyomáson összehúzódik (magnetostrikció). Ez a jelenség, mint az elektromos esetben is, ellentmond az entropikusságnak. Továbbá a kanonikus termodinamikai erő entropikus test esetén itt sem származtatható a

test és környezet összentrópiájának deriváltjaként, ezért ésszerű az entropikus-ság feltételezését elkerülni.

Elfogadjuk az 55.7. összefüggéseit; a második azt eredményezi, hogy ha a hőmérsékletet használjuk változónak a belső energia helyett, akkor a mágneseztség változásából származó munka kiesik az első főtételből, azaz a dinamikai egyenlet első tagja állandó részecskeszám mellett a szokásos szimbolikus jelölésekkel

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \dot{T} = Q - \left( P + \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right) \dot{V}$$

alakú lesz.

Állandó  $N$  részecskeszámú test izochór, izobár és izoterm folyamatait a 53.2. stb. mintájára tárgyalhatjuk.

## 58.2. Rögzített térfogat

Legyen a test  $V$  térfogata állandó. A  $T$  és  $\mathbf{m}$  változókra redukált dinamikai egyenlet:

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \dot{T} = Q \quad \dot{\mathbf{m}} = \mathbf{r}.$$

Tegyük fel, hogy

$$Q = -\lambda_Q(T - T_a) + \rho_Q(\mathbb{B}_g - \mathbb{B}_h), \quad \mathbf{r} = -\lambda_{\mathbf{R}}(T - T_a) + \rho_r(\mathbb{B}_g - \mathbb{B}_h), \quad (*)$$

ahol a  $\lambda_Q$  stb. együtthatók állandók. A disszipációs tulajdonság azt adja ekkor, hogy

$$\lambda_Q > 0, \quad \rho_r > 0, \quad T\lambda_Q\rho_r \left( \frac{\rho_Q + \lambda_r}{2} \right)^2 > 0.$$

A dinamikai mennyiségek fenti alakja szerint  $(T_o, \mathbf{p}_o)$  pontosan akkor egyensúlya a redukált dinamikai egyenletnek, ha

$$T_o = T_a, \quad \mathbf{m}_o = \text{VM}_{in}(V, T_o, N, \mathbf{m}_o, \mathbb{B}_a)$$

Ha  $(V/N, T_a)$  a reguláris tartományban van, akkor a redukált dinamikai egyenlet jobb oldala differenciálható, és deriváltja az egyensúlyban

$$\begin{pmatrix} -\frac{\lambda_Q - \rho_Q b a}{c} & -\frac{\rho_Q b(1-d)}{c} \\ -\lambda_r - \rho_r b a & -\rho_r b(1-d) \end{pmatrix},$$

ahol

$$\begin{aligned} c &:= \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}(V, T_a, N, \mathbf{m}_o), & b &:= \frac{\partial \mathbb{B}_g}{\partial \mathbf{m}}(V, T_a, N, \mathbf{m}_o), \\ a &:= \frac{\partial \text{M}_{in}}{\partial T}(V, T_a, N, \mathbf{m}_o, \mathbb{B}_a), & d &:= V \frac{\partial \text{M}_{in}}{\partial \mathbf{m}}(V, T_a, N, \mathbf{m}_o, \mathbb{B}_a). \end{aligned}$$

Ez formailag ugyanaz, mint ami 53.2. pontban szerepel, ezért érvényben maradnak az ottani összefüggések az aszimptotikus stabilitásra illetve instabilitásra.

A stabilitás-instabilitás lényegében  $1 - d$  előjelen múlik. Diamágneses és paramágneses anyagokra  $d = 0$ , tehát az egyensúly aszimptotikusan stabil.

58.1. Ábra

**58.3. Hiszterézis**

Vizsgáljuk meg az előző pontban kapott stabilitási feltételt a Langevin–Weiss-féle indukált mágnesezettség esetén. Vezessük be a  $\Theta_o := \Theta(V, T_a, N)$  jelölést. Idézzük fel, hogy ha  $T_a \geq \Theta_o$ , akkor csak egy egyensúlyi mágnesezettség van; ha  $T_a < \Theta_o$ , akkor lehet egy, kettő vagy három.

Egyszerű számolás adja, hogy

$$d = L' \left( \frac{\pi(\mathbb{B}_a + \lambda \mathbf{m}_o / V)}{kT_a} \right) \frac{3\Theta_o}{T_a},$$

ezért  $1 - d$  előjele megegyezik

$$\frac{T_a}{3\Theta_o} - L' \left( \frac{\pi(\mathbb{B}_a + \lambda \mathbf{m}_o / V)}{kT_a} \right)$$

előjellel.

A 56.2. ábra mutatja adott  $\mathbb{B}_a$  mellett a lehetséges egyensúlyi mágnesezettségeket. Az 56.4. pontban mondottakat az előbbiekkal összevetve látjuk, hogy a folytonos vonalon levő egyensúlyok aszimptotikusan stabilak, a szaggatott vonalon levők instabilak, a köröcskék stabilitásáról az alkalmazott linearizációs módszer nem ad felvilágosítást.

Eredményünk a jól ismert hiszterézis jelenségét tükrözi  $T_a < \Theta_o$  esetén. Tegyük fel, hogy adott  $\mathbb{B}_a(1)$  mellett a test egyensúlyi  $\mathbb{M}(1)$  mágnesezettsége a 58.1. ábra felső folytonos vonala egy pontjának felel meg. Csökkentsük a külső mezőt  $\mathbb{B}_a(2)$ -re; ekkor  $\mathbb{M}(1)$  már nem egyensúlyi, ezért egy nemegyensúlyi folyamat indul meg a testben.  $\mathbb{B}_a(2)$ -höz három egyensúly tartozik; a középső instabil, tehát onnan “elfutnak” a folyamatok. Az  $\mathbb{M}(2)$  egyensúly vonzási tartománya a szaggatott görbe feletti rész.  $\mathbb{B}_a(2)$  mellett az  $\mathbb{M}(1)$ -ből induló folyamat  $\mathbb{M}(2)$ -höz tart, ahogy múlik az idő. A külső mező csökkentésével mindez

így megy a  $\mathbb{B}_a(-)$  értékig. Ha ez alá csökken a mező, akkor az elinduló folyamat az alsó folytonos vonal pontjának megfelelő (egyetlen) egyensúlyi állapotba juttatja a testet. Teljesen hasonló mondható arról, hogy az alsó vonal pontjainak megfelelő egyensúlyban növeljük a mágneses mezőt. Mindaddig az alsó vonalon levő egyensúly áll be, amíg a külső mező el nem éri a  $\mathbb{B}_a(+)$  értéket; ez után az egyensúly “felugrik” a felső szakaszra.

#### 58.4. Elmélet és tapasztalat

A Langevin–Weiss-féle test tulajdonságai jól tükrözik a tapasztalatot: bizonyos anyagú (például vasból készült) testek spontán (azaz külső mező hiányában is létező) mágnesezettséget és hiszterézist mutatnak, amely azonban elég magas hőmérsékleten megszűnik. Azokra a testekre, amelyeknél nem tapasztalunk ilyen jelenséget,  $\Theta < 0$ .

Azt a hőmérsékletet, amelyen a spontán mágnesezettség és a hiszterézis megszűnik, Curie-hőmérsékletnek szokás hívni.

A Curie-hőmérsékletnél megfelelően nagyobb hőmérsékleteken a testek paramágnesként viselkednek; ezt a Langevin–Weiss-test is tükrözi, amint erről az 56.4. formulái tanúskodnak. Természetesen a Langevin–Weiss-test csak kvalitatíven ad jó képet a valóságról (mint ahogy a van der Waals-anyag a valóságos gázokról-folyadékokról). A kísérletileg megállapított hiszterézis-görbék nem függőlegesen szaladnak le illetve fel, és a két ág “simulékonyabban” találkozik. Továbbá az itteni kép szerint a nulla külső mágneses mezőhöz tartozó nulla mágnesezettség instabil, azaz egy kis mágneses hatás is valamely nagy mágnesezettségbe futtatja a testet, ami nem egyezik a tapasztalattal.

A testek Curie-hőmérséklet alatti viselkedését három osztályba szokás sorolni: **ferromágneses**, **ferrimágneses** és **antiferromágneses**. E különféle viselkedésekről a Langevin–Weiss-test nem ad számot.

#### 58.5. Feladatok

1. Végezzük el az izobár és az izoterm folyamatok részletes tárgyalását állandó részecskeszám mellett.
2. Oldjuk meg értelemszerű változtatásokkal az 53.5. 1. feladatot.
3. Értelmezzük a kibővített mágnesezhető testeket, definiáljuk a dinamikai egyenletet, a disszipációs tulajdonságot, és tárgyaljuk a folyamatokat periodikus külső mágneses mezőben.

### 59. Szupravezetés

#### 59.1. Szupravezető testek

Egyes paramágneses testek alacsony hőmérsékleten érdekes változáson mennek keresztül: elektromos ellenállásuk hirtelen eltűnik, és a testben (egyensúlyban) megszűnik a mágneses mező, tehát az indukált mágnesezettség keltette mező a külső mágneses mező ellentettje.

Az elektromos ellenállás hiánya miatt ekkor a testben megindított áram veszteség nélkül folyik; ez a szupravezetés. Minthogy a test elektromos ellenállását a homogén testek elméletében nem tudjuk értelmezni (csak két test közötti ellenállást, lásd 46.5.), a szóban forgó jelenségnek – amelyre mindig a szupravezetés



névvel szokás hivatkozni – csak a mágneses viselkedését tárgyalhatjuk (az külön érdekes kérdés, amelynek megválaszolása persze nem a termodinamika feladata, hogy miért és hogyan kapcsolódik össze az elektromos ellenállás eltűnése és a mágneses mező “kiűzése” a testből).

A szupravezetés figyelembevételéhez módosítani kell az egyszerű mágnesezhető test definícióját úgy, hogy  $\mathbb{M}_{in}$  értelmezési tartományának nem az egész  $D \times \mathbb{R}^+ \times (\sqrt{\mu_0} Am^2) \times (Vs/m^2 \sqrt{\mu_0})$  halmazt, hanem csak egy részét engedjük meg. Ezt persze már eleve megtehetjük volna az 55.4. definícióban, semmi sem változott volna az eddigiekben, csak a formulákban mindig ügyelni kellett volna az értelmezési tartományra, és ezt a felesleges bonyodalmat kerültük el eddig.

**Definíció Szupravezető testnek** hívunk egy egyszerű mágnesezhető testet, ha létezik a  $D \times \mathbb{R}^+ \times (\sqrt{\mu_0} Am^2) \times (Vs/m^2 \sqrt{\mu_0})$ -nak  $PM$  és  $SC$  részhalmaza (a paramágneses illetve a szupravezetési tartomány), továbbá egy  $\kappa : D \rightarrow ]0, 1[$  folytonos függvény úgy, hogy  $\text{Dom} \mathbb{M}_{in} = SC \cup PM$ , és

$$\mathbb{M}_{in}(v, T, N, \mathbf{m}, \mathbb{B}_a) = \kappa(v, T) \mathbb{B}_a \quad (v, T, N, \mathbf{m}, \mathbb{B}_a) \in PM,$$

$$\mathbb{B}_g(v, T, N, \mathbb{M}_{in}(v, T, N, \mathbf{m}, \mathbb{B}_a)) = -\mathbb{B}_a \quad (v, T, N, \mathbf{m}, \mathbb{B}_a) \in SC.$$

Ez az általános definíció túl bonyolult összefüggésekre vezet, ezért a továbbiakban speciális szupravezető testekre szorítkozunk, amelyek azonban még jó képet nyújtanak a tárgyalandó jelenségről.

A következőkben olyan közönséges mágnesezhető testet tekintünk, amelyre

$$\delta = \text{const}, \quad \eta = \frac{\delta}{V}, \quad \pi = \frac{\delta}{V^2}, \quad \xi = 0,$$

és amelyre adott a  $D \times (Vs/m^2 \sqrt{\mu_0})$ -nak  $Sc$  és  $Pm$  részhalmaza úgy, hogy ha  $(v, T, \mathbb{B}_a)$  a  $Pm$  illetve az  $Sc$  eleme, akkor  $(v, T, -\mathbb{B}_a)$  is a  $Pm$  illetve az  $Sc$  eleme, és

$$PM = \{(v, T, N, \mathbf{m}, \mathbb{B}_a) \mid (v, T, \mathbb{B}_a) \in Pm\},$$

$$SC = \{(v, T, N, \mathbf{m}, \mathbb{B}_a) \mid (v, T, \mathbb{B}_a) \in Sc\},$$

továbbá

$$\kappa = \text{const}.$$

Ekkor

$$\mathbb{M}_{in}(v, T, N, \mathbf{m}, \mathbb{B}_a) = \begin{cases} \kappa \mathbb{B}_a & \text{ha } (v, T, \mathbb{B}_a) \in Pm, \\ -\frac{\mathbb{B}_a}{\delta} & \text{ha } (v, T, \mathbb{B}_a) \in Sc. \end{cases}$$

$\mathbb{M}_{in}$ -nek folytonosnak kell lennie, ezért ha  $\mathbb{B}_a \neq 0$ , akkor  $\{(v, T) \in D \mid (v, T, \mathbb{B}_a) \in Pm\}$  és  $\{(v, T) \in D \mid (v, T, \mathbb{B}_a) \in Sc\}$  diszjunkt halmazok.

