

Elméleti fizika IV.

Termodinamika és statisztikus fizika

Hraskó Péter

Pécs, 1999.

Tartalom

4. Termodinamika és statisztikus fizika	3
4.1. A termodinamikai egyensúly.	3
4.2. A belső energia operatív meghatározása	4
4.3. A hő mennyiségi definíciója.	5
4.4. A térfogati munka	7
4.5. Az osztott rendszer és a részleges egyensúly	11
4.6. Az entrópia-maximum elve	12
4.7. A stabilitási feltétel	15
4.8. Gyors és lassú kiegyenlítődési folyamatok	19
4.9. Reverzibilitás és irreverzibilitás	20
4.10. Intenzív paraméterek	21
4.11. A termikus egyensúly és a hőmérséklet	25
4.12. A mechanikai egyensúly és a nyomás	27
4.13. Az ideális mechanikai rendszerek entrópiája	28
4.14. A koncentráció-egyensúly és a kémiai potenciál	33
4.15. A Gibbs-Duhem relációk	34
4.16. Az ideális gáz kémiai potenciálja	36
4.17. A barometrikus formula	37
4.18. Az ideális gáz entrópiája	39
4.19. A $dQ = T \cdot dS$ formula	40
4.20. A keveredési entrópia	43
4.21. A maximális adiabatikus munka	46
4.22. A hőerőgép maximális hatásfoka	51
4.23. Az inverz Carnot-ciklus	54
4.24. A másodfajú perpetuum mobile	56
4.25. A 2.főtétel és a fluktuációk	60
4.26. Folyamatok hőtartályban	63
4.27. A szabadenergia mint fundamentális függvény	67
4.28. Különböző "tartályok"	69
4.29. A szabadentalpia	70
4.30. A szabadentalpia mint fundamentális függvény	72
4.31. Összefoglalás a folyamatok irányáról	73
4.32. Az Ω potenciál	75
4.33. Entrópia és információ	76
4.34. Makroállapotok és mikroállapotok	77
4.35. Az információ-mennyiség	79
4.36. A maximális információ-hiány elve	83
4.37. A mikrokanonikus eloszlás	83
4.38. A mikroállapotok száma	84
4.39. Az entrópia additivitása és a Gibbs-faktoriális	86
4.40. Az ideális gáz entrópiája a Boltzmann-formula alapján	88

4.41. A fáziscellák fázistérfogata	90
4.42. Termodinamikai-mechanikai parallelizmus	92
4.43. A kanonikus eloszlás	94
4.44. A Maxwell-Boltzmann eloszlás	96
4.45. A nagy kanonikus eloszlás	100
4.46. A Gibbs-faktoriális érvényességének korlátai	102
4.47. A mikroállapotok indexelése betöltési számokkal	105
4.48. Az ideális Bose- és Fermi-gáz	108
4.49. Az elektrongáz fémekben	111
4.50. A hőmérsékleti sugárzás	115
4.51. A Kirchhoff-tétel	117
4.52. A hőmérsékleti sugárzás termodinamikája	122
4.53. A Planck-spektrum	125
4.54. A szilárd anyagok fajhője	129
4.55. A 3.főtétel (Nernst-tétel)	133
4.56. Izentropikus folyamatok és a spin	135

4. Termodinamika és statisztikus fizika

A kurzus két részből áll: a termodinamikából és a statisztikus fizikából. Mindkét téma nagyon széles, ezért azt a konkrét célt tűzzük ki, hogy elsősorban az entrópia fogalmát analizáljuk mind termodinamikai, mind statisztikus fizikai szempontból. Az analízis során természetesen érinteni fogjuk a két tudományág számos alapvető kérdését.

A tárgyalást a termodinamika alapfogalmainak összefoglalásával kezdjük.

4.1. A termodinamikai egyensúly.

A tapasztalat szerint az *izolált* rendszerek spontán módon egyszerű állapotba kerülnek (*relaxáció*). A termodinamika alap-objektumai ezek az egyszerű állapotok, amelyeket egyensúlyi állapotoknak nevezünk.

0.Főtétel: Az *egyszerű rendszereknek* vannak olyan speciális állapotai (az u.n. *egyensúlyi állapotok*), amelyek makroszkópikus szempontból egyértelműen jellemezhetők U belső energiájukkal, V térfogatukkal, és az $N^{(1)}, N^{(2)}, \dots, N^{(r)}$ molekula (részecske) számokkal. Az r a komponensek száma. A relaxációs folyamatok végállapotai ebbe a kategóriába tartoznak.

Megjegyzések:

a)Ebben a főtételben egyszerre (és egymáson keresztül) értelmezzük az "egyensúly" és az "egyszerű rendszer" fogalmát. A legegyszerűbb — és egyben számunkra legfontosabb — rendszerek, ahol ezeknek a fogalmaknak világos értelme van, a gázok, gőzök, homogén folyadékok.

b)Az U belső energia a rendezetlen molekuláris mozgás teljes (kinetikus plusz potenciális) energiája.

c)Az $N^{(i)}$ ($i = 1, 2, \dots, r$) számok a molekulaszámok, amelyek rendkívül nagyok, az $N_A = 6.023 \times 10^{23}$ Avogadro-szám nagyságrendjébe esnek. A gyakorlati számításokban ezért kényelmesebb a

$$\nu^{(i)} = \frac{N^{(i)}}{N_A}$$

mólszám használata. Az elméleti fizikában főleg általános formulákat használunk, és nem jelent problémát, ha egy szám nagy. Ezért dolgozunk a molekulaszámokkal.

d)Az $U, V, N^{(1)}, \dots, N^{(r)}$ mennyiségek (állapotjelzők) *extenzívek*: ha az egyensúlyi állapotú gázt gondolatban kettébontjuk, akkor ezek a mennyiségek additívek, pl. $U = U_1 + U_2$. Megjegyezzük, hogy az additivitás csak akkor igaz, ha a részecskék között rövidhatótávolságú molekuláris erők hatnak. A Coulomb erő nem ilyen, ezért a töltött részecskékből álló rendszerekben az energia nem additív. Ha $r = 1$, a rendszert *egykomponensűnek* nevezzük.

e)Honnan tudjuk praktikusán, hogy egy rendszer egyensúlyi állapotban van? A 0.főtétel alapján ezt akkor mondhatjuk, ha már elég sokáig magára hagyva létezett. Az "elég sokáig" azt jelenti, hogy már nem következnek be észrevehető változások.

4.2. A belső energia operatív meghatározása

Ha egy egyszerű rendszer térfogatát és összetételét (az $N^{(i)}$ -ket) megadjuk, ezzel még nem rögzítettük egyértelműen az egyensúlyi állapotát: melegítéssel, rázással stb. észrevehető változásokat idézhetünk elő benne (pl. melegebbnek találhatjuk). A 0.Főtétel alapján azonban tudjuk, hogy ezek az egyensúlyi állapotok *csak az U belső energia nagyságában különbözhetnek egymástól*. Ez a tény — az energiamegmaradás törvényével együtt — lehetőséget ad arra, hogy egyértelműen meghatározhassuk két különböző egyensúlyi állapot belső energiájának a különbségét.

Ehhez először teljesen izoláljuk (hőszigeteljük) a rendszert valamelyik (A) egyensúlyi állapotában¹, majd mechanikai munkát végzünk rajta, amelynek mennyisége a mechanikából ismert módon meghatározható.

Ha pl. az 1. ábra kaloriméterében t ideig ω körfrekvenciával forgatjuk a propellert, miközben M forgatónyomatékokat fejtünk ki, a rendszeren végzett munka értékét az $M \cdot \omega \cdot t$ szorzat adja meg, amelynek mindhárom tényezője megmérhető.

A munkavégzés eredményeképpen a rendszer az A állapotból egy másik B állapotba kerül. Az energiamegmaradás tétele alapján a két állapot (belső) energiakülönbsége

$$U_B - U_A \equiv \Delta U = M \cdot \omega \cdot t \quad (\text{hőszigetelt}). \quad (1)$$

Ezzel a módszerrel bármely két egyensúlyi állapot közötti belső energia különbség meghatározható.



1. ábra

A munkavégzésnek más konkrét módjai is lehetségesek, ezért célszerű általános jelölést bevezetni a rendszeren végzett munkára.

Előjelkonvenció:

$\Delta W \equiv$ a rendszer által végzett munka,

$-\Delta W \equiv$ a rendszeren végzett munka,

azaz ha $\Delta W > 0$, akkor a rendszer végez munkát, ha $\Delta W < 0$, akkor a rendszeren történik munkavégzés.

¹A továbbiakban az "egyensúlyi" jelzőt gyakran elhagyjuk az állapot mellől, ha az összefüggésből világos, hogy egyensúlyról van szó.

Az 1. ábra kaloriméterében tehát

$$\Delta W = -M \cdot \omega \cdot t. \quad (2)$$

A (1) és a (2) összevetéséből

$$\Delta U = -\Delta W \quad (\text{hőszigetelt rendszerre}).$$

Szavakban: Hőszigetelt rendszer belső energiája annyival nő, amennyi munkát végzünk a rendszeren.

4.3. A hő mennyiségi definíciója.

Rögzítsük gondolatban az A , B állapotot, de a rendszeren végzett ΔW munka legyen — mondjuk — kisebb, mint $\Delta U = U_B - U_A$. Ahhoz, hogy az A -ból mégis eljussunk B -be, meg kell szüntetnünk a rendszer hőszigetelését, és melegítenünk kell, amelynek során valamekkora hőt közlünk vele. A közölt hő ΔQ mennyiségét a ΔU és a rendszeren végzett $-\Delta W$ munka különbsége méri:

$$\Delta Q \equiv \Delta U + \Delta W. \quad (3)$$

Ez a definíció azért tartalmaz, mert a jobboldalon mindkét tag mechanikai úton egyértelmű módon megmérhető.

Előjelkonvenció:

$$\Delta Q \equiv \text{a rendszer által felvett hő,}$$

$$-\Delta Q \equiv \text{a rendszer által leadott hő,}$$

azaz ha $\Delta Q > 0$, akkor a rendszer hőt vesz fel, $\Delta Q < 0$ -nál pedig hőt ad le.

1.Főtétel (ekvivalencia tétel): Egy folyamat során a rendszernek átadott hőt úgy kapjuk, hogy a belső energia megnövekedéséből levonjuk a rendszeren végzett munkát: $\Delta Q = \Delta U - (-\Delta W)$, vagy másképpen kifejezve ugyanezt, a belső energia megnövekedéséhez hozzáadjuk azt a munkát, amelyet közben a rendszer végzett.

Az 1.Főtétel az energiamegmaradás tételének termodinamikai alakja. Az "ekvivalencia tétel" elnevezés arra utal, hogy a hő az energiaátadás egy fajtája. Ezt a feltevést már a 0.Főtételbe beleépítettük azzal, hogy az egyensúlyi állapotot meghatározó extenzív mennyiségek közé nem vettünk be külön "hőt". A hő-energia ekvivalencia nem volt mindig ilyen világos, és a hő egységét (kalória) az energia egységétől (joule) függetlenül rögzítették. Az első főtétel szerint azonban a kalória is az energia egysége, ezért a *cal* és a *J* éppen úgy konstansszorosai egymásnak, mint a kilométer és a méter. Arányukat azonban kísérletileg kell megállapítani, mivel eredetileg nem egymáshoz viszonyítva definiálták őket. A tapasztalat szerint $1 \text{ cal} = 4,1868 \text{ J}$ ("a hő mechanikai ekvivalense").

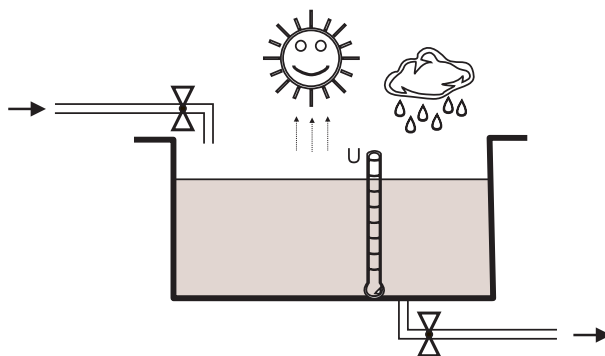
* * *

Fontos megjegyzés a Δ értelméről:

Az igaz, hogy $\Delta U = U_B - U_A$, de a $\Delta Q = Q_B - Q_A$, és a $\Delta W = W_B - W_A$ képleteknek *egyáltalán nincs értelmük*.

Ennek az az oka, hogy az egyensúlyi állapotok jellemzői között megtaláljuk az U belső energiát, a "hőt" és a "munkát" azonban nem. Ez utóbbiak ugyanis az *energiaátadás különböző formái*, tehát a hőn mindig hőátadást, a munkán mindig munkavégzést értünk.

A "halastó példa":



2. ábra

A tóban a teljes vízmennyiség az U analogonja. A csövön a forrásból beérkező víz szimbolizálja a gázon végzett munkát, az eső a gáznak átadott hőt (párolgás = negatív eső). Ha a medencébe beállítunk egy skálával ellátott rudat, akkor ezen a skálán leolvashatjuk a teljes vízmennyiséget. A kalibrálás úgy történik, hogy a medencét lefedjük (hogy ne érje az eső), a vizet leeresztjük, majd a forrásból jövő csövön fokozatosan feltöltjük. Mivel a csövön át érkező víz mennyiségét megmérhetjük, megállapíthatjuk a teljes vízmennyiség és a skálaosztás kapcsolatát (ez az eljárás hasonlít az U meghatározásához munkavégzés segítségével.)

Vonjuk ki a lefolyócsövön valamilyen meghatározott idő alatt eltávozó víz mennyiségéből a másik csövön ugyanezen idő alatt érkező víz mennyiségét, és a különbséget jelöljük ΔW -vel. Vízórák segítségével az előjeles ΔW egyértelműen meghatározható. A ΔW a gáz által végzett nettó munka analogonja.

Az eső és a párolgás is ad (ugyanarra az időre vonatkoztatva) egy nettó vízhozamot, amelyet ΔQ -val jelölünk (az eső mennyiségéből kivonjuk az elpárolgott vízmennyiséget). Az előjeles ΔQ a hőátadás analogonja.

Kérdés: Hogyan lehet megmérni az esőből és a párolgásból származó ΔQ nettó vízhozamot?

Nyilván $\Delta Q = \Delta U + \Delta W$. Ennek a képletnek, amely az 1.Főtétel analogonja, teljesen világos a jelentése. Ugyanakkor az is nyilvánvaló, hogy a tó vizében nem

különböztethető meg a forrásvíz az esővíztől (a tónak nincs W -je és Q -ja, csak U -ja van).

A félreértések elkerülésére sokan (helyesen) az 1.Főtételt az (3) helyett a következő két képlet valamelyikével írják fel:

$$\begin{aligned}\Delta Q &\equiv \Delta U + \Delta W \\ q &\equiv \Delta U + w.\end{aligned}$$

A második képletben q maga a *hőátadás*, w maga a *munkavégzés*, és ez a jelölés nem sugallja azt, hogy pl. a hőátadás a testben felhalmozott (nemlétező) hőmennyiség megváltozása lenne. A Δ jelölés pedig kifejezetten felhívja erre a figyelmet.

Elvileg az lenne a helyes, ha e két jelölésmód közül az egyiket használnánk. Azonban mindmáig a pongyola Δ jelölés az elterjedtebb, ezért mégis ezt fogjuk használni. Ez azért nem igazán veszélyes, mert úgyis pontosan észben kell tartani, hogy csak ΔU az, ami két belső energia különbsége, a ΔQ és a ΔW egyetlen szimbólumként (nem különbségként) értendő. Ugyanez a helyzet akkor is, ha infinitezimális megváltozásokkal foglalkozunk, és a Δ helyett d -t írunk.

4.4. A térfogati munka

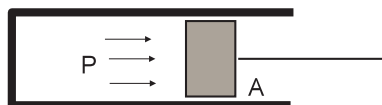
Ha A és B két egymáshoz infinitezimálisan közeli egyensúlyi állapot, akkor a (3)-t a

$$dQ = dU + dW \quad (4)$$

alakban írjuk fel.

A dW fontos speciális esete a *térfogati munka*:

$$dW = P \cdot dV. \quad (5)$$



3. ábra

Bizonyítás: Mozdítsuk el a dugattyút dx -el olyan irányba, amely egybeesik a nyomás irányával. Mivel a rendszer $P \cdot A$ erővel hat a dugattyúra (A a dugattyú felszíne), és az elmozdulás irányában hat, ezért a rendszer által végzett dW munka $P \cdot A \cdot dx = P \cdot dV$ -vel egyenlő.

Ha az első főtételben a munkatag tisztán térfogati, akkor a tétel a

$$dQ = dU + PdV \quad (6)$$

alakot veszi föl.

Kérdés: Érvényes-e (5) véges térfogatváltozásra is, azaz igaz-e a $\Delta W = P \cdot \Delta V$ képlet?

Nem igaz, ugyanis a térfogat változásakor a nyomás változik, és ezért nincs meghatározva az a P , amivel ΔV -t szorozni kellene. *Ha egyáltalán igaz az, hogy P a V -nek meghatározott függvénye, akkor véges térfogatváltozásnál a*

$$\Delta W = \int P(V) \cdot dV$$

érvényes. A térfogat (a belső energiával és a kémiai összetétellel együtt) azonban csak egyensúlyi állapotban határozza meg a nyomást. Ezért csak akkor létezhet meghatározott $P(V)$ függvény, ha a térfogatváltozás olyan lassú, hogy a gáz minden pillanatban fel tudja venni egyensúlyi állapotát. Az ilyen lassú folyamatot nevezzük *kvázisztatikusnak*. De még ez sem teljesen elegendő: a hőátadás módját is rögzíteni kell, pl. úgy, hogy a gáz legyen közben hőszigetelt (*adiabatikus* folyamat), vagy pl. úgy, hogy a hőmérséklete vagy a nyomása legyen állandó (izoterm, izobár folyamat).

1.Feladat: Tekintsünk hőszigetelt ideális gázt, amelynek V_A térfogatát növeljük meg V_B -re egyszer kvázisztatikusan, egyszer pedig "a lehető leggyorsabban" (pillanatszerűen). Ugyanaz lesz-e a két esetben a nyomás a folyamat után beálló egyensúlyi állapotban?

Megoldás: Nem lesz ugyanaz. Legyen az A állapotban a belső energia U_A . kvázisztatikus tágulásnál a gáz munkát végez, és mivel hőszigetelt, a belső energiája lecsökken: $U_{B1} < U_A$. A második esetben azonban a térfogatnövelés során a gáz nem végez munkát, mert "leszakad a dugattyúról", így $U_{B2} = U_A > U_{B1}$. Mivel nagyobb belső energiához nagyobb nyomás tartozik, ezért $P_{B1} < P_{B2}$.

Megjegyzés: Ahhoz, hogy a dugattyú "leszakadjon" a molekulákról, gyorsabban kell mozognia, mint a gáz molekulái. Ez — hétköznapi mértékkel mérve — rendkívül nagy sebesség, körülbelül a hang terjedési sebességével egyezik meg a gázban. A kvázisztatikusság ezért teljesülhet a dugattyú olyan sebességénél is, amely a hétköznapi életben előforduló sebességekhez képest ugyan nagy, a hangsebességhez képest azonban kicsi. Ha ilyen sebességet választunk, az adiabatikusság feltétele automatikusan teljesül, mivel — egyszeri kitérülésnél — a hőátadásra nincs idő. Ez az oka annak, hogy néha adiabatikus folyamaton a gyorsan végbemenő folyamatokat értik. Ez azonban félrevezető értelmezés, mert az adiabatikusság lényege nem a folyamat gyorsasága, hanem a hőátadás hiánya.♣

A példa mutatja, hogy az "adiabatikus" jelző nem jellemzi egyértelműen a folyamatot, mert a "kvázisztatikus adiabatikus" és a "nem kvázisztatikus adiabatikus" folyamatok között lényeges különbség van. Az izoterm, izobár, és általában az *iz*-zel kezdődő folyamatok fogalmába automatikusan beleértjük a kvázisztatikusságot, az adiabatikus folyamat fogalmába azonban nem. Látni fogjuk (4.19 fejezet), hogy a kvázisztatikus adiabatikus folyamatokban az entrópia állandó, ezért ezeket a folyamatokat *izentrópiikusnak* nevezzük.

2.Feladat: Igaz-e, hogy (3) csak kvázisztatikus folyamatokra érvényes?

Válasz: Nem, mindig érvényes.♣

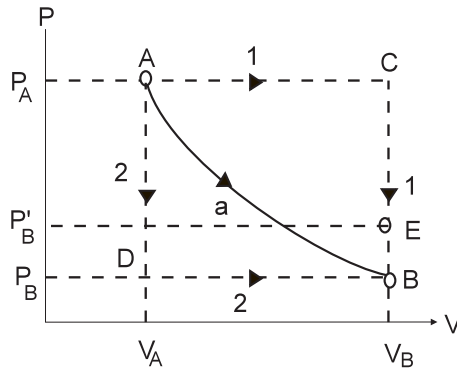
3.Feladat: Az egyatomos ideális gáz nyomását kvázisztatikus adiabatikus térfogatváltozásnál

a

$$P = \eta \cdot \frac{1}{V^{5/3}} \quad \eta = \text{konstans} \quad (7)$$

képlet határozza meg.

a)Határozzuk meg a $V_A \rightarrow V_B$ adiabatikus tágulásnál végzett munkát.



4. ábra

Megoldás: A PV diagrammon a rendszer által végzett munka a $P(V)$ görbe alatti területtel egyezik meg.

Az adiabatikus folyamatot különböztessük meg a alsó indexszel:

$$\Delta W_a = \int_{V_A}^{V_B} P dV = \eta \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V^{5/3}} = \frac{3\eta}{2} \left[\frac{1}{V_A^{2/3}} - \frac{1}{V_B^{2/3}} \right] = \frac{3}{2} [P_A V_A - P_B V_B]. \quad (8)$$

Az utolsó lépésben azt használtuk fel, hogy (7) szerint

$$\eta = P_A V_A^{5/3} = P_B V_B^{5/3},$$

adiabatikus változásnál a $PV^{5/3}$ szorzat értéke nem változik.