Feltételeink alapján

$$\boldsymbol{\mu}(v, T, N, \mathbf{m}) = \boldsymbol{\mu}_o(v, T), \quad \mathcal{P}(v, T, N, \mathbb{M}/V) = \mathcal{P}_o(v, T) + \frac{\delta \mathbb{M}^2}{2} =: \mathcal{P}_r(v, T, \mathbb{M}).$$

Szorítkozunk a test anyagának egy fázisára, és legyen  $\mathbf{v}_o$  a fajlagos térfogat a hőmérséklet és a nyomás függvényeként adva ebben a fázisban. Ha  $(T, P - \delta \mathbb{M}^2)$  is a fázishoz tartozó értékek, akkor a

$$\mathcal{P}_r(v, T, \mathbb{M}) = P \quad \text{azaz} \quad \mathcal{P}_o(v, T) + \frac{\delta \mathbb{M}^2}{2} = P$$

egyenletből a fajlagos térfogat kifejezhető a hőmérséklet, a nyomás és a mágnesezettség függvényében:

$$\mathbf{v}_r(T, P, \mathbb{M}) = \mathbf{v}_o(T, P - \delta \mathbb{M}^2/2).$$

## 59.2. A paramágneses és a szupravezető tartomány összekapcsolódása

$Pm$  és  $Sc$  között olyan kapcsolat létezik (pontosabban létezhethet, és mi azt vizsgáljuk, amikor létezik), amely az elsődrendű fáziskapcsolatra emlékeztet; kerüljük azonban a fázis szót, mert mágnesezhető testre nem definiáltunk fázist és nem is fogunk,  $Pm$ -et és  $Sc$ -t nem hívjuk fázisnak.

Azt mondjuk, hogy  $(v_m, T, \mathbb{B}_a) \in Pm$  és  $(v_c, T, \mathbb{B}_a) \in Sc$  **összekapcsolódik**, ha

$$\mathcal{P}_r(v_m, T, \kappa \mathbb{B}_a) = \mathcal{P}_r(v_c, T, -\mathbb{B}_a/\delta), \quad \mathbf{\mu}_o(v_m, T) = \mathbf{\mu}_o(v_c, T).$$

Legyen  $F_m$  azon  $Pm$ -beli elemek összessége, amelyek összekapcsolódnak valamely  $Sc$ -beli elemmel, és legyen  $F_c$  hasonló értelmű  $Sc$ -ben. Feltesszük, hogy  $F_m$  és  $F_c$  nem üres.

$\mathcal{P}_r$  definíciójából könnyen láthatjuk, hogy ha  $(v_{c1}, T, \mathbb{B}_a)$  és  $(v_{c2}, T, \mathbb{B}_a)$  ugyanazzal az  $F_m$ -beli elemmel kapcsolódik össze, akkor  $(v_{c1}, T)$  és  $(v_{c2}, T)$  nem lehet a test anyagának ugyanabban a fázisában. Szorítkozzunk a test anyagának egy fázisára; ekkor az összekapcsolódás bijekciót létesít  $F_m$  és  $F_c$  között.

Vezessük be a

$$\Pi := \{(T, \mathcal{P}_r(v, T, \kappa \mathbb{B}_a), \mathbb{B}_a) \mid (v, T, \mathbb{B}_a) \in Pm\},$$

$$\Sigma := \{(T, \mathcal{P}_r(v, T, -\mathbb{B}_a/\delta), \mathbb{B}_a) \mid (v, T, \mathbb{B}_a) \in Sc\},$$

$$\begin{aligned} \Phi &:= \{(T, \mathcal{P}_r(v, T, \kappa \mathbb{B}_a), \mathbb{B}_a) \mid (v, T, \mathbb{B}_a) \in F_p\} = \\ &= \{(T, \mathcal{P}_r(v, T, \kappa \mathbb{B}_a), \mathbb{B}_a) \mid (v, T, \mathbb{B}_a) \in F_s\} \end{aligned}$$

jelöléseket.  $\Pi$  és  $\Sigma$  tehát adott  $\mathbb{B}_a$  esetén megadja a paramágneses illetve a szupravezető tartományban lehetséges hőmérséklet- és nyomásértékeket,  $\Phi$  pedig az összekapcsolódó pontok hőmérséklet- és nyomásértékeit. Mínt hogy az összekapcsolódás bijekció  $F_m$  és  $F_c$  között, az előző pont végén mondottak szerint  $\Phi$  azokból a  $(T, P, \mathbb{B}_a) \in \Pi \cap \Sigma$  elemekből áll, amelyekre

$$\begin{aligned} 0 &= \mathbf{\mu}_o(v_r(T, P, \kappa \mathbb{B}_a), T) - \mathbf{\mu}_o(v_r(T, P, -\mathbb{B}_a/\delta), T) = \\ &= \mu_o(T, P, -\delta \kappa^2 \mathbb{B}_a^2/2) - \mu_o(T, P, -\mathbb{B}_a^2/2\delta), \end{aligned}$$

ahol  $\mu_o$  a test anyagának kémiai potenciálja az adott fázisban a hőmérséklet és a nyomás függvényeként.

Mínt hogy itt minden szóban forgó függvény folytonosan differenciálható,  $\Phi$  két dimenziós részsokaság, amelyet jó esetben megadhatunk egy  $(T, P) \mapsto \mathbb{B}_a(T, P)$  függvény grafikonjaként (lásd az 59.4. feladatot).

Az eddig ismert szupravezető testekre vonatkozó kísérleti adatok szerint ez a függvény

$$\mathbb{B}_a(T, P) = \mathbb{B}_m \left( 1 + a(P) \frac{T}{T_m} + b(P) \left( \frac{T}{T_m} \right)^2 \right)$$

alakú, ahol  $\mathbb{B}_m$  és  $T_m$  adott értékek,  $a$  és  $b$  adott függvények.

### 59.3. Átmenet a paramágneses és a szupravezető tartomány között

A tapasztalat szerint a tárgyalt típusú testek adott nyomáson elég alacsony hőmérsékleten és nem túl erős mágneses mezőben szupravezető tulajdonságot mutatnak, magasabb hőmérsékleten és nagyobb mágneses mezők esetén pedig paramágneses tulajdonságot. A választófelületet a kétféle viselkedés közt  $\Phi$  adja meg. Az átmenet a kétféle viselkedés közt az elsőrendű fázisátalakuláshoz hasonlít: az átmenetben két test van jelen, az egyik paramágneses állapotban, a másik szupravezető állapotban. Az átmenetet a részecskék átvándorlása jelenti; ezt (nagyjából) a kémiai potenciálok különbsége szabja meg:

$$\dot{N}_m = -\vartheta(\mu_m - \mu_c),$$

ahol a jobb áttekinthetőség kedvéért bevezettük a

$$\mu_m(T, P, \mathbb{B}_a) := \mu_o(T, P - \delta\kappa^2\mathbb{B}_a^2/2), \quad \mu_c(T, P, \mathbb{B}_a) := \mu_o(T, P - \mathbb{B}_a^2/2\delta)$$

jelölést. Ha  $\mu_m(T, P, \mathbb{B}_a) < \mu_c(T, P, \mathbb{B}_a)$ , akkor a részecskék a paramágneses állapotú testből mennek a szupravezető állapotúba, ellenkező egyenlőtlenség esetén fordítva.

Adott nyomáson elég alacsony hőmérsékleten és nem túl erős külső mező esetén – ha  $\mathbb{B}_a < \mathbb{B}_m(1+a(P)T/T_m+b(P)(T/T_m)^2)$  – a  $\mu_m(T, P, \mathbb{B}_a) < \mu_c(T, P, \mathbb{B}_a)$  egyenlőtlenség áll fenn, tehát addig tart az átalakulás, amíg szupravezető állapotú test marad csak.

### 59.4. Feladat

Mutassuk meg, hogy a  $0 = \mu_o(T, P - \delta\kappa^2\mathbb{B}_a^2/2) - \mu_o(T, P - \mathbb{B}_a^2/2\delta)$  egyenlőséggel impliciten adott  $(T, P) \mapsto \mathbb{B}_a(T, P)$  függvénynek a a hőmérséklet szerinti parciális deriváltjára – feltéve, hogy a test anyaga entropikus, ezért a Gibbs–Duhem-relációk érvényesek –

$$\frac{-s_o(T, P - \delta\kappa^2\mathbb{B}_a^2/2) + s_o(T, P - \mathbb{B}_a^2/2\delta)}{-(\delta\kappa^2\mathbb{B}_a)v_o(T, P - \delta\kappa^2\mathbb{B}_a^2/2) + (\mathbb{B}_a/\delta)v_o(T, P - \mathbb{B}_a^2/2\delta)}$$

adódik. Értelemszerű szimbolikus jelölésekkel – az  $m$  indexszel utalva a paramágneses tartományra,  $c$  indexszel a szupravezetőre – ez átírható

$$\delta \frac{T s_m - T s_c}{(\delta^2\kappa^2 v_m - v_c)\mathbb{B}_a}$$

alakba. Hasonlítsuk össze ezt a kifejezést a Clausius–Clapeyron-egyenlet jobb oldalával.

## 60. A hőszugárzás

### 60.1. Az elektromágneses sugárzás hőhatása

Mindennapos tapasztalat, hogy egy fényrel megvilágított test felmelegszik; maga az élet is ezen alapszik: a Nap fénye melegíti a Földet. Az is mindennapos jelenség, hogy egy felizzított test világít. Ezekben az egyszerű tényekben túl ma

már ismeretes, hogy mindez igaz nem látható elektromágneses hullámokra és alacsonyabb hőmérsékletre is: a testek szüntelenül elektromágneses sugárzást nyelnek el és bocsátanak ki, miközben melegsznek, hűlnek.

Az elektromágneses mező és az anyagi testek kölcsönhatásának a leírása még megoldatlan feladat: nincsenek meg rá a megfelelő egyenleteink. Csak egy speciális esetben, igen szűk keretek között tudunk mondani valamit, ami azért rávilágít az elektromágneses sugárzás hőhatásának természetére. Az idevágó kutatások és eredmények indították útjára a kvantumelméletet.

## 60.2. Üregbe zárt állóhullámok

Hasonlóképpen, mint ahogy a polarizációt és mágnesezést csak homogén külső mezőben tudtuk vizsgálni, az elektromágneses sugárzás hőhatásáról csak "homogén külső test" esetén tudunk mondani valamit.

Vegyünk egy testet, amelynek a belsejében zárt üreg van. A test elektromágneses sugárzást bocsát ki az üreg felé, és el is nyel az üreg felől érkező sugárzásból. Vizsgáljuk az egyensúlyi állapotot, amikor az elnyelés és a kibocsátás kompenzálja egymást: az üregben az elektromágneses mező állóhullámokból tevődik össze. Minthogy az elnyelt és kibocsátott sugárzás ugyanakkora, úgy tekinthetjük, mintha semmi sem nyelődne el, vagyis az üreg fala tökéletesen visszaverő volna. Legyen az üreg kocka alakú, amelynek élhossza  $L$ . Válasszunk olyan koordinátarendszert, amelynek kezdőpontja a kocka egy csúcsa, a kocka élei pedig rajta vannak a tengelyeken. Az üregbe zárt sugárzást a forrásmentes Maxwell-egyenletek megoldásai írják le azzal a határfeltétellel, hogy az elektromos mezőnek az érintőirányú komponense nulla. Azt kapjuk, hogy minden  $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3) \in \mathbb{N}^3 \subset \mathbb{R}^3$  esetén a

$$\nu_{\mathbf{n}} := \frac{c}{2L} |\mathbf{n}|$$

frekvenciával megvalósulhat az  $\mathbf{n}$ -re merőleges állóhullám oly módon, hogy az  $\mathbb{E}_{\mathbf{n}}$  elektromos mező derékszögű komponensei

$$\mathbb{E}_{\mathbf{n}1}(t, x) = a_{\mathbf{n}1} \sin 2\pi\nu_{\mathbf{n}}t \cos\left(\frac{\pi n_1 x_1}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi n_2 x_2}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi n_3 x_3}{L}\right),$$

$$\mathbb{E}_{\mathbf{n}2}(t, x) = a_{\mathbf{n}2} \sin 2\pi\nu_{\mathbf{n}}t \sin\left(\frac{\pi n_1 x_1}{L}\right) \cos\left(\frac{\pi n_2 x_2}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi n_3 x_3}{L}\right),$$

$$\mathbb{E}_{\mathbf{n}3}(t, x) = a_{\mathbf{n}3} \sin 2\pi\nu_{\mathbf{n}}t \sin\left(\frac{\pi n_1 x_1}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi n_2 x_2}{L}\right) \cos\left(\frac{\pi n_3 x_3}{L}\right),$$

ahol  $t$  az időt,  $(x_1, x_2, x_3)$  a kocka pontjait reprezentálja, és mint mondtuk,  $a_{\mathbf{n}}$  merőleges  $\mathbf{n}$ -re, azaz  $\sum_{i=1}^3 a_{\mathbf{n}i} n_i = 0$ . A mágneses mezőt a Maxwell-egyenletekből (minthogy az üregben nincs sem töltés, sem áram) az elektromos mező egyértelműen meghatározza:

$$\begin{aligned} \mathbb{B}_{\mathbf{n}1}(t, x) &= \\ &= \frac{1}{2\nu_{\mathbf{n}}L} (n_3 a_{\mathbf{n}2} - n_2 a_{\mathbf{n}3}) \cos 2\pi\nu_{\mathbf{n}}t \sin\left(\frac{\pi n_1 x_1}{L}\right) \cos\left(\frac{\pi n_2 x_2}{L}\right) \cos\left(\frac{\pi n_3 x_3}{L}\right), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mathbb{B}_{\mathbf{n}2}(t, x) &= \\ &= \frac{1}{2\nu_{\mathbf{n}}L} (n_1 a_{\mathbf{n}3} - n_3 a_{\mathbf{n}1}) \cos 2\pi\nu_{\mathbf{n}}t \cos\left(\frac{\pi n_1 x_1}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi n_2 x_2}{L}\right) \cos\left(\frac{\pi n_3 x_3}{L}\right),\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mathbb{B}_{\mathbf{n}3}(t, x) &= \\ &= \frac{1}{2\nu_{\mathbf{n}}L} (n_2 a_{\mathbf{n}1} - n_1 a_{\mathbf{n}2}) \cos 2\pi\nu_{\mathbf{n}}t \cos\left(\frac{\pi n_1 x_1}{L}\right) \cos\left(\frac{\pi n_2 x_2}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi n_3 x_3}{L}\right).\end{aligned}$$