A rajz szerint $V_B > V_A$, ezért ΔW_a pozitív, tehát a folyamat során a rendszer (a gáz) végez munkát. Mivel a folyamat adiabatikus (hőcsere nincs), a munkavégzés a gáz belső energiájának rovására történik: $U_B < U_A$, és (8) alapján $\Delta U \equiv U_B - U_A = -\Delta W_a = \frac{3}{2} P_B V_B - \frac{3}{2} P_A V_A$. Ez a képlet összhangban van azzal, hogy az egyatomos ideális gáz belső energiája $\frac{3}{2} PV$ -vel egyenlő.

b) Határozzuk meg a hőt a rajz szerinti 1. folyamatra.

Megoldás: A folyamat $A \rightarrow C$ szakaszában folyamatosan hőt kell közölnünk a gázzal, hogy a nyomás csökkenését kompenzáljuk, a $C \rightarrow B$ szakaszon pedig hőt kell elvonnunk, hogy állandó térfogaton a nyomás csökkenjen. A keresett ΔQ_1 ennek a két folyamatnak az eredője.

Az 1. Főtétel szerint

$$\Delta Q_1 = (U_B - U_A) + \Delta W_1,$$

amelyben

$$\Delta W_1 = P_A \cdot (V_B - V_A) = AC \text{ alatti terület} > 0.$$

Az $U_B - U_A$ nem függ attól, milyen folyamattal jutottunk az A állapotból a B állapotba, és — mint láttuk, — megegyezik az adiabatikus folyamatban a rendszeren végzett munkával, ezért

$$\Delta Q_1 = \Delta W_1 - \Delta W_a = AaBC \text{ idom területe.}$$

A ΔQ_1 tehát pozitív, az $A \rightarrow C$ szakaszon több hőt közlünk a gázzal, mint amennyit a $C \rightarrow B$ szakaszon elveszünk.

c) Határozzuk meg a hőt a 2. folyamatra.

Megoldás:

$$\Delta Q_2 = \Delta U + \Delta W_2 = -AaBD \text{ idom területe} < 0,$$

mert

$$\Delta W_2 = P_B \cdot (V_B - V_A) < \Delta W_a = -\Delta U.$$

Mint látjuk, a ΔW és a ΔQ függ attól, milyen folyamatban (milyen állapotokon keresztül) jutunk el az A állapotból a B állapotba. Ez mutatja, hogy a B ponthoz — a PV sík pontjaihoz (az egyensúlyi állapotokhoz) általában — nem rendelhető se "hő", se "munka". Belső energia azonban rendelhető hozzájuk, ezért az U változása nem függ az úttól. ♣

d) Mekkora lesz a nyomás, ha a $V_A \rightarrow V_B$ tágulás pillanatszerű?

Megoldás: Jelöljük a keresett nyomást P'_B -vel. Az 1. feladatból tudjuk, hogy pillanatszerű tágulásnál a belső energia nem változik, ezért $P'_B V_B = P_A V_A$, ahonnan $P'_B = \frac{V_A}{V_B} \cdot P_A$. Mivel $V_A < V_B$, ez a nyomás kisebb a kiinduló P_A -nál és nagyobb a kvázisztatikus adiabatikus tágulásban kapott P_B -nél:

$$P_B = \left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{5/3} \cdot P_A < \frac{V_A}{V_B} \cdot P_A = P'_B \quad (V_A < V_B).$$

A 4. ábrán az E pont felel meg a pillanatszerű tágulás után kialakuló egyensúlyi állapotoknak. Az A és az E pontot nem köthetjük össze semmiféle vonallal, mert az ilyen átmenet közben a gáz nincs egyensúlyi állapotban és a PV diagram pontjai az egyensúlyi állapotoknak felelnek meg. ♣

4.5. Az osztott rendszer és a részleges egyensúly

Ha egy rendszert (gázt) falakkal részekre osztunk, *osztott rendszert* kapunk. Felteszünk, hogy a falak rögzítettek, hőszigetelők (adiabatikusak), és nem engednek át részecskéket (impermeábilisak). Az egyes részeket részrendszernek, alrendszernek, vagy cellának nevezzük. A cellák száma tetszőleges lehet. Gyakran használunk például kettéosztott rendszert, és sokszor csak gondolatban végezzük el a rendszer felosztását. A cellák számát felülről csak az a feltétel korlátozza, hogy minden cellába jusson elég molekula ahhoz, hogy a termodinamika törvényeit cellánként alkalmazhassuk.

Az osztott rendszert, mint egészet, akkor nevezzük *zárt*nak, ha megfelelő falakkal teljesen el van zárva a világ többi részétől.

Egy osztott rendszer nem egyszerű rendszer, mert egyensúlyi állapotát rengeteg adat jellemzi: minden cellára meg kell adni a térfogatot, a nyomást és a molekulaszámokat. Mivel a cellák egymástól tökéletesen el vannak szigetelve, a különböző cellák adatai teljesen függetlenek egymástól.

Képzeljük most el, hogy egy osztott rendszerben a falakat hirtelen megszüntetjük, vagyis egyszerű rendszert csinálunk belőle. A (nem osztott) gáznak azt az állapotát, amely közvetlenül a falak megszüntetése utáni pillanatban áll fenn, *részleges (vagy parciális) egyensúlynak* nevezzük. Az elnevezéssel azt akarjuk kifejezésre juttatni, hogy noha a gáz, mint egész, nincs egyensúlyban, bizonyos részei (azok, amelyek a részrendszereket alkották) önmagukkal egyensúlyban vannak.

A részleges egyensúlyt ugyanaz a rengeteg adat jellemzi, ami a falak megszüntetése előtt jellemezte az osztott rendszert, hiszen az állapot nem változhat meg egy pillanat alatt.

A részleges egyensúly *nem* egyensúlyi állapot, mert a falak megszüntetését követően a gázban spontán kiegyenlítődési folyamat (relaxáció) indul meg. Ennek a folyamatnak a végállapota már valódi egyensúlyi állapot lesz.

Az egyszerű rendszerek egyensúlyi állapotaiból kiindulva az osztott rendszer és a részleges egyensúly fogalmának segítségével tágítani lehet azoknak a rendszereknek a körét, amelyeket termodinamikailag le tudunk írni. A homogén egyensúlyi állapotban a hőmozgás következtében állandóan létrejövő és megszűnő inhomogenitásokat például felfoghatjuk részleges egyensúlyi állapotként. A 4.7 fejezetben ebből a nézőpontból tárgyaljuk majd az egyensúlyi állapotok stabilitását.

Az osztott és az osztatlan rendszer között vannak fontos átmeneti esetek. Megtehetjük például, hogy nem távolítjuk el az osztott rendszer falait, hanem csak — mondjuk — a hőszigetelő tulajdonságukat szüntetjük meg (azaz adiabatikusból diatermikusá tesszük őket). Ebben az esetben olyan gáz jön létre, amely csak a hőkicserélődés szempontjából van részleges egyensúlyban, mert csak hőáramlás indul meg benne, és a relaxációs folyamat végén csak a belső energia eloszlása szempontjából kerül igazi egyensúlyba. A nyomás például továbbra is különbözni fog a különböző cellákon belül. Megtehetjük azt is, hogy a falakat meghagyjuk adiabatikusnak, csak rögzítésüket szüntetjük meg (dugattyúvá változtatjuk őket). Az alábbiakban az ilyen átmeneti

eseteknek is fontos szerepe lesz.

Az elmondottak illusztrálására tekintsünk egy *kettéosztott zárt* rendszert (5.ábra). Az egyszerűség kedvéért azt is tegyük fel, hogy a gáz egykomponensű.

Ebben az esetben az osztott rendszert hat adat jellemzi: U_1, V_1, N_1 és U_2, V_2, N_2 .

Változtassuk a falat hirtelen adiabatikusból diatermikussá. A változtatás pillanatában részleges egyensúlyi állapotú gázt kapunk, amelyet ugyanaz a hat adat jellemez, amely az osztott gázt jellemezte.

A változtatást követően azonban hőcsere indul meg, azaz belső energia áramlik a rendszer egyik részéből a másikba. Ez addig folyik, amíg a belső energiák eloszlása szempontjából egyensúly alakul ki a két részrendszer között.

Jelöljük a belső energiák egyensúlyi értékeit \bar{U}_1 -el és \bar{U}_2 -vel. Természetesen általában $\bar{U}_1 \neq U_1$, és $\bar{U}_2 \neq U_2$. De az energiamegmaradás törvénye annyit megkövetel, hogy az

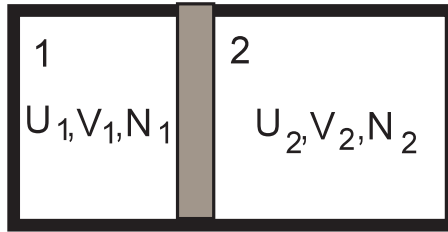
$$\bar{U}_1 + \bar{U}_2 = U_1 + U_2$$

egyenlőség teljesüljön.

De mi lesz akkor, ha "véletlenül" az osztott rendszer energiái *megegyeznek* az egyensúlyi energiákkal, azaz $U_1 = \bar{U}_1$ és $U_2 = \bar{U}_2$?

Ebben a speciális esetben *nem indul be* kiegyenlítődési folyamat, és a fal diatermikussá tétele után nem részleges egyensúlyi, hanem (a belső energia szempontjából) valódi egyensúlyi állapot alakul ki.

Nyilván nagyon fontos tudni, mi lehet az az elv, amelyik az osztott rendszer paramétereit közül kiválasztja azokat, amelyek egyensúlyi állapotnak felelnek meg és ezáltal meghatározza a kiegyenlítődési folyamatok irányát. Ez az elv az *entrópia elv*.



5. ábra

4.6. Az entrópia-maximum elve

2.Főtétel:

- a. Minden egyensúlyban lévő egyszerű rendszerhez rendelhető egy S függvény — a rendszer entrópiája —, amely a rendszer állapotát jellemző $U, V, N^{(1)}, N^{(2)}, \dots, N^{(r)}$ extenzív paraméterek függvénye, és a belső energia növekedésével monoton nő.

- b. Egy osztott rendszer entrópiája a részrendszerek entrópiájának összegével egyenlő. Ez a tulajdonság — az *additivitás* — azt fejezi ki, hogy az entrópia extenzív mennyiség.
- c. A részleges egyensúlyi állapot entrópiája megegyezik annak az osztott rendszernek az entrópiájával, amelyből a falak bizonyos szigetelő tulajdonságainak megszüntetésével keletkezett.
- d. A részleges egyensúlyi állapotból kialakuló egyensúlyi állapotot az a feltétel határozza meg, hogy entrópiája legyen a lehető legnagyobb érték, amely a falak még megmaradó szigetelő tulajdonságaival (és a megmaradási tételekkel) összefér.

Az alábbiakban magyarázó megjegyzéseket fűzünk ehhez az összetett definícióhoz.

Miről van itt egyáltalán szó? Azt vizsgáljuk, hogy ha egy hőszigetelt edényben a gáz *nincs* egyensúlyi állapotban és ezért relaxációs folyamatok indulnak meg benne, milyen állapotjelzők jellemzik majd azt az egyensúlyi állapotot, amely végül a kiegyenlítődési folyamatok befejeződése után kialakul. A 2.főtétel abban az esetben ad választ erre a kérdésre, ha a kiinduló nemegyensúlyi állapot részleges egyensúlyi állapotként fogható fel. Ebben az esetben a következő módon kell eljárni:

1.A részleges egyensúlyi állapotot falak segítségével gondolatban osztott rendszerre alakítjuk át (ha valóban osztott rendszerből jött létre, a falakat gondolatban visszaállítjuk).

2.A rendelkezésre álló teljes U belső energiát és a teljes rendszer N darab molekuláját minden lehetséges módon szétosztjuk az osztott rendszer cellái között.

3.Minden egyes leosztásnál a **b.** pont alapján kiszámítjuk az osztott rendszernek az adott leosztáshoz tartozó entrópiáját. A különböző leosztásokhoz általában különböző entrópiát kapunk.

4.Kiválasztjuk azt a leosztást, amelyhez a legnagyobb entrópia tartozik. A **d.** pont alapján ez a leosztás valósul meg abban az egyensúlyi állapotban, amely a relaxációs folyamatok végén létrejön. A maximális entrópiájú osztott rendszer az, amelynek falait megszüntetve nem részleges, hanem valódi egyensúlyi állapotot kapunk. Minden egyéb esetben kiegyenlítődési folyamat indul meg, amely a maximális entrópiájú állapot felé közelíti a rendszert.

A következő fejezet végén ezt az eljárást egy konkrét (bár nem egy valódi fizikai rendszerre vonatkozó) példán illusztráljuk.

Az elmondottak alapján nyilvánvaló, hogy a kiinduló nemegyensúlyi állapot entrópiája bizonyosan kisebb, mint a belőle kialakuló egyensúlyi állapot entrópiája, vagyis *a zárt rendszerekben spontán végbemenő kiegyenlítődési folyamatok eredményeképpen az entrópia mindig nő.* Ez az entrópia-növekedés törvénye.

Az entrópia-maximum elvét természetesen csak akkor alkalmazhatjuk a relaxációs folyamat végállapotának tényleges meghatározására, ha ismerjük az S konkrét függvényalakját,

az u.n. *fundamentális függvényt*. Az elnevezés magyarázata az, hogy a *fundamentális függvény ismerete tartalmazza az összes termodinamikai információt a rendszerről*. Más szavakkal: a termodinamika *kész recepteket* nyújt arra, hogy az $S(U, V, N^{(1)}, \dots, N^{(r)})$ ismeretében bármilyen termodinamikai kérdésre megfelelhessünk. A fundamentális függvény szerepe ebből a szempontból emlékeztet a Lagrange-függvény szerepére a mechanikában.

Arra azonban nincs recept, hogyan lehet megtalálni ezt a függvényt. Két úton lehet próbálkozni:

a) Minél több kísérleti-tapasztalati termodinamikai tényrt ismerünk, annál nagyobb az esély arra, hogy *kitaláljuk* azt a fundamentális függvényt, amely a receptek alapján megmagyarázza ezeket a tényeket.

b) A rendszer atomi-molekuláris szerkezetének ismeretében a statisztikus fizika elvben lehetővé teszi a fundamentális függvény kiszámítását.

Az ideális gáz példáján mindkét eljárást be fogjuk mutatni.

Az entrópia additivitása korlátozást ró a fundamentális függvény matematikai alakjára.

Vegyünk egy V térfogatú, U belső energiájú, $N^{(1)}, \dots, N^{(r)}$ molekulaszámú egyensúlyi állapotú gázt. A gáz entrópiája $S(U, V, N^{(1)}, \dots, N^{(r)})$ -el egyenlő.

Ezt a gázt osszuk fel gondolatban n darab azonos térfogatú részrendszerre (osztott rendszerként képzeljük el). A térfogatok egyenlőségéből következik, hogy a belső energia és a részecskeszámok is egyenlően oszlanak meg a részrendszerek között. A fundamentális függvény ismeretében az egyes alrendszerek entrópiája $S(U/n, V/n, N^{(1)}/n, \dots, N^{(r)}/n)$ -el egyenlő. Mivel n darab ilyen egyforma alrendszer van, ezért az additivitás alapján a gáz teljes entrópiája ennek a kifejezésnek n -szerese:

$$S(U, V, N^{(1)}, \dots, N^{(r)}) = n \cdot S(U/n, V/n, N^{(1)}/n, \dots, N^{(r)}/n).$$

Ennek a relációnak korábban (Mechanika jegyzet, 1.16 fejezet) másik alakjával találkoztunk, amelyet $n = 1/\lambda$ helyettesítéssel kapunk:

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N^{(1)}, \dots, \lambda N^{(r)}) = \lambda S(U, V, N^{(1)}, \dots, N^{(r)}). \quad (9)$$

A (9) azt mutatja, hogy az entrópia a változóinak homogén első fokú függvénye. Ezt a korlátozást rója az entrópia additivitása a fundamentális függvény matematikai alakjára..

Speciálisan egykomponensű rendszer esetében $\lambda = 1/N$ választással azt találjuk, hogy

$$S(U, V, N) = N \cdot s(u, v), \quad (10)$$

ahol $u = U/N$, $v = V/N$, $s(u, v) = S(U/N, V/N, 1)$ az egy részecskére jutó belső energia, térfogat és entrópia.

4.Feladat: Az alábbi függvények egy-egy hipotetikus termodinamikai rendszer fundamentális függvényei (a , b pozitív konstansok). Válasszuk ki közülük azokat, amelyek elegendenek az additivitás követelményének.

$$\begin{aligned}
A) S &= a(N \cdot V \cdot U)^{1/3} \\
B) S &= a \cdot \left(\frac{N \cdot U}{V} \right)^{2/3} \\
C) S &= a \cdot (N \cdot U - b \cdot V^2)^{1/2} \\
D) S &= a \cdot \frac{V^3}{N \cdot U} \\
E) S &= a \cdot (N^2 \cdot V \cdot U^2)^{1/5} \\
F) S &= a \cdot N \cdot \ln \frac{UV}{b \cdot N^2} \\
G) S &= a\sqrt{N \cdot U} \cdot e^{-b \cdot V^2/N^2} \\
H) S &= a\sqrt{N \cdot U} \cdot e^{-b \cdot UV/N}.
\end{aligned}$$

Megoldás: A B) és a H) kivételével mind kielégíti az additivitást. Az A) pl. eleget tesz (9)-nak, ugyanis

$$a(\lambda N \cdot \lambda V \cdot \lambda U)^{1/3} = \lambda \cdot a(N \cdot V \cdot U)^{1/3} \clubsuit$$

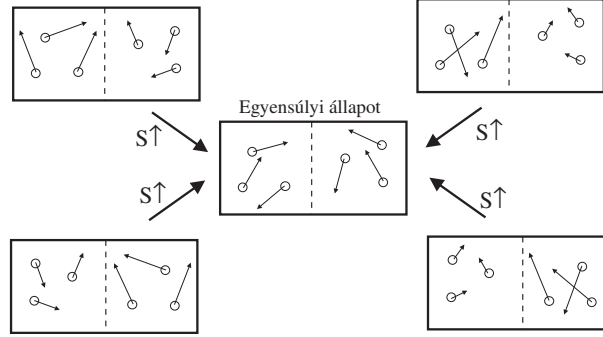
4.7. A stabilitási feltétel

A homogén elsőfokúságon kívül a reális rendszerek fundamentális függvényére további feltételt ró az a követelmény, hogy az egyensúlyi állapot legyen *stabil*. A 6.ábrán a középső rajz a gáz egyensúlyi állapotát szimbolizálja. A szaggatott vonal két képzeletbeli alrendszerre bontja fel a rendszert. Egyensúlyban mindkét alrendszerben (átlagosan) ugyanannyi molekula van és az átlagos belső energia is ugyanakkora. Ideális gáznál a belső energia a molekulák kinetikus energiájának az összegével azonos, ezért a belső energiák egyenlőségét szematikusan úgy ábrázoltuk, hogy mindegyik molekula sebességvektorát azonos nagyságúnak tüntettük fel.

Az ábrán négy részleges egyensúlyi állapotot is felrajzoltunk ugyanilyen szematikusan módon. Ezek olyan részleges egyensúlyok, amelyekben a molekulaszám eloszlása megmaradt egyensúlyinak, a belső energia azonban különböző a jobb- és a baloldali részrendszerben. Ilyen (és ennél bonyolultabb) részleges egyensúlyi állapotok a katóikus hőmozgás (fluktuációk) következtében folyamatosan létrejönnek. Mivel azonban entrópiájuk kisebb, mint az egyensúlyi állapot entrópiája, az entrópiánövekedés törvénye következtében ezekben a részleges egyensúlyi állapotokban az egyensúlyba történő visszarendeződés tendenciája erősebb, mint a fluktuáció további növelésének a tendenciája, ezért az egyensúly hamar visszaáll. Ez jelenti azt, hogy az egyensúly stabil.

Az analógia a mechanikai egyensúllyal nyilvánvaló. A gödörben nyugvó golyó stabil egyensúlyi helyzetben van, mert ha ebből az állapotából kimozdítjuk, olyan

erő kezd hatni rá, amely visszaállítani igyekszik az eredeti helyzetet. A golyó a hegy tetőpontján is egyensúlyban van, de ez instabil egyensúly, mert a kis elmozdulásoknál létrejövő erő az egyensúlytól való további eltávolodást segíti elő.



6. ábra

Indexeljük a 6.ábra két alrendszerét 1-el és 2-vel és a rajznak megfelelően tegyük fel, hogy a két térfogatrész állapota csak a belső energia értékében különbözik egymástól: $N_1 = N_2 = N$, $V_1 = V_2 = V$. Az $S(U, V, N)$ fundamentális függvény ismeretében kiszámíthatjuk az entrópiájukat:

$$S_1 = S(U_1, V, N) \quad S_2 = S(U_2, V, N).$$

Ha a rendszer stabil, az egész rendszer $S(U_1 + U_2, 2V, 2N)$ entrópiája nem lehet kisebb, mint $S_1 + S_2$:

$$S(U_1 + U_2, 2V, 2N) \geq S(U_1, V, N) + S(U_2, V, N).$$

A homogén elsőfokúság, valamint a (10) alapján ez az összefüggés az

$$s\left(\frac{u_1 + u_2}{2}, v\right) \geq \frac{1}{2} [s(u_1, v) + s(u_2, v)] \quad (11)$$

alakban is írható, amelyben² $u_1 = U_1/N$, $u_2 = U_2/N$. Ennek a matematikai feltételnek kell teljesülnie ahhoz, hogy a rendszer egyensúlyi helyzete stabil legyen.