Ha adott  $\mathbf{n}$  esetén választunk egymásra (és természetesen  $\mathbf{n}$ -re) merőleges két megoldást, akkor mindezek a a megoldások függetlenek, és a Maxwell-egyenleteknek minden az adott határfeltételt kielégítő megoldása ilyenek szuperpozíciója, azaz a fenti állóhullámokból álló sor alakjában állítható elő úgy, hogy  $\mathbf{n}$  esetén a két merőleges lehetőségre, majd  $\mathbf{n}$ -re összegzünk.

Jegyezzük meg azt a fontos tényt, hogy az állóhullámok amplitudójára – egyelőre – semmiféle kikötés nincs, viszont a frekvenciájuk nem lehet akármilyen: a frekvenciák csak diszkrét értéket vehetnek fel.

### 60.3. A frekvencia-eloszlás

Több különböző hullám frekvenciája lehet azonos. Adott  $\nu$  frekvenciához kétszer annyi hullám tartozik, mint ahány olyan  $\mathbf{n} \in \mathbb{N}^3$  van, amelyre  $\nu = \nu_{\mathbf{n}}$  teljesül. Például  $c/2L$  frekvenciájú hullámból hatféle van. Minél nagyobb a frekvencia, annál nagyobb a hullámok száma. Jelölje  $N(\nu)$  azoknak hullámoknak a számát, amelyek frekvenciája kisebb vagy egyenlő mint  $\nu$ . Egyszerű látni, hogy  $N(\nu)$  azon legnagyobb test térfogatának a kétszerese, amely egymás mellé tett egységnyi oldalú kockákból áll és benne van a  $2L\nu/c$  sugarú nyolcadgömbben. Ha  $\nu$  elég nagy, ezt jól közelíthetjük a gömbnek a térfogatával,

$$N(\nu) = \frac{8\pi L^3 \nu^3}{3c^3}.$$

Vegyük most úgy, hogy a frekvencia folytonos változó, azaz tekintsük úgy, hogy bármely frekvencia előfordulhat, és a fenti képlet igaz bármely  $\nu$ -re, tehát a  $[\nu_1, \nu_2]$  frekvenciaintervallumban a hullámok száma  $N(\nu_2) - N(\nu_1)$ , azaz

$$\rho(\nu) := \frac{dN(\nu)}{d\nu} = \frac{8\pi L^3 \nu^2}{c^3}$$

a hullámeloszlás sűrűsége, ami azt jelenti, hogy bármely  $I$  frekvenciaintervallumban (általánosabban: Borel-halmazban) levő hullámok száma

$$\int_I \rho(\nu) d\nu.$$

### 60.4. A Planck-féle eloszlás

A tárgyalt állóhullámok olyan függvények, amelyek függenek a helytől is, időtől is. Tehát az üregben az elektromágneses mező szigorú értelemben nem

homogén és nem is állandó az időben; mégis ezeket a megoldásokat egyensúlyi és homogén mennyiségeknek tekintjük a következő indokok alapján. Amikor termodinamikában a testek homogén (térben állandó) és egyensúlyi (időben állandó) állapotáról beszélünk, akkor azt értjük ezen, hogy a nevezett tulajdonságok bizonyos **makroszkópikus** átlagban teljesülnek, hiszen a hőmozgás folytán a molekulák folyamatosan változtatják a helyüket, tehát a sűrűség és ezzel együtt minden mennyiség **mikroszkópiusan** nem állandó sem térben sem időben. Az állóhullámok térbeli függése olyan szabályos, mint mondjuk egy kristályrácsban a molekulák elhelyezkedése. Az állóhullámokra vonatkozó makroszkópikus átlagot az energiasűrűsége keresztül fogjuk meg.

Az elektromágneses mező energiasűrűsége az elektrodinamika szerint  $\frac{1}{2}(|\mathbb{E}|^2 + |\mathbb{B}|^2)$ . Most

$$\mathbb{E} = \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{N}^3} (\mathbb{E}_{\mathbf{n}}^1 + \mathbb{E}_{\mathbf{n}}^2), \quad |\mathbb{E}|^2 = \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{N}^3} \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} (\mathbb{E}_{\mathbf{n}}^1 \cdot \mathbb{E}_{\mathbf{m}}^1 + \mathbb{E}_{\mathbf{n}}^2 \cdot \mathbb{E}_{\mathbf{m}}^2),$$

ahol a felső index az egymásra (és  $\mathbf{n}$ -re) merőleges két állóhullámra utal. Ugyanilyen összefüggés igaz  $|\mathbb{B}|^2$ -re is. Az átlagos energiasűrűség

$$w := \frac{1}{L^3} \int_{[0,L]^3} \frac{1}{2} (|\mathbb{E}|^2 + |\mathbb{B}|^2);$$

a fenti kifejezésekből és az állóhullámok elektromos illetve mágneses mezőjének a konkrét alakjából könnyen kapjuk, hogy

$$w = \frac{1}{L^3} \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{N}^3} \int_{[0,L]^3} (|\mathbb{E}_{\mathbf{n}}^1|^2 + |\mathbb{E}_{\mathbf{n}}^2|^2 + |\mathbb{B}_{\mathbf{n}}^1|^2 + |\mathbb{B}_{\mathbf{n}}^2|^2) = \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{N}^3} (|a_{\mathbf{n}}^1|^2 + |a_{\mathbf{n}}^2|^2),$$

vagyis az átlagos energiasűrűség az egyes hullámok átlagos energiasűrűségének az összege és független az időtől.

A tapasztalatok azt mutatják, hogy egy test hőmérsékleti sugárzásában összefüggés van a test hőmérséklete, egy frekvencián kisugárzott hullám intenzitása és a frekvencia között. Ez a mi modellünkben azt jelenti, hogy az állóhullámok amplitúdója nem lehet akármilyen: az amplitúdó összefüggésben van a frekvenciával és a hőmérséklettel. Ugyanis az elektromágneses sugárzás intenzitása az energiaáramlás sűrűsége, ami viszont az energiasűrűsége  $c$ -szerese, ahol  $c$  a fénysebesség; az energiasűrűség pedig, mint láttuk, az állóhullámok amplitúdójának a négyzete.

A kísérleti adatok és addigi elméleti eredmények (jobban mondva eredménytelenségek) alapján állította fel Planck a kvantumhipotézisét, miszerint az állóhullámok energiája csak egy meghatározott adag (kvantum) egész számú többszöröse lehet, pontosabban a  $\nu$  frekvenciájú állóhullám energiájának a lehetséges értékei

$$w_n(\nu) = nh\nu \quad (n \in \mathbb{N}),$$

ahol

$$h := 6,6256 \dots 10^{-34} Js$$

a Planck-állandó.

A statisztikus fizika szerint  $T$  hőmérsékleten az  $nh\nu$  energiaérték előfordulásának a valószínűsége (gyakorisága)

$$\frac{1}{Z(h\nu/kT)} e^{-nh\nu/kT},$$

ahol  $Z(h\nu/kT)$ -t az határozza meg, hogy a valószínűségek összege 1. Az összeg 1-től induló mértani sor, ezért könnyen kapjuk, hogy

$$Z(x) = \frac{1}{e^x - 1} \quad (x = h\nu/kT).$$

Így tehát a  $\nu$  frekvenciájú állóhullám átlagos energiája

$$w(\nu) := \frac{1}{Z(h\nu/kT)} \sum_{n \in \mathbb{N}} nh\nu e^{-nh\nu/kT} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}.$$

Az összeg eredményét úgy kaphatjuk meg, hogy felismerjük, ha  $h\nu$ -t kiemelünk, akkor az összeg éppen az  $x \mapsto Z(x)$  függvény deriváltja az  $x = h\nu/kT$  helyen (a sor egy hatványsornak és az exponenciális függvénynek a kompozíciója, ezért lokálisan egyenletesen konvergens, így a differenciálás kiemelhető az összegzés elé).

Figyelem: korábban az átlagos szó a térbeli átlagra vonatkozott, itt az átlagos szó a frekvencián lehetséges energiaértékek átlagára vonatkozik. Az azonos frekvenciájú egyes hullámok energiája más és más lehet; az átlag azt az energiát jelenti, amellyel ha minden hullám rendelkezne, az adott frekvenciájú hullámok összenergiája a valódi összenergiát adná.

Ha tehát a  $\nu$  frekvenciájú hullámok számát megszorozzuk az átlagos energiájukkal és osztjuk a térfogattal (ami  $L^3$ ), akkor megkapjuk a  $\nu$  frekvenciájú sugárzás  $u_\nu$  átlagos energiasűrűségét; az előző pont és mostani eredményünk alapján ezt az

$$u_\nu(T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

**Planck-féle eloszlás** adja meg, ami tehát pontosan azt jelenti, hogy az  $I$  frekvenciaintervallumban levő hullámok térben átlagos energiasűrűsége

$$\int_I u_\nu(T) d\nu.$$

Az üreg átlagos energiasűrűsége

$$u(T) := \int_{-\infty}^{\infty} u_\nu(T) d\nu = \frac{8\pi^5 k^4}{15c^3 h^3} T^4.$$

Ezt az összefüggést **Stefan–Boltzmann-törvénynek** szokás nevezni, ugyanis a Planck-eloszlás ismerete nélkül egyéb megfontolásokból már korábban megállapították, hogy  $u(T) = \sigma T^4$ , ahol  $\sigma$  valamely állandó.

### 60.5. A fekete test sugárzása

Eddigi eredményeink teljesen általánosak voltak, függetlenül attól, milyen az üreg falának elnyelő- és kibocsátóképessége. Ezt érdemes hangsúlyozni, mert sok könyvben a fenti formulákat is a fekete testre vonatkoztatják. A fekete test olyan test, amely minden ráeső elektromágneses sugárzást teljes egészében elnyel.

Jelölje  $e_\nu(T)$  a test sugárzókéességét a  $\nu$  frekvencián; ez a  $T$  hőmérsékleten a felületegységen időegység alatt a  $\nu$  frekvencián kisugárzott elektromágneses energiát jelenti. Ha a testet ért sugárzás energiasűrűsége  $u_\nu$ , akkor  $cu_\nu$  a sugárzás intenzitása, ezzel arányos a test elnyelése; az  $a_\nu \in [0, 1]$  arányossági tényezőt nevezzük a test elnyelőkéességének. Egyensúlyban az elnyelés és a kisugárzás egyenlő:

$$e_\nu(T) = a_\nu cu_\nu(T).$$

Viszont az előzőekben láttuk, hogy az üregben a test sugárzó- és elnyelőkéességétől független az egyensúlyi energiasűrűség; ez azt jelenti, hogy amelyik test bőven nyeli a sugárzást, az bőven bocsátja is ki, pontosan: a testek sugárzókéességének és elnyelőkéességének a hányadosa független a testtől (tehát az anyagi minőségtől is); ezt szokás Kirchoff törvényének nevezni. A fekete testre  $a_\nu = 1$  minden  $\nu$ -re, a kibocsátott sugárzás intenzitása tehát megegyezik az üregben levő sugárzás intenzitásával.