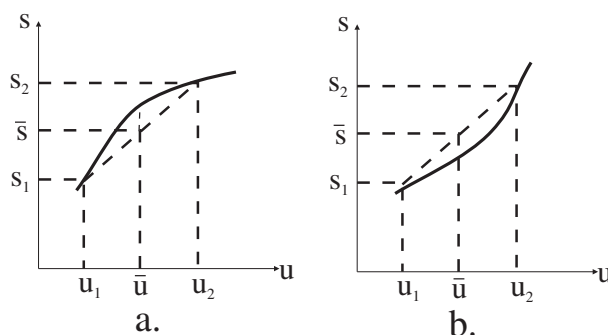
Noha $s(u, v)$ kétváltozós függvény, a (11) csak az u -függés jellegét korlátozza. A 2.főtétel definíciójának **a.** pontja értelmében rögzített v -nél az $s(u, v)$ az u monoton növekvő függvénye. A (11) pedig azt mondja ki, hogy bárhogy válasszunk is ki két u_1 , u_2 értéket, az $u = \bar{u} = \frac{1}{2}(u_1 + u_2)$ középértéknél $s(\bar{u}, v)$ nagyobb, mint az $s_1 = s(u_1, v)$ és az $s_2 = s(u_2, v)$ értékek $\bar{s} = \frac{1}{2}(s_1 + s_2)$ számtani közepe.

²Kisbetűvel mindig az egy részecskére jutó (fajlagos) mennyiséget jelöljük. Kivétel az n , amelyik N/V -t jelent.

Ez a feltétel nyilván teljesül, ha $s(u, v)$ (rögzített v -nél) az u monoton növekvő konkáv függvénye (7a.ábra), és nem teljesül, ha a függvény konvex (7b.ábra).

Nyilvánvaló, hogy ez a következtetés érvényes magára az $S(U, V, N) = N \cdot s(u, v)$ fundamentális függvényre is, amelynek tehát adott V, N mellett az U monoton növekvő konkáv függvényének kell lennie. A konkáv jelleg analízisből ismert feltétele alapján azt is mondhatjuk, hogy a stabilitás szükséges feltétele az, hogy a fundamentális függvény U -szerinti második parciális deriváltja ne legyen pozitív:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \leq 0. \quad (12)$$



7. ábra

* * *

A fundamentális függvény alaptulajdonságainak tisztázása után most már lehetőségünk van a 2.főtétellel kapcsolatban megfogalmazott eljárás illusztrálására egy példán. Vegyünk megint kettéosztott rendszert, és korlátozódjunk energia kiegyenlítődségre (a falat rögzítetten hagyjuk, csak adiabatikusból diatermikussá tesszük). A cél annak az \bar{U}_1, \bar{U}_2 belső energiának a megkeresése, amely a relaxáció után kialakuló egyensúlyi állapothoz tartozik.

Elvi eljárás: Fenntartjuk a fal adiabatikusságát, de a rendelkezésre álló belső energiát minden lehetséges módon elosztjuk a két részrendszer között. A belső energia szempontjából az az eloszlás lesz egyensúlyi, amelynél az osztott rendszer entrópiája maximális.

Legyen a példában a fundamentális függvény mondjuk

$$S = a \cdot (N \cdot V \cdot U)^{1/3} \quad (a = konst > 0).$$

A kettéosztott rendszer entrópiája az additivitás alapján a következő:

$$S_{osztott} = a \left[(N_1 \cdot V_1 \cdot U_1)^{1/3} + (N_2 \cdot V_2 \cdot U_2)^{1/3} \right]. \quad (13)$$

Amikor a falat diatermikussá tesszük, megindul a belső energia áramlása a részrendszerek között, a részecskeszám és a térfogat azonban változatlan marad. Az S -ben ekkor V és N konstans, ezért a fundamentális függvény $S = bU^{1/3}$ alakú, amelyről könnyű látni, hogy konkáv függvény.

A (13)-t is az áttekinthetőbb

$$S_{osztott} = b_1 U_1^{1/3} + b_2 U_2^{1/3}$$

alakban írhatjuk, ahol b_1 és b_2 pozitív konstansok.

Az energiacsere során U_1 is, U_2 is változik, összegük azonban az energiamegmaradás tétele miatt állandó érték:

$$U_1 + U_2 = U = konst.$$

A relaxációs folyamat következtében beálló termikus egyensúlyi állapothoz tartozó \bar{U}_1 és \bar{U}_2 belső energia abból a követelményből határozható meg, hogy az osztott rendszer $S_{osztott}$ entrópiája — az $U_1 + U_2 = U$ feltétel figyelembevételével — legyen maximális.

Megtalálásuk érdekében fejezzük ki $S_{osztott}$ -ban U_2 -t U_1 -en keresztül az $U_2 = U - U_1$ segítségével

$$S_{osztott} = b_1 U_1^{1/3} + b_2 (U - U_1)^{1/3},$$

és a függvény U_1 -szerinti deriváltját egyenlítjük nullával:

$$\frac{dS_{osztott}}{dU_1} = \frac{1}{3} \left[b_1 U_1^{-2/3} - b_2 (U - U_1)^{-2/3} \right] = 0.$$

Ebből az egyenletből és az energia-megmaradásból kapjuk a keresett egyensúlyi belső energiákat:

$$\bar{U}_1 = \frac{b_1^{3/2}}{b_1^{3/2} + b_2^{3/2}} \cdot U$$

$$\bar{U}_2 = \frac{b_2^{3/2}}{b_1^{3/2} + b_2^{3/2}} \cdot U.$$

Az S -függvény konkáv jellege következtében ez valóban maximum:

$$\frac{d^2 S_{osztott}}{dU_1^2} = \frac{1}{3} \cdot \left(-\frac{2}{3} \right) \left[b_1 U_1^{-5/3} + b_2 (U - U_1)^{-5/3} \right] < 0.$$

Tegyük fel, hogy kezdetben $U_1 < \bar{U}_1$ volt, tehát a kiegyenlítődés során U_1 nő, és — mivel $U_1 + U_2 = konstans$, — U_2 csökken. De az **a.** pont alapján mindkét részrendszer entrópiája saját belső energiájuk monoton növekvő függvénye: $S_i = b_i U_i^{1/3}$ ($i = 1, 2$). Ezért a vizsgált relaxáció során S_1 nő, S_2 azonban csökken: *csak a zárt rendszer*

teljes entrópiája az, amelynek a relaxáció során feltétlenül növekednie kell. Az egyes részrendszerek entrópiája eközben csökkenhet is.

A 2.Főtétel lényegét tehát abban foglalhatjuk össze, hogy spontán kiegyenlítődési folyamat során a *teljes* rendszer entrópiája nő. A példából látható, hogy eközben egyes alrendszerek entrópiája csökkenhet.

4.8. Gyors és lassú kiegyenlítődési folyamatok

Két egyensúlyi állapot közötti kiegyenlítődési folyamat során zárt rendszerben az entrópiánövekedés mértéke független attól, hogy a kiegyenlítődési folyamat milyen gyorsan történik meg, mert az entrópia *állapotfüggvény* (a relaxáció előtti és utáni állapot entrópiáját az U , a V értéke, valamint a részecskeszámok egyértelműen meghatározzák).

Nevezzük a kiegyenlítődést *lassúnak*, ha a folyamat során a rendszer végig részleges egyensúlyi állapotban van. Ellenkező esetben a folyamat *gyors*.

Példaként képzeljük el megint a már vizsgált zárt, kettéosztott rendszert, amelyben — mondjuk — $P_1 > P_2$. A rendszer teljes entrópiája legyen S_k (kezdeti állapot).

Ha a falat hirtelen ”megszüntetjük” (kiemeljük), részleges egyensúlyi állapotú egyszerű (osztatlan) rendszert kapunk, amelynek entrópiája változatlanul S_k . De ez csak közvetlenül a fal kiemelése után érvényes. Megindul ugyanis a nyomáskiegyenlítődé, amelynek folyamán a rendszer már nem lesz részleges egyensúlyi állapotban: a kiegyenlítődé gyors. Ezért nem is tudunk entrópiát rendelni hozzá. Az egyensúly azonban hamar beáll, és a rendszer állapotát újra jellemezni lehet az U , V , $N^{(\cdot)}$ extenzív paraméterekkel³. Az entrópiának meghatározott S_v (végállapot) entrópiája lesz, amely *nagyobb*, mint S_k (ld. a 9.feladatot a 4.18 fejezetben).

Ugyanerre a végállapotra azonban lassú folyamattal is eljuthatunk. Ekkor a fal hirtelen kiemelése helyett apró lyukat fúrunk rajta. A nyomáskiegyenlítődé most is megindul, de olyan lassan, hogy a két alrendszer folyamatosan egyensúlyi állapotban lesz az extenzív paraméterek lassan változó értéke mellett. Az ilyen típusú folyamatot ”fojtásosnak” nevezzük (a fojtást megvalósító lyukat valamilyen porózus anyaggal, pl. vattadugóval is helyettesíthetjük). Az entrópiát minden pillanatban kiszámíthatjuk, mert a rendszerünk a folyamat során végig részleges egyensúlyi állapotban van. Amikor a kiegyenlítődé már leállt, a falat kiemelhetjük úgy, hogy ezzel egyáltalán nem változtatjuk meg a kialakult egyensúlyi állapotot, amely természetesen ugyanaz, mint az előző esetben volt, és entrópiája is az előbbi S_v -vel egyezik meg. Az entrópia tehát a lassú kiegyenlítődé során is pontosan ugyanannyival nőtt meg, mint a gyors kiegyenlítődésnél (emlékezzünk rá, hogy a rendszer, mint egész, zárt, tehát pl. a molekulák energiaveszteség nélkül jutnak át a lyukon).

Kérdés: Mondhatjuk-e azt, hogy egy fojtásos kiegyenlítődési folyamat kváziszztatikus?

³A továbbiakban többnyire $N^{(\cdot)}$ -el fogjuk jelölni a részecskeszámok összegét.

Válasz: Nem, mert egy folyamat akkor kvázisztatikus, ha egyensúlyi állapotokon keresztül megy végbe, míg a lassú kiegyenlítődéskor *részleges* egyensúlyi állapotokon keresztül történik. A részrendszerek azonban külön-külön önmagukkal folyamatosan egyensúlyban vannak, ezért az egyes részrendszerekben végbemenő folyamat kvázisztatikus. A kvázisztatikusság csak a rendszer *egésze* szempontjából sérül.♣

4.9. Reverzibilitás és irreverzibilitás

A folyamatok irreverzibilitása a *spontaneitásukkal* függ össze, ugyanis a spontán végbemenő folyamatok azok, amelyek során az entrópia nő. Az "irreverzibilis" jelző arra utal, hogy az ilyen folyamatok spontán módon sohasem játszódhatnak le fordított irányban, mert ez ellentmondana az entrópia növekedés törvényének. Egy folyamat tehát akkor *irreverzibilis*, ha spontán módon megy végbe.

Nyilvánvaló, hogy reverzibilis változások termodinamikailag zárt rendszerekben csak akkor történhetnek, ha nem spontán módon mennek végbe, hanem alkalmasan választott *kontrollparaméterek* segítségével idézzük elő őket. A "kontrollparaméter" elnevezés arra utal, hogy a paraméterek értéke tőlünk függ, a "mi" kontrollunk alatt áll. A legegyszerűbb példa a hengerbe zárt hőszigetelt gáz, amelyben a dugattyú helyzetét (ez a kontrollparaméter) "mi" határozzuk meg⁴. Abban az esetben, ha a kontrollparaméter(ek)e)t nagyon lassan, *kvázisztatikusan* változtatjuk, a paraméterek fordított irányú változtatásával a rendszer eredeti állapotát visszaállíthatjuk. A kontrollparaméterek segítségével kvázisztatikusan előidézett változások ezért *reverzibilisek*.