Vágjunk egy kis nyílást a testbe az üregig. Ezen a kis nyíláson keresztül kijön a sugárzás, anélkül, hogy lényegesen megbontaná az egyensúlyt. A kijövő sugárzás intenzitása az előbb mondottak szerint a fekete test sugárzásának felel meg. A lyuk valóban fekete testnek tekinthető: a ráeső sugarak behatolnak az üregbe, annak a falán visszaverődnek, elnyelődnek, és csak elenyésző részük jut ki újra a nyíláson.

### 60.6. Az elektromágneses sugárzás szerepe a hőátadásban

Az előbbi eredményeinket durván úgy tudjuk összefoglalni, hogy minden test a hőmérsékletének negyedik hatványával arányos intenzitással elektromágneses hullámokat bocsát ki; az arányossági tényező abszolút fekete testre  $\sigma := 8\pi^5 k^4 / 15c^3 h^3$ , általában ennél kisebb. Két kölcsönható test tehát az egyszerű hővezetésen – ami a molekulák lökdösődéséből adódik – túl az elektromágneses sugárzással is ad át hőt egymásnak: ha a testek hőmérséklete  $T$  illetve  $T_\bullet$ , akkor a egyik test  $a\sigma T^4$  hőt sugároz ki, a másik  $a_\bullet\sigma T_\bullet^4$  hőt. A egyik test a másik sugárzásából  $a a_\bullet\sigma T_\bullet^4$  mennyiséget nyel el (a többit visszaveri), a másik  $a_\bullet a\sigma T^4$  mennyiséget. Ez azt jelenti, hogy az egyik testről a másikra a sugárzási hőátadás  $-a a_\bullet\sigma(T^4 - T_\bullet^4)$ . Mivel  $T^4 - T_\bullet^4 = (T - T_\bullet)(T^3 + T^2 T_\bullet + T T_\bullet^2 + T_\bullet^3)$ , a hősugárzás miatti hőátadás belefoglalható a szokásos hőátadási képletekbe, azaz a szokásos formuláink tartalmazzák a sugárzásból eredő hőátadást is.

Testek kölcsönhatásánál az elektromágneses sugárzást az eddig szokásos formában vehetjük figyelembe.

Egy test és a benne levő üregbe zárt elektromágneses sugárzás kölcsönhatásánál – lévén az üreg “üres”, azaz kémiai anyagot nem tartalmaz, tehát nem test a szokásos értelemben – természetesen másként kell eljárunk. Megmutatjuk, hogyan írhatjuk le a test és az üreg bizonyos speciális folyamatait.

Legyen a test a környezettől teljesen elszigetelve:  $N$  részecskeszáma,  $V$  térfogata állandó, kifelé hőt nem ad át. A test  $E$  energiájának és az üreg  $E_r$



energiájának az összege állandó:

$$E + E_r = E_m = \text{const.}$$

A test által az üregbe sugárzott energia  $a\sigma T^4$ , és a test által elnyelt energia  $aE_r$ . Tehát a dinamikai egyenlet

$$\dot{E} = -a(\sigma T^4 - E_r) = -a(\sigma T^4 + E - E_m).$$

Használjuk  $T$ -t állapotjellemzésre; ekkor

$$\frac{\partial \mathcal{E}(V, T, N)}{\partial T} \dot{T} = -a(\sigma T^4 + \mathcal{E}(V, T, N) - E_m).$$

Egyensúlyban

$$\sigma T_o^4 = E_m - \mathcal{E}(V, T_o, N).$$

A  $c := \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}(V, T_o, N)$  jelöléssel az egyenlet linearizáltja

$$(T - T_o)' = -a \left( \frac{4\sigma T_o^3}{c} + 1 \right) (T - T_o),$$

amelynek a nulla aszimptotikusan stabil egyensúlya, így az eredeti egyenletnek is a  $T_o$  egyensúlya aszimptotikusan stabil. Az üregben beáll az egyensúlyi sugárzás.

## 60.7. Feladatok

1. Igazoljuk a Planck-féle formulából, hogy a  $T$  hőmérsékletre tartozó legintenzívebben sugárzott  $\nu_m(T)$  frekvenciát a

$$3 \left( e^{h\nu/kT} - 1 \right) = \frac{h\nu}{kT}$$

egyenlet megoldása adja; ez azt jelenti, hogy  $\nu_m(T)/T$  állandó (Wien-féle eltolódás): nagyobb hőmérsékleten a maximumhoz tartozó frekvencia nagyobb.

2. Mutassuk meg, hogy  $\frac{h\nu}{kT} \ll 1$  esetén a Planck-formula közelíthető a

$$\frac{8\pi}{c^3} kT \nu^2$$

Rayleigh–Jeans-formulával,  $\frac{h\nu}{kT} \gg 1$  esetén pedig a

$$\frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 e^{h\nu/kT}$$

Wien-féle formulával.

3. Vezessük le a Stefan–Boltzmann-törvényt a szokásos módon a következő feltevések alapján:

a) az  $u$  energiasűrűségű elektromágneses sugárzás nyomása az üreg falára  $P = u/3$ ,

b) az energiasűrűség csak a hőmérséklettől függ,

c) az elektromágneses sugárzással telt üreg entropikus, tehát fennáll a

$$\frac{\partial E}{\partial V} + P = T \frac{\partial P}{\partial T},$$

szükséges feltétel, ahol  $E = uV$ .

Kérdéses azonban ennek a levezetésnek a jogossága, hiszen nincs értelmezve a sugárzás hőmérséklete; a szóban forgó hőmérséklet az üreget körülvevő testé.



# 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,

$\mu$  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–Guhem-reláció (ekvivalens az entropikuság feltételével):

$$d\mu = vdP - sdT.$$

### 2. Függvények jelölése

|                        | $(v, T)$<br>változóiban | $(e, v)$<br>változóiban | $(T, P)$<br>változóiban |
|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| fajlagos belső energia | $e$                     | $e$                     | $e$                     |
| fajlagos térfogat      | $v$                     | $v$                     | $v$                     |
| hőmérséklet            | $T$                     | $T$                     | $T$                     |
| nyomás                 | $P$                     | $P$                     | $P$                     |
| kémiai potenciál       | $\mu$                   | $\mu$                   | $\mu$                   |
| 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:

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

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

4. Összefüggések (egy fázisra vonatkozóan) a  $(v, T)$ -változóban illetve a  $(T, P)$ -változóban megadott függvények parciális deriváltjai között:

$$\begin{aligned}\frac{\partial v}{\partial P} &= \frac{1}{\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v}} \bullet, & \frac{\partial v}{\partial T} &= -\frac{\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}}{\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v}} \bullet, \\ \frac{\partial e}{\partial P} &= \frac{\frac{\partial \epsilon}{\partial v}}{\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v}} \bullet, & \frac{\partial e}{\partial T} &= \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial T} - \frac{\partial \epsilon}{\partial v} \frac{\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}}{\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v}} \right) \bullet,\end{aligned}$$

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

5. A belső stabilitási feltételek

– a  $(v, T)$ -változóban:

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial T} > 0, \quad \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v} < 0;$$

– az  $(e, v)$ -változóban:

$$\frac{\partial \mathbf{T}}{\partial e} > 0, \quad \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial v} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial e} - \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial e} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial v} = \det \mathbf{D}(\mathbf{T}, \mathbf{P}) < 0.$$

6. Az entropikuság feltétele

– a  $(v, T)$ -változóban:

$$T \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial T} = \frac{\partial \epsilon}{\partial T}, \quad T \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial v} = \frac{\partial \epsilon}{\partial v} + \mathcal{P};$$

– az  $(e, v)$ -változóban:

$$\frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial e} = \frac{1}{\mathbf{T}}, \quad \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial v} = \frac{\mathbf{P}}{\mathbf{T}}.$$

Az entropikusággal egyenértékű Gibbs–Duhem-reláció  
– a  $(v, T)$ -változóban:

$$\frac{\partial \mu}{\partial v} = v \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v}, \quad \frac{\partial \mu}{\partial T} = -s + v \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T};$$

– 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:

$$T \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} = \frac{\partial \epsilon}{\partial v} + \mathcal{P};$$

– az  $(e, v)$ -változóban:

$$\frac{\partial \mathbf{T}}{\partial v} = \mathbf{P} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial e} - \mathbf{T} \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial e}.$$

8. Entropikus anyagra a fajlagos entrópia második deriváltja az  $(e, v)$ -változóban

$$D^2 \mathbf{s} = -\frac{1}{\mathbf{T}^2} \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial e} & \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial v} \\ \mathbf{P} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial e} - \mathbf{T} \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial e} & \mathbf{P} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial v} - \mathbf{T} \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial v} \end{pmatrix}.$$

Ebből

$$\det D^2 \mathbf{s} = -\frac{1}{\mathbf{T}^3} \det D(\mathbf{T}, \mathbf{P}) > 0.$$

9. A hőtágulási tulajdonság:

$$\left( \frac{\partial \epsilon}{\partial v} + \mathcal{P} \right) \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} \geq 0.$$

10. A fajhók:

$$c_v = \frac{\partial \epsilon}{\partial T}, \quad c_p = c_v + \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial v} + \mathcal{P} \right) \frac{\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}}{-\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v}} = c_v + T \frac{\left( \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} \right)^2}{-\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v}};$$

a harmadik egyenlőség entropikus testre érvényes.

11. Nevezetes összefüggések bizonyos parciális deriváltakra entropikus anyag esetén:

– a  $(v, T)$ -változóban:

$$\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial v} = -\mathcal{P}, \quad \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial T} = -s,$$

$$\epsilon = \mathfrak{f} - T \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial T};$$

– a  $(T, P)$ -változóban (egy fázisban):

$$\frac{\partial \mathbf{h}(T, P)}{\partial T} = c_p(T, P),$$

$$\mathbf{h} = \mu - \frac{\partial \mu}{\partial T}.$$

## 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:

$$\begin{array}{ll}
 \mathcal{E} \text{ belső energia,} & \mathcal{E}(V, T, N) = N\epsilon(V/N, T) \\
 \mathcal{P} \text{ nyomás,} & \mathcal{P}(V, T, N) = \mathcal{P}(V/N, T) (!) \\
 \boldsymbol{\mu} \text{ kémiai potenciál,} & \boldsymbol{\mu}(V, T, N) = \boldsymbol{\mu}(V/N, T) (!) \\
 \mathcal{S} \text{ entrópia,} & \mathcal{S}(V, T, N) = Ns(V/N, T) \\
 \mathcal{H} \text{ entalpia,} & \mathcal{H}(V, T, N) = Nh(V/N, T) \\
 \mathcal{F} \text{ szabadenergia,} & \mathcal{F}(V, T, N) = Nf(V/N, T)
 \end{array}$$

– az  $(E, V, N)$ -változóban:

$$\begin{array}{ll}
 \mathbf{T} \text{ hőmérséklet,} & \mathbf{T}(E, V, N) = \mathbf{T}(E/N, V/N) (!) \\
 \mathbf{P} \text{ nyomás,} & \mathbf{P}(E, V, N) = \mathbf{P}(E/N, V/N) (!) \\
 \boldsymbol{\mu} \text{ kémiai potenciál,} & \boldsymbol{\mu}(E, V, N) = \boldsymbol{\mu}(E/N, V/N) (!) \\
 \mathbf{S} \text{ entrópia,} & \mathbf{S}(E, V, N) = Ns(E/N, V/N) \\
 \mathbf{H} \text{ entalpia,} & \mathbf{H}(E, V, N) = Nh(E/N, V/N) \\
 \mathbf{F} \text{ szabadenergia,} & \mathbf{F}(E, V, N) = Nf(E/N, V/N)
 \end{array}$$

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  $v := V/N$ ):

$$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial V} = \frac{1}{N} \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v}, \quad \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial N} = \frac{1}{N} \left( -v \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v} \right),$$

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:

$$T \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial V} = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} + \mathcal{P}, \quad T \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial T} = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}, \quad T \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial N} = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial N} - \boldsymbol{\mu},$$

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

$$\mathcal{E} = \mathcal{F} - T \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T}.$$

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  $e := E/N$   $v := V/N$ ):

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

és hasonló igaz  $\mathbf{P}$ -re is,  $\mu$ -re is;

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

és hasonló összefüggések állnak fenn  $\mathbf{H}$ -ra is,  $\mathbf{F}$ -re is.

Entropikus testre:

$$\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial E} = \frac{1}{\mathbf{T}}, \quad \frac{\partial \mathbf{S}}{\partial V} = \frac{\mathbf{P}}{\mathbf{T}}, \quad \frac{\partial \mathbf{S}}{\partial N} = -\frac{\mu}{\mathbf{T}}.$$

5. Entropikus testre az entrópia második deriváltja az  $(E, V, N)$ -változóban:

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

### 3. Összetett anyagok (elegyek, keverékek)

1. Formális jelek:

$e$  a fajlagos belső energia,

$v$  a fajlagos térfogat,

$c = (c^1, \dots, c^n)$  a koncentráció,

$T$  hőmérséklet,

$P$  a nyomás,

$\mu^\alpha$  az  $\alpha$ -ik összetevő kémiai potenciálja az elegyben,

$g := \sum_{\alpha=1}^m \mu^\alpha c^\alpha$  a fajlagos Gibbs-függvény,

$s := \frac{e + Pv - g}{T}$  a fajlagos entrópia,

$h := e + Pv = g + Ts$  a fajlagos entalpia,

$f := e - Ts = g - Pv$  a fajlagos szabadenergia.