Mivel az entrópiánövekedés irreverzibilitással jár, a zárt rendszerekben végbemenő reverzibilis folyamatokban az entrópia állandó marad, ezek a folyamatok izentrópiikusak.

Elég nyilvánvaló, hogy akármilyen gondosan próbáljuk is betartani a kvázisztatikusság követelményét (a kontrollparamétert folyamatosan nagyon lassan változtatjuk), a spontán kiegyenlítődéskor sohasem lehet teljesen megszüntetni. Ezért a kvázisztatikus folyamat *idealizált határeset*, és jelentőségét pont az adja, hogy határeset: a termodinamikában rejlő lehetőségek kiaknázásának áthághatatlan határait a kvázisztatikus folyamatok alapján állapíthatjuk meg (gondoljunk pl. a hőerőgépek maximális hatásfokára, amelyet a 4.22 fejezetben tárgyalunk).

Kontrollparaméterekhez nagyon hasonló szabályozó elemeket részleges egyensúlyi állapotokkal kapcsolatban is szokás alkalmazni, amelyek azonban ilyenkor nem küszöbölik ki teljesen a folyamat spontaneitását, és ezért nem is biztosítják a reverzibilitást. Erre fontos példa az előző fejezetben tárgyalt fojtásos folyamat. A *Joule-Thompson folyamatban* a fojtás két oldalán állandó, de kissé különböző nyomást tartanak fenn úgy, hogy dugattyúk segítségével a nagyobb nyomású oldal térfogatát folyamatosan csökkentik, a kisebb nyomásúét pedig megfelelő sebességgel növelik. Ennek következtében a magasabb nyomású térfogathoz gáz (vagy folyadék) áramlik folyamatosan

⁴A kontrollparaméterek a rendszer zártságát — szigorúan véve — megszüntetik, termodinamikai szempontból azonban a rendszer továbbra is zárt maradhat.

az alacsonyabb nyomású részbe. Az átáramlás és a "kontrollparaméterek" változása lehet nagyon lassú, a folyamat mégsem reverzibilis, mert az *egész rendszer* egyensúlyi állapota csupán részleges: Csak a két résztérfogat van önmagával egyensúlyban. Reális gázok esetében a két oldalon hőmérséklet különbség lép fel, amelyből következtetni lehet a molekulák közötti kölcsönhatásra.

Megjegyzés: A 2.Főtételből természetesen nem következik, hogy ha egy zárt rendszer egy A állapotából valamilyen B állapotba relaxált, akkor az eredeti A állapotot már semmilyen módon sem állíthatjuk vissza. A visszaállítás lehetséges, de ehhez a rendszer zártságát meg kell szüntetni: célszerű módon csatolni kell egy másik rendszerhez úgy, hogy az új "nagy" rendszerben lezajló reverzibilis vagy irreverzibilis folyamatban az eredeti rendszer (amely most már csak részrendszer) entrópiája megfelelő mértékben csökkenjen.

* * *

Áttérünk az *egyensúlyi feltételek* tárgyalására.

4.10. Intenzív paraméterek

Az entrópia a belső energia monoton növekvő függvénye. Az $S = S(U, V, N^{(\cdot)})$ egyenlet ezért megoldható U -ra, és az $U = U(S, V, N^{(\cdot)})$ megoldás — a belső energia az entrópia, a térfogat, valamint a részecskeszámok függvényében felírva, — a fundamentális függvénnyel egyenértékű információt tartalmaz. Ennek a függvénynek az ismerete is lehetővé teszi, hogy minden termodinamikai kérdést megválaszolhassunk, ezért ezt a függvényt is fundamentális függvénynek nevezzük⁵.

Induljunk ki a fundamentális függvény $U = U(S, V, N^{(\cdot)})$ alakjából, ami azt mutatja meg hogy az S , V , $N^{(\cdot)}$ extenzív paraméterekkel jellemzett egyensúlyi állapotnak mekkora a belső energiája. Két közeli egyensúlyi állapot belső energiájának különbsége a

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N^{(\cdot)}} \cdot dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N^{(\cdot)}} \cdot dV + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial N^{(j)}} \right)_{S, V, \bar{N}^{(\cdot)}} \cdot dN^{(j)},$$

differenciállal egyenlő, ahol $\bar{N}^{(\cdot)}$ -n $N^{(\cdot)}$ -t értjük $N^{(j)}$ kivételével, és a dS , dV , $dN^{(j)}$ differenciálok az entrópia, a térfogat és a részecskeszámok különbségei a két egymáshoz infinitezimálisan közeli egyensúlyi állapotban.

A parciális deriváltaknak standard jelölése és neve van:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N^{(\cdot)}} \equiv T \equiv T(S, V, N^{(\cdot)}) \quad (14)$$

az abszolút hőmérséklet,

$$- \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N^{(\cdot)}} \equiv P \equiv P(S, V, N^{(\cdot)}) \quad (15)$$

⁵Később még találkozunk a fundamentális függvény további alakjaival.

a nyomás, és

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N^{(j)}}\right)_{S,V,\bar{N}^{(\cdot)}} \equiv \mu^{(j)} \equiv \mu^{(j)}(S, V, N^{(\cdot)}) \quad (16)$$

a j -ik komponens kémiai potenciálja.

Mivel a hőmérsékletnek és a nyomásnak *van* intuitív hétköznapi jelentése, a továbbiakban *be kell majd bizonyítani*, hogy a fenti definícióval bevezetett T és P összhangban van ezekkel a köznyelvi fogalmakkal (ez a követelmény indokolja a (15) baloldalán a mínuszt).

Az $r + 2$ darab T , P , $\mu^{(1)}, \dots, \mu^{(r)}$ mennyiségek az *intenzív paraméterek*, amelyeket a fenti definíció összefüggések az extenzívek függvényeként határoznak meg. Ezek a függvények az argumentumok homogén nulladrendű függvényei, például

$$T(\lambda S, \lambda V, \lambda N^{(\cdot)}) = T(S, V, N^{(\cdot)}). \quad (17)$$

Bizonyítás:

$$\begin{aligned} T(\lambda S, \lambda V, \lambda N^{(\cdot)}) &= \left(\frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N^{(\cdot)})}{\partial(\lambda S)}\right)_{V, N^{(\cdot)}} = \\ &= \left(\frac{\partial(\lambda \cdot U(S, V, N^{(\cdot)}))}{\partial(\lambda S)}\right)_{V, N^{(\cdot)}} = \left(\frac{\partial U(S, V, N^{(\cdot)})}{\partial S}\right)_{V, N^{(\cdot)}} = T(S, V, N^{(\cdot)}). \end{aligned}$$

A homogén nulladrendűség azt a közismert tényt fejezi ki, hogy az intenzív paraméterek nem változnak meg attól, ha a gázból — mondjuk — kétszerannyit veszünk (anyagmennyiség, térfogat, belső energia szempontjából egyaránt).

A homogén nulladrendűség következtében egykomponensű rendszerekben érvényesek az alábbi egyenletek:

$$\left. \begin{aligned} T &= T(s, v) \\ P &= P(s, v) \\ \mu &= \mu(s, v). \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Mint már korábban jeleztük, $s = S/N$, $v = V/N$.

Az $r + 2$ darab (14), (15), (16) egyenletet, amelyek egy-egy intenzív paramétert fejeznek ki az extenzíveken keresztül, *állapotegyenleteknek* nevezzük. Látni fogjuk, hogy $r + 1$ állapotegyenlet ismerete ekvivalens a fundamentális függvény ismeretével.

Oldjuk meg a

$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV + \sum_{j=1}^r \mu^{(j)} \cdot dN^{(j)}. \quad (19)$$

egyenletet dS -re

$$dS = \frac{1}{T} \cdot dU + \frac{P}{T} \cdot dV - \sum_{j=1}^r \frac{\mu^{(j)}}{T} \cdot dN^{(j)}, \quad (20)$$

és vessük össze a fundamentális függvény differenciáljával:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N^{(\cdot)}} \cdot dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, N^{(\cdot)}} \cdot dV + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial S}{\partial N^{(j)}}\right)_{U, V, \bar{N}^{(\cdot)}} \cdot dN^{(j)}. \quad (21)$$

Az összevetés a következő eredményre vezet:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N^{(\cdot)}} \equiv \frac{1}{T} \equiv \frac{1}{T(U, V, N^{(\cdot)})} \quad (22)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, N^{(\cdot)}} \equiv \frac{P}{T} \equiv \frac{P(U, V, N^{(\cdot)})}{T(U, V, N^{(\cdot)})} \quad (23)$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial N^{(j)}}\right)_{U, V, \bar{N}^{(\cdot)}} \equiv \frac{\mu^{(j)}}{T} \equiv \frac{\mu^{(j)}(U, V, N^{(\cdot)})}{T(U, V, N^{(\cdot)})}. \quad (24)$$

Hasonlítsuk össze ezeket a képleteket az U parciális deriváltjaival. Vegyük észre, hogy pl. (14) és (22) nemcsak abban különbözik egymástól, hogy az egyik T -t, a másik $1/T$ -t adja meg, hanem abban is, hogy a T -t és $1/T$ -t *különböző változók függvényében határozza meg*.

5.Feladat: Igazoljuk, hogy a stabil rendszerek hőmérséklete a belső energia monoton növekvő függvénye.

Megoldás:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V, N^{(\cdot)}} \stackrel{(22)}{=} -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_{V, N^{(\cdot)}} \stackrel{(12)}{\leq} 0 \quad \implies \quad \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_{V, N^{(\cdot)}} \geq 0. \clubsuit$$

* * *

Megjegyzés az intenzív mennyiségek méréséről⁶:

Egy extenzív mennyiség esetében annak a kijelentésnek, hogy "kétszer annyi van belőle", teljesen határozott értelme van. Ezért az extenzívek méréséhez csupán *egységet* kell választani, amely teljesen önkényes. Az, hogy az egyik rendszernek valamelyik extenzívából "kétszer annyija van", mint a másik rendszernek, független a választott mértékegységtől ("objektív" kijelentés).

Egy intenzív mennyiség "kétszeresének" viszont önmagában nincs értelme: azt könnyen meg tudjuk állapítani, hogy az egyik test melegebb, mint a másik, de hogy "kétszer olyan" meleg-e? — ezt elvi okokból (a homogén nulladfokúság miatt) nem lehet objektív módon megállapítani. A "kétszeres hőmérséklet" kifejezésnek csak valamilyen *meghatározott skálához* viszonyítva van értelme, de két hőmérséklet aránya általában *függeni fog* a választott skálától (nem "objektív" kijelentés).

⁶Nem laboratóriumi mérési módszerekről, hanem mértékegységekről és skálákról lesz szó.