Az entropikusság feltétele:

$$Tds = de + Pdv - \sum_{\alpha=1}^m \mu^\alpha dc^\alpha.$$

A Gibbs–Duhem-reláció (ekvivalens az entropikusság feltételével):

$$\sum_{\alpha=1}^m c^\alpha d\mu^\alpha = -sdT + vdP,$$

másképpen ugyanez:

$$dg = -sdT + vdP + \sum_{\alpha=1}^m \mu^\alpha dc^\alpha.$$

2. Függvények jelölése a  $(v, T, c)$ -változóban, az  $(e, v, c)$ -változóban és a  $(T, P, c)$ -változóban értelemszerűen ugyanaz, mint a megfelelő jelek az egyszerű anyagokra, azaz  $\epsilon$ ,  $\mathbf{T}$ ,  $\mathbf{v}_Z$  stb; ezen túl még a Gibbs-függvény jele a változók adott sorrendjében:

$$\mathfrak{g}, \quad \mathbf{g}, \quad g.$$

3. Az entropikusság feltétele

– a  $(v, T, c)$ -változóban:

$$T \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial T} = \frac{\partial \epsilon}{\partial T}, \quad T \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial v} = \frac{\partial \epsilon}{\partial v} + P, \quad T \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial c} = \frac{\partial \epsilon}{\partial c} - [\mu^1, \dots, \mu^m];$$

– az  $(e, v, c)$ -változóban:

$$\frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial e} = \frac{1}{\mathbf{T}}, \quad \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial v} = \frac{\mathbf{P}}{\mathbf{T}}, \quad \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial c} = -\frac{[\mu^1, \dots, \mu^m]}{\mathbf{T}}.$$

Az entropikussággal egyenértékű Gibbs–Duhem-reláció

– a  $(v, T, c)$ -változóban:

$$\sum_{\alpha=1}^m c^\alpha \frac{\partial \mu^\alpha}{\partial v} = v \frac{\partial P}{\partial v}, \quad \sum_{\alpha=1}^m c^\alpha \frac{\partial \mu^\alpha}{\partial T} = -s + v \frac{\partial P}{\partial T},$$

másképpen ugyanez:

$$\frac{\partial \mathfrak{g}}{\partial v} = v \frac{\partial P}{\partial v}, \quad \frac{\partial \mathfrak{g}}{\partial T} = -s + v \frac{\partial P}{\partial T}, \quad \frac{\partial \mathfrak{g}}{\partial c} = v \frac{\partial P}{\partial c} + [\mu^1, \dots, \mu^m];$$

– a  $(T, P, c)$ -változóban (lokálisan egy fázisban):

$$\sum_{\alpha=1}^m c^\alpha \frac{\partial \mu^\alpha}{\partial T} = -s, \quad \sum_{\alpha=1}^m c^\alpha \frac{\partial \mu^\alpha}{\partial P} = v,$$

másképpen ugyanez:

$$\frac{\partial \mathbf{g}}{\partial T} = -s, \quad \frac{\partial \mathbf{g}}{\partial P} = v, \quad \frac{\partial \mathbf{g}}{\partial c} = [\mu^1, \dots, \mu^n].$$



4. Nevezetes összefüggések bizonyos parciális deriváltakra entropikus anyag esetén:

– a  $(v, T, c)$ -változóban:

$$\frac{\partial f}{\partial v} = -P, \quad \frac{\partial f}{\partial T} = -s, \quad \frac{\partial f}{\partial c} = [\mu^1, \dots, \mu^n],$$

$$e = f - T \frac{\partial f}{\partial T};$$

– a  $(T, P, c)$ -változóban (egy fázisban):

$$\frac{\partial h(T, P, c)}{\partial T} = c_p(T, P, c),$$

$$h = g - \frac{\partial g}{\partial T}.$$

## 4. Összetett testek

1. Formális jelek:

$N^\alpha$  az  $\alpha$ -ik összetevő részecskeszáma,

$N := \sum_{\alpha=1}^n N^\alpha$  az összes részecske száma,  $N^\alpha = N c^\alpha$ ,

$E = N e$  a (teljes) belső energia,

$V = N v$  a (teljes) térfogat,

$G := N g = \sum_{\alpha=1}^m \mu^\alpha N^\alpha$  a (teljes) Gibbs-függvény,

$S := N s = \frac{E + PV - G}{T}$  a (teljes) entrópia,

$H := N h = E + PV = G + TS$  a (teljes) entalpia,

$F := N f = E - TS = G - PV$  a (teljes) szabadenergia.

Az entropikusság feltételéből:

$$T dS = dE + P dV - \sum_{\alpha=1}^m \mu^\alpha dN^\alpha.$$

2. Függvények jelölése az  $\bar{N} := (N^1, \dots, N^m)$  szimbólummal (a felkiáltó jel arra hívja fel a figyelmet, hogy ugyanaz a betű két különböző függvényt jelöl):

– a  $(V, T, \bar{N})$ -változóban:

|   |   |
|---|---|
| $\mathcal{E}$ belső energia,                                  | $\mathcal{E}(V, T, \bar{N}) = N\mathbf{e}(V/N, T, N^1/N, \dots, N^m/N)$     |
| $\mathcal{P}$ nyomás,   | $\mathcal{P}(V, T, \bar{N}) = \mathcal{P}(V/N, T, N^1/N, \dots, N^m/N)$ (!) |
| $\mu^\alpha$ az $\alpha$ -ik összetevő<br>kémiai potenciálja, | $\mu^\alpha(V, T, \bar{N}) = \mu^\alpha(V/N, T, N^1/N, \dots, N^m/N)$ (!)   |
| $\mathcal{G}$ Gibbs-függvény,                                 | $\mathcal{G}(V, T, \bar{N}) = N\mathbf{g}(V/N, T, N^1/N, \dots, N^m/N)$     |
| $\mathcal{S}$ entrópia,                                       | $\mathcal{S}(V, T, \bar{N}) = N\mathbf{s}(V/N, T, N^1/N, \dots, N^m/N)$     |
| $\mathcal{H}$ entalpia,                                       | $\mathcal{H}(V, T, \bar{N}) = N\mathbf{h}(V/N, T, N^1/N, \dots, N^m/N)$     |
| $\mathcal{F}$ szabadenergia,                                  | $\mathcal{F}(V, T, \bar{N}) = N\mathbf{f}(V/N, T, N^1/N, \dots, N^m/N)$     |

– az  $(E, V, \bar{N})$ -változóban:

|   |   |
|---|---|
| $\mathbf{T}$ hőmérséklet,                                     | $\mathbf{T}(E, V, \bar{N}) = \mathbf{T}(E/N, V/N, N^1/N, \dots, N^m/N)$ (!) |
| $\mathbf{P}$ nyomás,  | $\mathbf{P}(E, V, \bar{N}) = \mathbf{P}(E/N, V/N, N^1/N, \dots, N^m/N)$ (!) |
| $\mu^\alpha$ az $\alpha$ -ik összetevő<br>kémiai potenciálja, | $\mu^\alpha(E, V, \bar{N}) = \mu^\alpha(E/N, V/N, N^1/N, \dots, N^m/N)$ (!) |
| $\mathbf{G}$ Gibbs-függvény,                                  | $\mathbf{G}(E, V, \bar{N}) = N\mathbf{g}(E/N, V/N, N^1/N, \dots, N^m/N)$    |
| $\mathbf{S}$ entrópia,  | $\mathbf{S}(E, V, \bar{N}) = N\mathbf{s}(E/N, V/N, N^1/N, \dots, N^m/N)$    |
| $\mathbf{H}$ entalpia,  | $\mathbf{H}(E, V, \bar{N}) = N\mathbf{h}(E/N, V/N, N^1/N, \dots, N^m/N)$    |
| $\mathbf{F}$ szabadenergia,                                   | $\mathbf{F}(E, V, \bar{N}) = N\mathbf{f}(E/N, V/N, N^1/N, \dots, N^m/N)$    |

– a  $(T, P, V, \bar{N})$ -változóban (lokálisan egy fázisban):

|   |   |
|---|---|
| $\mu^\alpha$ az $\alpha$ -ik összetevő<br>kémiai potenciálja, | $\mu^\alpha(T, P, \bar{N}) = \mu^\alpha(T, P, N^1/N, \dots, N^m/N)$ (!) |
| $\mathbf{G}$ Gibbs-függvény,                                  | $\mathbf{G}(T, P, \bar{N}) = N\mathbf{g}(T, P, N^1/N, \dots, N^m/N)$    |
| $\mathbf{H}$ entalpia,  | $\mathbf{H}(T, P, \bar{N}) = N\mathbf{h}(T, P, N^1/N, \dots, N^m/N)$    |

3. Parciális deriváltak a  $(V, T, \bar{N})$ -változóban a  $V$  és  $T$  szerint ugyanazok, mint egyszerű testek esetén, továbbá, ha az első  $m - 1$  koncentrációt vesszük függetlennek,

$$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial N^\beta} = \frac{1}{N} \left( -v \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v} + \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial c^\beta} - \sum_{\gamma=1}^{m-1} c^\gamma \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial c^\gamma} \right) \quad (\beta = 1, \dots, m-1),$$

$$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial N^m} = \frac{1}{N} \left( -v \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v} - \sum_{\gamma=1}^{m-1} c^\gamma \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial c^\gamma} \right),$$

és hasonlók igazak  $\mathbf{m}^\alpha$ -ra is;

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial N^\beta} = \mathbf{e} - v \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial v} + \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial c^\beta} - \sum_{\gamma=1}^{m-1} c^\gamma \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial c^\gamma} \quad (\beta = 1, \dots, m-1),$$

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial N^m} = \mathbf{e} - v \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial v} - \sum_{\gamma=1}^{m-1} c^\gamma \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial c^\gamma},$$

és hasonló összefüggések állnak fenn  $\mathcal{S}$ -re,  $\mathcal{F}$ -re és  $\mathcal{H}$ -ra is.

Entropikus testre:

$$T \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial V} = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} + \mathcal{P}, \quad T \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial T} = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}, \quad T \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial N^\alpha} = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial N^\alpha} - \mu^\alpha \quad (\alpha = 1, \dots, m),$$

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial V} = -\mathcal{P}, \quad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} = -\mathcal{S}, \quad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial N^\alpha} = \mu^\alpha \quad (\alpha = 1, \dots, m),$$

$$\mathcal{E} = \mathcal{F} - T \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T}.$$

4. Parciális deriváltak az  $(E, V, \bar{N})$ -változóban az  $E$  és  $V$  szerint ugyanaz, mint egyszerű testek esetén, továbbá ha az első  $m-1$  koncentrációt vesszük függetlennek:

$$\frac{\partial \mathbf{T}}{\partial N^\beta} = \frac{1}{N} \left( -e \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial e} - v \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial v} + \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial c^\beta} - \sum_{\gamma=1}^{m-1} c^\gamma \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial c^\gamma} \right) \quad (\beta = 1, \dots, m-1),$$

$$\frac{\partial \mathbf{T}}{\partial N^m} = \frac{1}{N} \left( -e \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial e} - v \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial v} - \sum_{\gamma=1}^{m-1} c^\gamma \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial c^\gamma} \right),$$

és hasonló igaz  $\mathbf{P}$ -re is,  $\mu^\alpha$ -ra is,

$$\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial N^\beta} = \mathbf{s} - e \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial e} - v \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial v} + \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial c^\beta} - \sum_{\gamma=1}^{m-1} c^\gamma \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial c^\gamma} \quad (\beta = 1, \dots, m-1),$$

$$\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial N^m} = \mathbf{s} - v \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial e} - v \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial v} - \sum_{\gamma=1}^{m-1} c^\gamma \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial c^\gamma},$$

és hasonló összefüggések állnak fenn  $\mathbf{H}$ -ra is,  $\mathbf{F}$ -re is.