Maradjunk a hőmérséklet példájánál. Az *empirikus hőmérsékleti skála* közismert példája a higanyszál magassága. Abban a tartományban, amelyben a melegebb testtel érintkező hőmérő higanyszála magasabb, a higanyszál magassága alkalmas empirikus skála a hőmérséklet mérésére azáltal, hogy minden magassághoz hozzárendelünk valamilyen hőmérsékletet (pl. a közismert eljárással a víz olvadáspontja és forráspontja alapján meghatározott nyomás mellett). Jelöljük τ -val az így kapható empirikus abszolút hőmérsékletet, amelynek egysége a Kelvin fok, és amely szerint a víz fagyási hőmérséklete 1 atm nyomáson $273,15\text{ K}$. A nagy kérdés természetesen az, hogy ez a τ *ugyanaz-e*, mint a fentebb definiált T :

$$\tau \stackrel{?}{=} T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N(\cdot)}.$$

A kérdés bármelyik empirikus skálával kapcsolatban feltehető, és természetesen tagadó rá a válasz: nem várhatjuk el, hogy egy önkényesen választott empirikus hőmérsékleti skála pontosan megegyezzen a T *termodinamikai hőmérsékleti skálával*. De erre nincs is szükség: elég, ha tetszőleges hőmérsékleti skálánál meghatározható a $T(\tau)$ függvény, amelynek segítségével az empirikusan mért hőmérsékletet *átkalibrálhatjuk* termodinamikai hőmérsékletre.

Válasszunk ki egy olyan termodinamikai rendszert, amely dinamikailag olyan egyszerű, hogy képesek vagyunk elméletileg is megbízhatóan tárgyalni. Szemeljük ki az erre a rendszerre vonatkozó valamelyik állapotegyenletet, amely a hőmérsékleten kívül csupa — mechanikai vagy geometriai módszerekkel — mérhető állapotjelzőt (paramétert) tartalmaz. A legegyszerűbb termodinamikai rendszer kétségkívül az ideális gáz, és választhatjuk a

$$PV \approx \frac{m}{M} R\tau \tag{25}$$

állapotegyenletet, amelyben m a gáz tömege, M a móltömeg, $R = 8,314\text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ pedig az egyetemes gázállandó. Ezt az egyenletet tapasztalati megállapított összefüggésnek tekintjük, ezért használtuk benne az empirikus hőmérsékleti skálát. Ugyanezen okból az egyenletről csak azt tudhatjuk, hogy empirikusan nagy pontossággal teljesül (erre utal a \approx).

Vegyük azonban most figyelembe, hogy az ideális gáz nem más, mint egymástól átlagosan igen nagy távolságban lévő pontszerű molekulák halmaza. Ennek a mechanikai képnek az alapján elméletileg levezethetjük a fenti állapotegyenletet. A levezetés során természetesen a hőmérséklet (14) definícióját tudjuk csak használni. Az derül ki, hogy pontosan a (25) egyenletet kapjuk eredményül, amelyben a τ helyén T áll:

$$PV = \frac{m}{M} RT. \tag{26}$$

Ezt az egyenletet tekinthetjük a termodinamikai hőmérsékleti skála definíciójának: végtelenül ritka gáz esetében az egyenletnek "nincs hibája". Ezért ha a hőmérséklet mérésére állandó térfogatú gázhőmérőt használunk, a nyomás alapján meghatározhatjuk a termodinamikai hőmérsékleti skálát (ha az eredményeket végtelenül

ritka gáz esetére extrapoláljuk). Ennek birtokában bármilyen empirikus hőmérsékleti skálát átkalibrálhatunk termodinamikaira.

A termodinamikai hőmérsékleti skála alapján van értelme annak a kérdésnek, hogy mekkora a T hőmérséklet kétszeres: természetesen a $2T$ hőmérséklet. A T teljes egyértelműsítéséhez már csak egységet kell választani. A gyakorlatban használt egység a Kelvin fok, de az elméleti számítások szempontjából sokkal természetesebb a joule. Vegyük figyelembe, hogy $R = kN_A$, ahol $k = 1,38 \times 10^{-23} JK^{-1}$ a Boltzmann-állandó, N_A pedig az Avogadro-szám. Helyettesítsük ezt (26)-ba, és vegyük figyelembe azt is, hogy $\frac{m}{M}N_A = N$, a molekulák teljes száma a gázban. A kT szorzat nem más, mint a hőmérséklet J-ban mért értéke. Ez nagyon nem praktikus egység, mert a szobahőmérséklet körüli hőmérsékletek nagyon kicsi, 10^{-23} nagyságrendű számokkal fejezhető ki. Az elméleti fizikában azonban ritkán oldunk meg numerikus feladatokat, ezért kihasználhatjuk, hogy a Boltzmann-állandó mindenütt elhagyható, ha a (termodinamikai) hőmérsékletet joule-ban mérjük. A továbbiakban ezt a gyakorlatot követjük, ezért az egyesített gáztörvényt

$$PV = NT. \quad (27)$$

alakban írhatjuk.

Hasonló okokból az $U = \frac{3}{2} \frac{m}{M} RT$ képlet helyett is az egyszerűbb

$$U = \frac{3}{2} NT \quad (28)$$

alakot használjuk. Ez a képlet egyatomos ideális gázra vonatkozik. Kéttomos gázban a 3-as helyére 5 kerül.

A (28) képletből leolvasható, hogy a jouleban mért abszolút hőmérsékletnek világos fizikai jelentése van: nem más, mint az ideális gázban egy molekula egy szabadsági fokára jutó (átlagos) energia kétszerese.

Ebben a természetes egységrendszerben az *entrópia dimenziótlan mennyiség*. Ez a (14) képletből olvasható le annak alapján, hogy $[U] = [T] = J$.

Képleteinkben úgy térhetünk át a megszokottabb Kelvin-fokra, hogy a T helyébe mindenütt kT -t írunk. Annak érdekében, hogy a $T = \frac{\partial U}{\partial S}$ reláció ne változzon, a $k \rightarrow kT$ változtatással egyidejűleg S helyébe S/k -t kell helyettesíteni. Az entrópia ekkor dimenziótlan mennyiségből a Boltzmann-állandóval azonos dimenziójú (J/K) mennyiséggé válik.

4.11. A termikus egyensúly és a hőmérséklet

Korábbi példánkhoz folyamodunk, a kettéosztott gázhoz, és az entrópia-elv alapján belátjuk, hogy ha a falat diatermikussá tesszük, a hő a magasabb hőmérsékletű alrendszerből áramlik az alacsonyabb hőmérsékletű alrendszerbe, és az egyensúly beállta után a két alrendszer hőmérséklete azonos.

Ennek érdekében általános formában kell felírunk az

$$S = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2)$$

teljes entrópia $dS = 0$ szélsőérték feltételét.

Tegyük fel, hogy a hőkiegyenlítődési folyamat lassú, a két alrendszer a folyamat során *önmagával* végig egyensúlyi állapotban van. Ezért alkalmazhatjuk rájuk a (22) relációt, amelynek alapján $dV = dN^{(\cdot)} = 0$ következtében

$$dS = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{1}{T_2} dU_2.$$

Az $U_1 + U_2 = U = konst$ energiamegmaradás alapján azonban $dU_2 = -dU_1$, ezért

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1. \quad (29)$$

Tegyük fel, hogy $T_1 > T_2$, tehát a jobboldali zárójel negatív. Az entrópia-elv alapján dS pozitív, ezért dU_1 -nek negatívnak kell lennie: az 1.alrendszer belső energiája csökken, a $T_1 > T_2$ relációval összhangban.

Az entrópiának akkor van szélső értéke, amikor a két részrendszer egyensúlyba kerül. Ekkor véges dU_1 -nél $dS = 0$ és (29) következtében $T_1 = T_2$, ahogy az a hőmérséklettől elvárható.

Ezzel beláttuk, hogy a T termodinamikai hőmérséklet valóban rendelkezik a "hőmérséklet" szó köznyelvi jelentésével.

Kérdés: A fejezet elején föltettük, hogy a hőkiegyenlítődési folyamat lassú. Mennyiben változik az előző gondolatmenet, ha a kiegyenlítődés gyors?

Válasz: Gyors kiegyenlítődésnél a relaxáció folyamán a részrendszerek nincsenek önmagukkal egyensúlyban, ezért nem rendelhető hozzájuk semmiféle hőmérséklet (nincs hőmérsékletük). Ebben az esetben állításunknak csak a második része tartalmaz: az, hogy az egyensúly beállta után a hőmérsékletek egyenlők. ♣

Az egyensúlyi hőmérséklet kiszámítási sémája a következő:

1) A $T = T(U, V, N^{(\cdot)})$ állapotegyenlet ismeretében a kétismeretlenes

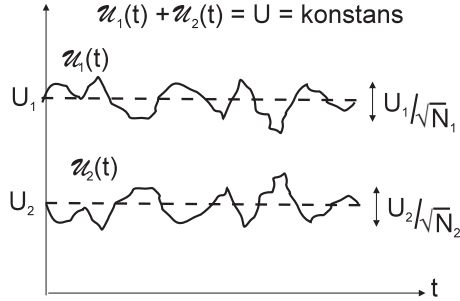
$$\begin{aligned} T(U_1, V_1, N_1^{(\cdot)}) &= T(U_2, V_2, N_2^{(\cdot)}) \\ U_1 + U_2 &= U \end{aligned}$$

egyenletrendszert megoldjuk az U_1, U_2 ismeretlenekre. A megoldás megadja az \bar{U}_1, \bar{U}_2 egyensúlyi belső energiák értékét.

2) Az \bar{U}_1, \bar{U}_2 ismeretében a közös hőmérsékletet a

$$T \equiv T_1 = T(\bar{U}_1, V_1, N_1^{(\cdot)})$$

képlettel számíthatjuk ki.



8. ábra

Megjegyzés: A hőmozgás következtében az egyes részrendszerek belső energiája még egyensúlyban sem tekinthető szigorúan állandónak, hanem az U_1 U_2 átlagérték körül fluktuálnak (8.ábra). Az időtől függő, fluktuáló belső energiákat nagy írott betűvel jelöljük: $\mathcal{U}_1(t)$, $\mathcal{U}_2(t)$. A mondottak alapján $U_1 = \langle \mathcal{U}_1(t) \rangle$, $U_2 = \langle \mathcal{U}_2(t) \rangle$, ahol $\langle \rangle$ időbeli átlagolást jelöl. Az energiamegmaradás törvénye alapján a zárt rendszer teljes energiája nem fluktuál: $\mathcal{U}_1(t) + \mathcal{U}_2(t) = U = konst.$

Megmutatható, hogy $\mathcal{U}_i(t)$ átlagos eltérése U_i -től U_i/\sqrt{N} nagyságrendű, ami makroszkópikus gázoknál rendkívül kis érték ($1/\sqrt{N_A} \sim 10^{-12}$ nagyságrendű).

Megjegyzés a jelölésről: A legtöbb előforduló mennyiségnél a termodinamikai átlagértéket nyomtatott nagybetűvel, az egy részecskére jutó (fajlagos) mennyiséget nyomtatott kisbetűvel, a fluktuáló pillanatnyi értéket nagy írottbetűvel fogjuk jelölni. Kivétel: $n = N/V$.