Entropikus testre:

$$\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial E} = \frac{1}{\mathbf{T}}, \quad \frac{\partial \mathbf{S}}{\partial V} = \frac{\mathbf{P}}{\mathbf{T}}, \quad \frac{\partial \mathbf{S}}{\partial N^\alpha} = -\frac{\mu^\alpha}{\mathbf{T}} \quad (\alpha = 1, \dots, m).$$

5. Néhány fontos összefüggés a  $(T, P, \bar{N})$ -változóban:

$$\frac{\partial \mathbf{G}}{\partial T} = -\mathbf{S}, \quad \frac{\partial \mathbf{G}}{\partial P} = \mathbf{V}, \quad \frac{\partial \mathbf{G}}{\partial N^\alpha} = \mu^\alpha \quad (\alpha = 1, \dots, m),$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{G} - T \frac{\partial \mathbf{G}}{\partial T},$$

$$\frac{\partial \mathbf{H}(T, P, N^1, \dots, N^m)}{\partial T} = N \mathbf{c}_p(T, P, \bar{N}).$$



# Függelék

## 1. Mértékegyenesek

A fizikai mennyiségek értékei egy dimenziós irányított valós vektorteret, úgynevezett **mértékegyenest** alkotnak. Ez azt jelenti, hogy egy adott fizikai mennyiség bármely értéke egy adott értéknek egyértelműen meghatározott számszorosa (ez adja a vektortér-szerkezetet, vagyis az összeadást és a számmal szorzást), és ki van jelölve a pozitív értékek halmaza (ez adja az irányítást). Például a távolságok mértékegyenese a méter számszorosai; a méter pozitív számszorosai bírnak fizikai jelentéssel.

Ha tehát  $D$  mértékegyenes, akkor bármely  $0 < m \in D$  esetén  $D = \{\alpha m \mid \alpha \in \mathbb{R}\}$ .  $m$  a választott mértékegységet reprezentálja (ha  $D$  a távolságok mértékegyenese, akkor  $m$  a méter). Ezért célszerű a mértékegyenesre a mértékegységén keresztül hivatkozni, azaz  $D$  helyett  $(m)$ -et írunk. A pozitív értékek jelölésére  $(m)^+$  szolgál, azaz  $(m)^+ := \{\alpha m \mid \alpha > 0\}$ . Hasonló értelmű az  $(m)_0^+$  jel a nemnegatív értékekre.

Pontos értelem adható a mértékegyenesek ( $\otimes$ -tel jelölt) szorzatának, amely a szokásos szabályoknak tesz eleget; például  $(m) \otimes (kg) = (mkg)$ .

Egy mértékegyenes duálisa a "reciproka"; például  $(m)^* = (\frac{1}{m})$ . A mértékegyenes egy elemének és a duálisa egy elemének a szorzata valós szám. Mértékegyenesek hányadosa a duállissal való szorzással értelmezhető; például

$$\frac{(m)}{(s)} := (m) \otimes (1/s) = \left(\frac{m}{s}\right).$$

## 2. Inverz- és implicitfüggvény-tétel

Az inverz- és implicitfüggvény-tételt a termodinamikában való alkalmazására való tekintettel csak speciális alakban fogalmazzuk meg.

Legyen  $n \in \mathbb{N}$  és  $I_1, \dots, I_n$  valamint  $J_1, \dots, J_n$  egy dimenziós valós vektorterek (speciálisan mértékegyenesek).

Ha  $f = (f_1, \dots, f_n) : \prod_{i=1}^n I_i \rightarrow \prod_{k=1}^n J_k$  differenciálható az értelmezési tartományának  $x$  belső pontjában, akkor  $f$  deriváltja  $x$ -ben,  $Df(x)$  az az  $\prod_{i=1}^n I_i \rightarrow \prod_{k=1}^n J_k$  lineáris leképezés, amelynek mátrixa

$$\{\partial_i f_k(x) \mid k, i = 1, \dots, n\}.$$

**Állítás (Inverzfüggvény-tétel)** Legyen  $f : \prod_{i=1}^n I_i \rightarrow \prod_{i=1}^n J_i$  folytonosan differenciálható függvény. Ha  $a \in \text{Dom} f$  és  $Df(a)$  injektív, akkor van az  $a$ -nak olyan

$U$  környezete, hogy  $f|_U$  injektív,  $f[U]$  nyílt, és  $(f|_U)^{-1}$  folytonosan differenciálható.

A tétel tartalma nyilvánvaló. Azt érdemes megjegyezni, hogy  $Df(a)$  injektivitása azzal egyenértékű, hogy determinánsa (az úgynevezett Jacobi-determináns) nem nulla.

Legyen most  $m, n \in \mathbb{N}$ , és  $I_1, \dots, I_{m+n}$  valamint  $J_1, \dots, J_n$  egy dimenziós valós vektorterek, és vegyük az

$$\prod_{k=1}^{m+n} I_k \equiv \left( \prod_{k=1}^m I_k \right) \times \left( \prod_{i=m+1}^{m+n} I_i \right)$$

azonosítást.

Ha  $f = (f_1, \dots, f_n) : \left( \prod_{i=1}^m I_i \right) \times \left( \prod_{i=m+1}^{m+n} I_i \right) \rightarrow \prod_{i=1}^n J_i$  differenciálható az értelmezési tartományának  $(x_1, x_2)$  belső pontjában, akkor  $f$ -nek az első változócsoportja (vagyis az első  $m$  változója) szerinti deriváltja  $(x_1, x_2)$ -ben,  $D_1 f(x_1, x_2)$  az az  $\prod_{i=1}^m I_i \rightarrow \prod_{k=1}^n J_k$  lineáris leképezés, amelynek mátrixa

$$\{\partial_i f_k(x_1, x_2) \mid k = 1, \dots, n, i = 1, \dots, m\}.$$

Hasonlóan,  $f$ -nek a második változócsoportja (vagyis az utolsó  $n$  változója) szerinti deriváltja  $(x_1, x_2)$ -ben,  $D_2 f(x_1, x_2)$  az az  $\prod_{i=m+1}^{m+n} I_i \rightarrow \prod_{k=1}^n J_k$  lineáris leképezés, amelynek mátrixa

$$\{\partial_i f_k(x_1, x_2) \mid k = 1, \dots, n, i = m+1, \dots, m+n\}.$$

Ügyeljünk arra, hogy itt  $x_1 \in \prod_{i=1}^m I_i$ ,  $x_2 \in \prod_{i=m+1}^{m+n} I_i$ .

**Állítás (Implicitfüggvény-tétel)** Legyen  $f : \left( \prod_{i=1}^m I_i \right) \times \left( \prod_{i=m+1}^{m+n} I_i \right) \rightarrow \prod_{k=1}^n J_k$  folytonosan differenciálható függvény. Ha  $(a_1, a_2) \in \text{Dom} f$  és  $D_2 f(a_1, a_2)$  injektív, akkor van az  $a_1$ -nek olyan  $G \subset \mathbb{R}^m$  környezete, és olyan egyértelműen meghatározott  $\varphi : G \rightarrow \mathbb{R}^n$  folytonosan differenciálható függvény, hogy  $\text{Graph} \varphi \subset \text{Dom} f$ ,  $\varphi(a_1) = a_2$ , és

$$f(x_1, \varphi(x_1)) = f(a_1, a_2) \quad (x_1 \in G);$$

akkor

$$D\varphi(x_1) = - (Df(x_1, \varphi(x_1)))^{-1} Df_1(x_1, \varphi(x_1)).$$

Az implicitfüggvény-tétel tartalma az, hogy az adott feltételek mellett az  $f(x_1, x_2) = f(a_1, a_2)$  "egyenletből"  $x_2$  kifejezhető az  $x_1$  függvényében (lokálisan, azaz  $(a_1, a_2)$  egy környezetében).

Felírjuk az implicitfüggvény-tételnek egy speciális alakját, hogy bevezessünk egy jelölés-megállapodást. Tekintsük az  $\mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$ ,  $(x, y, z) \mapsto f(x, y, z)$  folytonosan differenciálható függvényt, és tegyük fel, hogy  $\partial_3 f(x_0, y_0, z_0) \neq 0$ . Ekkor van az  $(x_0, y_0)$  egy környezetén értelmezett egyértelműen meghatározott folytonosan differenciálható  $\mathfrak{z} : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}$  függvény úgy, hogy  $\mathfrak{z}(x_0, y_0) = z_0$  és a  $\mathfrak{z}$

értelmezési tartományában levő minden  $(x, y)$ -ra  $f(x, y, \mathfrak{z}(x, y)) = f(x_0, y_0, z_0)$  teljesül. A  $\mathfrak{z}$  parciális deriváltjaira

$$\partial_i \mathfrak{z}(x, y) = - \frac{\partial_i f(x, y, \mathfrak{z}(x, y))}{\partial_{\mathfrak{z}} f(x, y, \mathfrak{z}(x, y))} \quad (i = 1, 2)$$

teljesül. Ez utóbbit szokás (pl. az első változóra vonatkozóan)

$$\frac{\partial \mathfrak{z}}{\partial x} = - \frac{\frac{\partial f}{\partial x}}{\frac{\partial f}{\partial z}}$$

alakba írni, ami félrevezető, mert a jobb oldalon máshol ( $\mathbb{R}^3$ -ban) értelmezett függvény áll, mint a bal oldalon ( $\mathbb{R}^2$ -ben): ugyanis elhagyják, hogy jobb oldalon be kell írni a harmadik változó helyébe az implicit módon meghatározott függvényt.

Mínt hogy a termodinamikában a változók "nevével" jelöljük a parciális deriváltakat, az implicit függvény parciális deriváltjaira a fentihez hasonló jelölést alkalmazunk egy kis módosítással: egy "kövér" kompozíciójellel (teli köröcskével) fejezzük ki, hogy a jobb oldalon álló mennyiséget be kell komponálni az implicit függvény gráfoló leképezésével, azaz a fenti esetben az  $(x, y) \mapsto (x, y, \mathfrak{z}(x, y))$  leképezéssel:

$$\frac{\partial \mathfrak{z}}{\partial x} = - \frac{\frac{\partial f}{\partial x}}{\frac{\partial f}{\partial z}} \bullet.$$

### 3. Részsokaságok

Legyen  $n, m, k \in \mathbb{N}$ ,  $m \leq n$ . Az  $X$  véges  $n$  dimenziós vektortér  $U$  részhalmazát  $m$  dimenziós  $C^k$ -részsokaságnak hívjuk, ha az  $U$  minden pontjának létezik  $G$  környezete, és  $p : \mathbb{R}^m \rightarrow X$  lokális paraméterezés úgy, hogy

- $p$  injektív, az inverze folytonos,
- $p$   $k$ -szor folytonosan differenciálható (tehát  $p$  is folytonos),
- $Dp(\xi)$  injektív minden  $\xi \in \text{Dom} p$  esetén,
- $\text{Ran} p = G$ .

A  $C^1$ -részsokaságot egyszerűen részsokaságnak nevezzük.

Ha  $x$  az  $U$  részsokaság eleme,  $p$  lokális paraméterezés az  $x$  környezetében, akkor

$$T_x(U) := \text{Ran} Dp(p^{-1}(x))$$

az  $U$  érintőtere  $x$ -ben. Meg lehet mutatni, hogy a definíció független a paraméterezéstől.

Ha  $F : X \rightarrow \mathbb{R}^{n-m}$   $k$ -szor folytonosan differenciálható, akkor minden  $a \in \text{Ran} F$  esetén

$$U := \{x \in \text{Dom} F \mid DF(x) \text{ szürjekció}\}$$

$C_k$ -részsokaság, és

$$T_x(U) = \text{Ker} DF(x).$$

## 4. Stabilitáselmélet

4.1. Legyen  $X$  véges dimenziós vektortér,  $R : X \rightarrow X$  folytonosan differenciálható függvény, és tekintsük az

$$(x : \mathbb{R} \rightarrow X)? \quad \dot{x} = R(x) \quad (*)$$

differenciálegyenletet.

Az  $x_0 \in \text{Dom}R$  *egyensúly*, ha  $R(x_0) = 0$ . (Ez egy kicsit eltérő szóhasználat a termodinamikában megszokottól, ahol az ilyen  $x_0$ -t nyugalmi állapotnak nevezzük).

A  $\text{Dom}R$ -nek az  $U$  részhalmaza *invariáns* a differenciálegyenletre, ha minden  $r$  megoldásra igaz, hogy ha  $\text{Ran}r \cap U \neq \emptyset$ , akkor  $\text{Ran}r \subset U$ .

Legyen  $U$  invariáns részhalmaz,  $x_0 \in U$  egyensúly.

Az  $x_0$  egyensúly **stabil** az  $U$  feltétel mellett, ha az  $x_0$ -nak minden  $G$  környezetéhez van olyan  $D$  környezete, hogy a  $D \cap U$ -ból induló minden megoldás  $G$ -ben (tehát az invariancia miatt  $G \cap U$ -ban) halad, azaz ha  $r(t_0) \in D \cap U$ , akkor  $r(t) \in G \cap U$  minden  $t > t_0$  esetén.

Az  $x_0$  egyensúly **aszimptotikusan stabil** az  $U$  feltétel mellett, ha stabil az  $U$  feltétel mellett, és van az  $x_0$ -nak olyan  $\Delta$  környezete, hogy a  $\Delta \cap U$ -ból induló minden  $r$  megoldásra  $\lim_{t \rightarrow \infty} r(t) = x_0$  teljesül.

Az  $U$ -beli egyensúlyok  $E$  összessége **szigorúan aszimptotikusan stabil** az  $U$  feltétel mellett, ha az  $E$  minden  $x_0$  elemére teljesül, hogy

- stabil az  $U$  feltétel mellett,
- van olyan  $\Delta$  környezete, hogy a  $\Delta \cap U$ -ból induló minden megoldásra  $\lim_{t \rightarrow \infty} r(t) \in \bar{E}$ .

Természetesen,  $U = \text{Dom}R$  is lehetséges; ekkor elhagyjuk az “ $U$  feltétel mellett” jelzöt.

4.2. A stabilitáselmélet alapvető tételei a következők.

Egy  $L : X \rightarrow \mathbb{R}$  folytonosan differenciálható függvényre vezessük be az

$$\dot{L} := DL \cdot R : X \rightarrow \mathbb{R}$$

jelölést (ez a függvény az  $L$ -nek az  $R$  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 4.1. (\*) 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 van  $x_0$ -ban,
  - $\dot{L}$ -nak szigorú lokális minimuma van  $x_0$ -ban,
- akkor  $x_0$  instabil egyensúly.



**2. Állítás** Legyen most  $R(x) = Ax$ , 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 multiplícitása megegyezik, akkor  $x_0$  stabil egyensúly,

– van olyan nulla valós részű sajátértéke, amelynek algebrai és geometriai multiplícitása 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 multiplícitása megegyezik, minden más sajátértékének a valós része negatív.

**3. Állítás** Legyen  $x_0$  a 4.1. (\*) differenciálegyenlet egyensúlya. Ha a  $\text{DR}(x_0)$  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.

**4. Állítás** Legyen  $H := \{x_0 \in \text{Dom}R \mid R(x_0) = 0\}$ , és tegyük fel, hogy

(i) létezik olyan nem nulla dimenziós  $V$  valódi lineáris altér  $X$ -ben, hogy  $H = V \cap \text{Dom}R$ ,

(ii) minden  $x_0 \in H$  esetén  $\text{DR}(x_0)$ -nak

– a magja (a nulla sajátértékű sajátaltère)  $V$ ,

– a nulla sajátértékének algebrai és geometriai multiplícitása egyenlő,

– minden nem nulla sajátértékének valós része negatív.

Ekkor  $H$  szigorúan aszimptotikusan stabil.

**4.3.** Ha az  $U$  invariáns halmaz  $u$  dimenziós részsokaság, akkor az  $U$  egy  $p : \mathbb{R}^u \rightarrow X$  (lokális) paraméterezésével az  $x = p \circ \xi$  meghatározással a differenciálegyenlet  $U$ -ra (Ran $p$ -re) való leszűkítését az

$$(\xi : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}^u)? \quad \dot{\xi} = \text{D}p(\xi)^{-1}R(p(\xi)) \quad (*)$$

differenciálegyenletre redukáljuk.

**1. Állítás** Ha  $U$  invariáns részsokasága  $X$ -nek, és van olyan  $L : X \rightarrow \mathbb{R}$  folytonosan differenciálható függvény, amely értelmezve van az  $x_0$  egyensúly egy környezetén, és

(i)  $L$ -nek  $x_0$ -ban szigorú maximuma van az  $U$  feltétel mellett,

(ii)  $L$ -nak  $x_0$ -ban (szigorú) minimuma van az  $U$  feltétel mellett, akkor  $x_0$  (aszimptotikusan) stabil az  $U$  feltétel mellett.

**Bizonyítás** Emlékeztetünk, hogy a feltételes szélsőérték azt jelenti, hogy  $L|_U$ -nak illetve  $\dot{L}|_U$ -nak van szigorú maximuma illetve (szigorú) minimuma.

Legyen  $p$  az  $U$  egy paraméterezése az  $x_0$  egy környezetén. Nyilvánvaló, hogy  $\xi_0 := p^{-1}(x_0)$  a redukált differenciálegyenlet egyensúlya. Legyen  $\Lambda := L \circ p$ . Világos, hogy  $\Lambda$ -nak szigorú maximuma van  $\xi_0$ -ban.

Mivel  $D\Lambda = (DL \circ p)Dp$ ,  $\Lambda$ -nak a redukált differenciálegyenlet szerinti deriváltjára

$$\dot{\Lambda} = (DL \circ p)(f \circ p) = \dot{L} \circ p$$

teljesül, és így (szigorú) minimuma van  $\xi_0$ -ban.

Ezek azt jelentik, hogy  $\xi_0$  (aszimptotikusan) stabil egyensúlya a redukált differenciálegyenletnek, amiből azonnal következik, hogy  $x_0$  az eredeti differenciálegyenletnek (aszimptotikusan) stabil egyensúlya az  $U$  feltétel mellett.

**2. Állítás** *Legyen  $U$  invariáns részsokasága  $X$ -nek, és  $E$  az  $U$ -beli egyensúlyok összessége. Tegyük fel, hogy*

- (1)  $E$  is részsokaság,
- (2) minden  $x \in E$  esetén a  $DR(x)|_{T_x(U)} : T_x(U) \rightarrow T_x(U)$  lineáris leképezés
  - (i) maga  $T_x(E)$ ,
  - (ii) nulla sajátértékének algebrai és geometriai multiplicitása megegyezik,
  - (iii) nem nulla sajátértékei negatívak.

*Ekkor  $E$  szigorúan aszimptotikusan stabil az  $U$  feltétel mellett.*

**Bizonyítás** Legyen  $e$  és  $u$  az  $E$  illetve az  $U$  dimenziója. Van az  $U$ -nak olyan  $p : \mathbb{R}^e \times \mathbb{R}^{u-e} \rightarrow X$  lokális paraméterezése, hogy  $p(\cdot, 0) : \mathbb{R}^e \rightarrow X$  az  $E$  paraméterezése. Ekkor

$$\text{Ran}(Dp(\eta, 0)|_{\mathbb{R}^e \times \{0\}}) = T_{p(\eta, 0)}(E).$$

A (\*) redukált differenciálegyenlet egyensúlyainak halmaza

$$p^{-1}(E) = (\mathbb{R}^e \times \{0\}) \cap \text{Domp},$$

amelynek érintőtere  $(\eta, 0)$ -ban

$$\mathbb{R}^e \times \{0\} = Dp(\eta, 0)^{-1}[T_{p(\eta, 0)}(E)].$$

A redukált differenciálegyenlet jobb oldalának deriváltja egy  $(\eta, 0)$  egyensúlyban

$$D(\eta, 0) := Dp(\eta, 0)^{-1}DR(p(\eta, 0))Dp(\eta, 0).$$

Mivel

$$\text{Ker}D(\eta, 0) = (Dp(\eta, 0))^{-1}[\text{Ker}DR(p(\eta, 0))] = \mathbb{R}^e \times \{0\},$$

és jól ismert egyszerű tény, hogy  $D(\eta, 0)$  spektrális tulajdonságai megegyeznek  $DR(p(\eta, 0))$  spektrális tulajdonságaival, vagyis ugyanazok a sajátértékeik és azok geometriai és algebrai multiplicitása, a redukált differenciálegyenlet egyensúlyainak halmaza szigorúan aszimptotikusan stabil.

## 5. Lineáris és bilineáris leképezések

**5.1.** Legyen  $m, n \in \mathbb{N}$  és  $I_1, \dots, I_m, J_1, \dots, J_n$  egy dimenziós valós vektorterek (speciálisan mértékegyesek). Ekkor egy  $L : \prod_{i=1}^m I_i \rightarrow \prod_{k=1}^n J_k$  lineáris leképezés reprezentálható egy

$$\{L_{ki} \in J_k \otimes I_i^* \mid k = 1, \dots, n, i = 1, \dots, m\}$$

mátrixszal a szokásos szabályok szerint.

Speciálisan, ha  $m = n$ , akkor  $L$  négyzetes mátrix. Ennek a szimmetrikussága azonban csak akkor értelmes, ha  $J_k = I_k^*$  minden  $k = 1, \dots, n$  esetén (vagy ami ugyanaz,  $I_i = J_i^*$  minden  $i = 1, \dots, n$  esetén). Ilyen szimmetrikus mátrix pozitív (negatív) definitása illetve szemidefinitása a szokásos módon van értelmezve, és igaz a valós mátrixokra megismert tétel, amely szerint a definitást a sarokaldeterminánsok előjele mutatja meg.

Továbbá a négyzetes mátrix sajátértékéről csak akkor értelmes beszélni, ha  $J_k = I_k$  minden  $k = 1, \dots, n$  esetén.

Összefoglaló (és általánosító) jelöléssel a következőt mondhatjuk.

Legyen  $X$  véges dimenziós valós vektortér;  $X$  duálisa a  $X \rightarrow \mathbb{R}$  lineáris leképezések összessége:  $X^* := \mathbf{L}(X, \mathbb{R})$ . Ha  $p \in X^*$ ,  $x \in X$ , akkor a  $p \cdot x := x \cdot p := p(x)$  jelölést alkalmazzuk.

Egy  $A : X \rightarrow X^*$  lineáris leképezés **szimmetrikus**, ha  $y \cdot Ax = x \cdot Ay$  minden  $x, y \in X$  esetén; pozitív definit, ha  $x \cdot Ax > 0$  minden  $0 \neq x \in X$  esetén. Teljesen hasonlóan értelmezhető az, hogy egy  $X^* \rightarrow X$  lineáris leképezés szimmetrikus, pozitív definit stb.

Egy  $L : X \rightarrow X$  lineáris leképezésnek  $\lambda$  a sajátértéke, ha van olyan nem nulla  $x \in X$ , amelyre  $Lx = \lambda x$ . Teljesen hasonlóan értelmezhető egy  $X^* \rightarrow X^*$  lineáris leképezés sajátértéke.

**5.2.** Legyen  $D \subset X$  nyílt halmaz, és  $A : D \times D \rightarrow \mathbf{L}(X, X^*)$  folytonos leképezés.

**1. Állítás** *Tegyük fel, hogy minden  $x, y \in D$  esetén*

$$(x - y) \cdot A(x, y)(x - y) \geq 0$$

*és nulla csak akkor teljesül, ha  $x = y$ ; ekkor  $A(x, x)$  pozitív szemidefinit minden  $x \in D$  esetén.*

**Bizonyítás** Rögzítsük az  $x$  elemet  $D$ -ben. A nulla eleme a  $D - D$  nyílt halmaznak, tehát  $D - D$  tartalmazza a nullának egy  $G$  konvex környezetét. Ha tehát  $0 \neq v \in G$ , akkor van olyan  $r_v > 0$ , hogy minden  $0 < |\lambda| < r_v$  esetén  $\lambda v \in G$ , és az  $y := x + \lambda v$  helyettesítéssel

$$(\lambda v) \cdot A(x, x - \lambda v)(\lambda v) > 0,$$

amiből  $\lambda^2$ -tel való osztás után

$$v \cdot A(x, x - \lambda v)v > 0$$

adódik. Tartsunk  $\lambda$ -val nullához; a folytonosság következtében azt kapjuk, hogy

$$v \cdot A(x, x)v \geq 0.$$

Mivel ez igaz a nullának egy környezetében levő  $v$ -kre, megállapíthatjuk, hogy  $A(x, x)$  pozitív szemidefinit, amit bizonyítani akartunk.

**2. Állítás** *Tegyük fel, hogy minden  $x \in D$  esetén  $A(x, x)$  pozitív definit. Ekkor van  $X$ -ben a nullának olyan  $G$  konvex környezete, hogy minden  $x, y \in D$ ,  $x - y \in G$  esetén*

$$(x - y) \cdot A(x, y)(x - y) > 0,$$

*és nulla csak akkor teljesül, ha  $x = y$ .*

**Bizonyítás** Írjuk át ismét a bizonyítandó tulajdonságot:

$$u \cdot A(x, x - u)u > 0 \quad \text{ha} \quad x \in D, 0 \neq u \in G.$$

Válasszunk akárhogy egy normát, és tegyük fel, hogy a fenti tulajdonság nem teljesül, azaz minden  $n \in \mathbb{N}$  esetén létezik  $0 \neq u_n$  úgy, hogy  $\|u_n\| < \frac{1}{n}$  és  $u_n \cdot A(x, x - u_n)u_n \leq 0$ , amiből a  $v_n := \frac{u_n}{\|u_n\|}$  meghatározással  $v_n \cdot A(x, x - u_n)v_n \leq 0$  adódik. Az  $n \mapsto v_n$  sorozat korlátos, ezért van konvergens részsorozata; vegyünk egy ilyen konvergens részsorozatot, és az egyszerűség kedvéért jelöljük ugyanúgy. Tehát létezik  $\lim_n v_n =: v$ , és nyilvánvalóan  $\|v\| = 1$ . Továbbá az is nyilvánvaló, hogy  $\lim_n u_n = 0$ , ezért a folytonosság miatt  $v \cdot A(x, x)v \leq 0$ , ami ellentmondás.

### 5.3.

**Állítás** Legyen

- (i)  $B \in \text{Lin}(X^*, X)$  szimmetrikus és pozitív definit,
- (ii)  $F \in \text{Lin}(X, X^*)$  szimmetrikus és negatív szemidefinit.

Ekkor  $BF \in \text{Lin}(X, X)$

- minden sajátértékének az algebrai és geometriai multiplicitása megegyezik,
- nem nulla sajátértékei negatívak.

**Bizonyítás** Ekkor ugyanis  $B^{-1} \in \text{Lin}(X, X^*)$  is szimmetrikus és pozitív definit. Következésképpen

$$(x, y) \mapsto \langle x, y \rangle := (B^{-1}x) \cdot y$$

skalárszorzat  $X$ -n.  $BF$  szimmetrikus és negatív szemidefinit erre a skalárszorzatra nézve, ugyanis

$$\langle x, BFy \rangle = (B^{-1}x) \cdot (BFy) = x \cdot Fy = (Fx) \cdot y = \langle BFx, y \rangle$$

és

$$\langle x, BFx \rangle = x \cdot Fx \leq 0.$$

Ezekből már jól ismert algebrai tény, amit a sajátértékekről állítottunk.

**5.4.** Legyen  $K$  az  $X$  véges dimenziós vektortér lineáris altére, és jelölje  $i : K \rightarrow X$  a kanonikus beágyazást. Ekkor  $i^* : X^* \rightarrow K^*$  az a lineáris szűrjekció, amelyre  $i^*p = pi := p \circ i = p|_K$ .  $K$  annullátora,

$$K^\circ := \{p \in X^* \mid i^*p = 0\}$$

lineáris altér  $X^*$ -ban,  $\dim K^\circ = \dim X - \dim K$ .  $K^*$  azonosítható  $X^*/K^\circ$ -gal  $i^*p \equiv p + K^\circ$  módon.

A következő három állításban  $B_K : K^* \rightarrow K$  adott lineáris leképezés, és  $B := iB_Ki^* : X^* \rightarrow X$ .

**1. Állítás**  $A$  fenti azonosításban

$$\text{Ker}B_K \equiv \text{Ker}B/K^\circ.$$

Következésképpen  $\text{Ker}B_K = \{0\}$  akkor és csak akkor, ha  $\text{Ker}B = K^\circ$ .

**2. Állítás**  $B_K$  akkor és csak akkor szimmetrikus, ha  $B$  szimmetrikus.

**Bizonyítás** Ha  $B_K$  szimmetrikus, akkor

$$qBp = qiB_Ki^*p = (i^*q)B_K(i^*p) = (i^*p)B_K(i^*q) = pBq$$

minden  $p, q \in X^*$  esetén. Ha pedig  $B$  szimmetrikus, akkor – mivel minden  $h, k \in K^*$  esetén létezik  $p, q \in X^*$  úgy, hogy  $h = i^*p$ ,  $k = i^*q$  –,

$$kB_Kh = i^*qB_Ki^*p = qBp = pBq = hB_Kk.$$

**3. Állítás**  $B_K$  akkor és csak akkor pozitív szemidefinit, ha  $B$  pozitív szemidefinit.

**Bizonyítás** Ha  $B$  pozitív szemidefinit, akkor – mivel minden  $h \in K^*$  esetén létezik  $p \in X^*$  úgy, hogy  $h = i^*p$  –,  $hB_Kh = i^*pB_Ki^*p = pBp \geq 0$ . Ha  $B_K$  pozitív szemidefinit, akkor  $pBp = piB_Ki^*p = (i^*p)B_K(i^*p) \geq 0$  minden  $p \in X^*$  esetén.

A következő két állításban  $B : X^* \rightarrow X$  adott lineáris leképezés.

**4. Állítás** Ha  $\text{Ran}B \subset K$  és  $B$  szimmetrikus, akkor létezik  $B_K$  úgy, hogy  $iB_Ki^* = B$ .

**Bizonyítás** A  $B_Ki^*p := Bp$  ( $p \in K$ ) formulával meghatározott  $B_K$  rendelkezik a kívánt tulajdonsággal, és jól van definiálva: ha  $i^*p_1 = i^*p_2$ , akkor  $(p_1 - p_2)B = 0$ , és  $B$  szimmetrikussága folytán  $B(p_1 - p_2) = 0$  is teljesül.

**5. Állítás** Akkor és csak akkor létezik  $B$ -hez  $B_K$  úgy, hogy  $iB_Ki^* = B$ , ha  $\text{Ran}B \subset K$  és  $K^\circ \subset \text{Ker}B$ .

**Bizonyítás** A feltétel nyilvánvalóan elégséges. Ha a feltétel teljesül, akkor  $B_Ki^*p := Bp$  ( $p \in K^*$ ) megfelelő definíció, hiszen ha  $i^*p = 0$ , akkor  $Bp = 0$ .

## 6. Koncentrációk

**6.1.** Legyen  $m \in \mathbb{N}$ . Ekkor

$$D_m := \left\{ (x^1, \dots, x^m) \in \mathbb{R}^m \mid \sum_{\alpha=1}^m x^\alpha = 0 \right\}$$

$m - 1$  dimenziós lineáris altér. Nyilvánvaló, hogy tetszőleges  $\alpha = 1, \dots, m$  esetén az  $\alpha$ -ik tag elhagyásával lineáris bijekciót létesíthetünk  $D_m$  és  $\mathbb{R}^{m-1}$  között, azaz koordinátázzuk  $D_m$ -et. Például

$$K_m : D_m \rightarrow \mathbb{R}^{m-1}, \quad (x^1, \dots, x^m) \mapsto (x^1, \dots, x^{m-1})$$

egy ilyen koordinátázás, amelynek inverze a

$$P_m : \mathbb{R}^{m-1} \rightarrow D_m, \quad (x^1, \dots, x^{m-1}) \mapsto (x^1, \dots, x^{m-1}, -\sum_{\alpha=1}^{m-1} x^\alpha)$$

paraméterezés.

Jelölje  $i : D_m \rightarrow \mathbb{R}^m$  a kanonikus beágyazást; ennek transzponáltja,  $i^* : (\mathbb{R}^m)^* \rightarrow D_m$  lineáris szürjekció. Mint szokásosan,  $\mathbb{R}^m$  duálisát azonosítjuk  $\mathbb{R}^m$ -mel. Vezessük be a

$$[p] := [p^1, \dots, p^m] := i^*(p^1, \dots, p^m) \quad (p \in \mathbb{R}^m)$$

jelölést. Tehát ha  $p \in \mathbb{R}^m$  és  $x \in D_m$ , akkor

$$[p] \cdot x = \sum_{\alpha=1}^n p^\alpha x^\alpha.$$

Egyszerű tény, hogy  $[p] = [q]$  akkor és csak akkor, ha létezik  $a \in \mathbb{R}$  úgy, hogy  $p^\alpha - q^\alpha = a$  minden  $\alpha = 1, \dots, m$  esetén.

Az ismertett koordinátázás meghatározza  $D_m^*$  koordinátázását is, amely

$$(K_m^{-1})^* : D_m^* \rightarrow \mathbb{R}^{m-1}, \quad [p] \mapsto (p^1 - p^m, \dots, p^{m-1} - p^m).$$

### 6.2.

$$D_m := \left\{ (c^1, \dots, c^m) \in \mathbb{R}^m \mid \sum_{\alpha=1}^n c^\alpha = 1 \right\}$$

$m-1$  dimenziós affin altér  $D_m$  felett. Ez is természetesen koordinátázható akármelyik koordinátájának elhagyásával, például

$$K_m : D_m \rightarrow \mathbb{R}^{m-1}, \quad (c^1, \dots, c^m) \mapsto (c^1, \dots, c^{m-1}),$$

amelynek inverze a

$$P_m : \mathbb{R}^{m-1} \rightarrow D_m, \quad (c^1, \dots, c^{m-1}) \mapsto (c^1, \dots, c^{m-1}, 1 - \sum_{\alpha=1}^{m-1} c^\alpha)$$

paraméterezés.

Ha  $f : D_m \rightarrow \mathbb{R}$  differenciálható függvény, akkor  $Df(c) \in D_m^*$ . Igen fontos, hogy  $f$  parciális deriváltjainak nincs értelme:  $c^1, \dots, c^m$   $D_m$ -ben nem változhat egymástól függetlenül.  $Df$  tehát nem állítható elő parciális deriváltak együtteseként. Azonban, ha koordinátázzuk  $D_m$ -et, akkor már parciális deriváltakkal reprezentálhatjuk  $Df$ -et. Közelebbről, ha  $Df(c) = [p]$ , akkor

$$\frac{\partial f(P_m(c^1, \dots, c^{m-1}))}{\partial c^\alpha} = p^\alpha - p^m \quad (\alpha = 1, \dots, m-1).$$

Természetesen, ha  $\phi : D_m \rightarrow D_m^*$  differenciálható függvény, akkor  $D\phi(c) \in \mathbf{L}(D_m, D_m^*)$ , és értelmes ennek a (pozitív, negatív) definittségéről beszélni. Ha  $\phi = [\phi^1, \dots, \phi^m]$ , és mint az előbb az első  $m-1$  komponenssel koordinátázzuk  $D_m$ -et, akkor  $D\phi$  pozitív definittsége egyenértékű a

$$\left\{ \frac{\partial((\phi^\beta - \phi^m) \circ P_m)}{\partial c^\alpha} \mid \alpha, \beta = 1, \dots, m-1 \right\}$$

mátrix pozitív definittségével.

**6.3.** Tekintsük most a

$$C_m := \{c \in D_m \mid c^\alpha > 0, \alpha = 1, \dots, m\}$$

nyílt részhalmazt, amelynek lezártja

$$\overline{C_m} = \{c \in D_m \mid c^\alpha \geq 0, \alpha = 1, \dots, m\}.$$

Nyilvánvaló, hogy  $C_m$  illetve  $\overline{C_m}$  minden elemére  $0 < c^\alpha < 1$  illetve  $0 \leq c^\alpha \leq 1$  ( $\alpha = 1, \dots, m$ ) teljesül.

Vegyük észre, hogy ha  $\overline{C_m}$  egy  $c$  elemének valamelyik komponense egy, akkor a többi komponense nulla. Bevezetjük az  $(1)^\alpha$  jelet arra az elemre, amelynek az  $\alpha$ -ik tagja 1, a többi nulla.

Legyen  $n < m$ . Ha  $a \in C_n$ , akkor  $(a^1, \dots, a^n, 0, \dots, 0) \in \overline{C_m}$ , ahol természetesen  $(m - n)$  nulla áll a zárójelben. A nullával való ilyen kiegészítéssel úgy tekintjük, hogy  $C_n \subset \overline{C_m}$ . Ezel a megállapodással  $C_n$  elemei a  $C_m$  torló-dási pontjai, tehát értelmes olyan határértéket tekinteni, amelyben  $C_m$  elemei tartanak  $C_n$  egy eleméhez.

## 7. Egyéb tudnivaló

Legyen  $I$  nyílt intervallum,  $f_n : I \rightarrow \mathbb{R}$  ( $n \in \mathbb{N}$ ) injektív folytonos függvények, és létezzen  $f := \lim_n f_n$ , szintén injektív folytonos függvény. Azt vizsgáljuk, milyen feltételek mellett igaz, hogy  $\lim_n f_n^{-1} = f^{-1}$ .

Az intervallumon értelmezett injektív folytonos függvények szigorúan monoton nőnek vagy fogynak; tegyük fel az általánosság megszorítása nélkül, hogy az itteni függvények szigorúan monoton nőnek.

Legyen  $y \in \text{Ran } f$ , azaz  $y = f(x)$  valamely  $x \in I$  esetén. Ha  $x_1, x_2 \in I$  és  $x_1 < x$ ,  $x_2 > x$ , akkor  $\lim_n f_n(x_1) = f(x_1) < y < \lim_n f_n(x_2) = f(x_2)$ . Ez azt jelenti, létezik olyan  $\eta > 0$  és  $n_o \in \mathbb{N}$ , hogy minden  $n > n_o$  esetén  $f_n(x_1) < y - \eta$ ,  $y + \eta < f_n(x_2)$ . Intervallum folytonos képe intervallum, ezért az iménti egyenlőtlenség következtében  $y$  (sőt  $y$ -nak egy egész környezete) benne van  $f_n$  értékkészletében, ha  $n > n_o$ .

Továbbá  $f = \lim_n f_n$  miatt nyilvánvaló hogy  $y$ -nak minden  $U$  környezetéhez létezik  $n_U \in \mathbb{N}$  úgy, hogy minden  $n > n_U$  esetén  $f_n(f^{-1}(y)) \in U$ .

Ezen előkészület után megmutathatjuk, hogy ha  $f_n^{-1}$  differenciálható minden  $n$ -re, és az  $y$ -nak van olyan  $K$  környezete, hogy

$$L := \sup\left\{\left|(f_n^{-1})'(z)\right| < \infty \mid z \in K, n \in \mathbb{N}\right\},$$

akkor  $\lim_n f_n^{-1}(y) = f^{-1}(y)$ .

Ugyanis, ha  $n > \max\{n_o, n_K\}$ , akkor a középértéktétel szerint

$$\left|f_n^{-1}(y) - f^{-1}(y)\right| = \left|f_n^{-1}(y) - f_n^{-1}(f_n(f^{-1}(y)))\right| \leq L|y - f_n(f^{-1}(y))|,$$

és a jobb oldal nullához tart, miközben  $n$  tart a végtelenhez.