4.12. A mechanikai egyensúly és a nyomás

Változtassuk újra a falat hőszigetelőből diatermikussá, de egyidejűleg a rögzítését is szüntessük meg: tegyük dugattyúvá. A belső energiák mellett ekkor a térfogatok is változni kezdenek. Tegyük fel, hogy mindkét folyamat során az alrendszerek önmagukkal egyensúlyban maradnak. A teljes rendszer entrópiájának a megváltozása most

$$dS = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{1}{T_2} dU_2 + \frac{P_1}{T_1} dV_1 + \frac{P_2}{T_2} dV_2.$$

Vegyük figyelembe, hogy $U_1 + U_2 = konst.$, $V_1 + V_2 = konst.$, ezért $dU_2 = -dU_1$ és $dV_2 = -dV_1$:

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) dV_1.$$

A dU_1 és a dV_1 független egymástól, ezért egyensúlyban a dU_1 és a dV_1 koefficiensének egyaránt el kell tűnnie. Ezt a két feltételt nyilván felírhatjuk a $T_1 = T_2$, $P_1 = P_2$ alakban.

Az egyensúlyra tehát két feltételt kapunk: a nyomások és a hőmérsékletek egyenlőségét. A gyakorlatban a nyomásegyenlőség lényegesen hamarabb beáll, mint a termikus

egyensúly. Ebben az esetben a dugattyú mozgása praktikusán megszűnik egy bizonyos \bar{P} "ideiglenes egyensúlyi nyomásnál". A hőmérsékletek ekkor még különböznek, de a lassúbb termikus kiegyenlítődési folyamat során végül egyenlővé válnak. Eközben a nyomás nem marad \bar{P} , hanem tart a valódi \bar{P} egyensúlyi nyomás felé.

Mint látjuk, a (15)-ben definiált P mennyiség valóban rendelkezik a nyomásnak az-
 a tulajdonságával, hogy mechanikai egyensúlyban a nyomások egyenlők. Egyedül
 ebből a gondolatmenetből azonban nem vonható le az a következtetés, hogy véges
 nyomáskülönbség esetén nemcsak a mechanika, hanem az entrópia növekedés törvénye
 szerint is a dugattyúnak a nagyobb nyomású térfogattól a kisebb nyomású térfogatrész
 felé kell elmozdulnia.

Az egyensúlyi termodinamika képletei segítségével csak a végső \bar{P} , \bar{T} egyensúlyi
 nyomást és hőmérsékletet lehet kiszámítani. A \bar{P} ideiglenes egyensúlyi nyomás meg-
 határozásához további részletek ismerete szükséges, így elsősorban a dugattyú $M\ddot{x} =$
 $A \cdot (P_1 - P_2) - \beta\dot{x}$ mozgásegyenletéé, amelyben M és A a dugattyú tömege és kereszt-
 metszete, $-\beta\dot{x}$ pedig a dugattyúra ható súrlódási erő.

Első látásra azt gondolhatnánk, hogy a \hat{P} olyan gyorsan áll be, hogy közben a
 hőcsere elhanyagolhatóan kicsi és ezért $\hat{U}_1 = U_1$, $\hat{U}_2 = U_2$. Ha így volna, \hat{V}_1 -t, \hat{V}_2 -t és
 \hat{P} -t könnyen ki lehetne számítani. Valójában azonban az $\hat{U}_i = U_i$ feltevés még teljesen
 hőszigetelő dugattyú esetén sem áll fenn, mert a dugattyú mozgása során az egyik
 térfogatrész munkát végez a másikon és ez megváltoztathatja a belső energiákat. Ez az
 oka annak, hogy a mechanikai egyensúly nem tárgyalható a hőmérsékleti egyensúlytól
 függetlenül

Az egyensúlyi nyomás és hőmérséklet kiszámítási sémája a következő:

1) A $T = T(U, V, N^{(\cdot)})$, $P = P(U, V, N^{(\cdot)})$ állapotegyenletek ismeretében a négyismeretlenes

$$\begin{aligned} T(U_1, V_1, N_1^{(\cdot)}) &= T(U_2, V_2, N_2^{(\cdot)}) \\ U_1 + U_2 &= U \\ P(U_1, V_1, N_1^{(\cdot)}) &= P(U_2, V_2, N_2^{(\cdot)}) \\ V_1 + V_2 &= V \end{aligned}$$

egyenletrendszer megoldjuk az U_1 , U_2 , V_1 , V_2 ismeretlenekre. A megoldás megadja
 az \bar{U}_1 , \bar{U}_2 , \bar{V}_1 , \bar{V}_2 egyensúlyi belső energiákat és térfogatokat.

2) Az \bar{U}_1 , \bar{U}_2 , \bar{V}_1 , \bar{V}_2 ismeretében a közös hőmérsékletet és nyomást a

$$\begin{aligned} T \equiv T_1 &= T(\bar{U}_1, \bar{V}_1, N_1^{(\cdot)}) \\ P \equiv P_1 &= P(\bar{U}_1, \bar{V}_1, N_1^{(\cdot)}) \end{aligned}$$

képletekkel számíthatjuk ki.

4.13. Az ideális mechanikai rendszerek entrópiája

Előfordul, hogy a gázzal nem egy másik termodinamikai rendszer (gáz) hat kölcsön,
 hanem egy idealizált (súrlódásmentes), tisztán mechanikai rendszer. Az entrópiamaximum

számításához ezért ismernünk kell az idealizált mechanikai rendszerek entrópiáját.

Feltevés: *az idealizált mechanikai rendszerek entrópiája állandó érték, amely nullának vehető.*

Indoklás:

α) Az idealizált mechanikai rendszerek nem relaxálnak valamilyen egyensúly felé. Ezért vagy nem kell entrópiát rendelnünk hozzájuk, vagy ha igen, az entrópiájuk állandó.

β) A termodinamikai és az idealizált mechanikai rendszerek egyensúlyának a tárgyalása az entrópia-elv alapján akkor lehetséges, ha az idealizált mechanikai rendszerekhez állandó entrópiát rendelünk (ld. a következő két feladatot).

γ) Később látni fogjuk, hogy az entrópia a termodinamikában azért jelenik meg, mert a rendszer szabadsági fokainak túlnyomó részét kizárjuk a tárgyalásból. Egy idealizált mechanikai rendszer mindegyik szabadsági fokát figyelembe vesszük, ezért logikus, hogy nulla entrópiát rendeljünk hozzá.

6. Feladat: Vízszintes, mindkét végén zárt, hőszigetelt hengerben lévő rögzített dugattyútól balra bizonyos mennyiségű gáz található, állapotjelzői U_1, V_1, N . A henger jobb oldali részében lévő vákuumban a dugattyú és a henger vége között megfeszítetlen rugó van elhelyezve.

a) Mi az egyensúly feltétele a dugattyú rögzítésének megszüntetése után?

b) Legyen a gáz ideális egyatomos gáz, és a térfogat \bar{V} egyensúlyi nagysága legyen a kezdeti V_1 térfogat kétszerese: $\bar{V} = 2V_1$. Kérdés: $\bar{P}/P_1 = ?$, $\bar{T}/T_1 = ?$.

Megoldás:

a) Mivel a rugó entrópiája zérus, a rendszer teljes entrópiája a gáz $S(U, V, N)$ entrópiájával azonos. Az energia megmaradás következtében

$$U = U_1 - \frac{D}{2} \left(\frac{V - V_1}{A} \right)^2, \quad (30)$$

ahol D a rugóállandó, A pedig a henger keresztmetszete. Ez az összefüggés mindig érvényes, akkor is, ha a dugattyú mozgása nem lassú. Így

$$S(U, V, N) = S \left(U_1 - \frac{D}{2A^2} (V - V_1)^2, V, N \right).$$

Ez az entrópia csak a V térfogattól függ, eszerint kell a maximumát keresnünk. A közvetett deriválás szabálya szerint

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dV} &= \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} \cdot \frac{d}{dV} \left[U_1 - \frac{D}{2A^2} (V - V_1)^2 \right] + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} = \\ &= \frac{1}{T} \left[-\frac{D}{A^2} (V - V_1) \right] + \frac{P}{T}. \end{aligned}$$

Egyensúlyban ez a kifejezés zérus, ezért az egyensúlyi nyomásra a

$$\bar{P} = \frac{D}{A^2}(\bar{V} - V_1) \quad (31)$$

kifejezést kapjuk: A -val beszorozva látjuk, hogy termodinamikai egyensúlyban a gáz nyomóereje megegyezik a rugóerővel. Ez *azonos* a mechanikai egyensúly feltételével, a hőmérséklet nem játszik benne szerepet. Megállapíthatjuk tehát, hogy amikor a kiszemelt gázzal ideális mechanikai rendszer tart egyensúlyt, a termodinamikai és a mechanikai egyensúly feltétele azonos.

b) $V_1 = \bar{V}/2$ -nél (31)-ből

$$\bar{P} = \frac{D}{2A^2}\bar{V},$$

az energia megmaradásból pedig

$$\bar{U} = U_1 - \frac{D}{8A^2}\bar{V}^2.$$

Az előző egyenlettel összevetve:

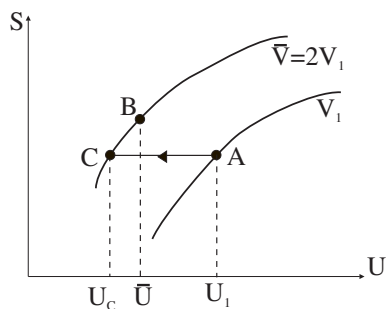
$$\bar{U} = U_1 - \frac{1}{4}\bar{P}\bar{V}.$$

Egyatomos ideális gázban $\frac{1}{4}\bar{P}\bar{V} = \frac{1}{6}\bar{U}$, ezért $\bar{U}/U_1 = 6/7$. Ideális gázban ez az arány azonos \bar{T}/T_1 -el:

$$\frac{\bar{T}}{T_1} = \frac{6}{7}.$$

Ideális gázban továbbá

$$\frac{\bar{P}}{P_1} = \frac{V_1}{\bar{V}} \cdot \frac{\bar{T}}{T_1} = \frac{1}{2} \cdot \frac{6}{7} = \frac{3}{7} \clubsuit$$



9. ábra

Megjegyzés: Tanulságos elemezni az előző feladat alábbi logikusnak látszó megoldását, amely azonban hibás.

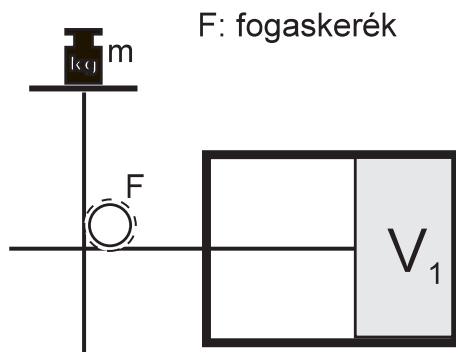
Induljunk ki az adiabata egyenletéből. Az egyensúlyi nyomásra és térfogatra ekkor felírhatjuk a $P_1 V_1^{5/3} = \bar{P} \bar{V}^{5/3}$ feltételt, amelyből

$$\frac{\bar{P}}{P_1} = \left(\frac{V_1}{\bar{V}} \right)^{5/3} = \frac{1}{2^{5/3}}.$$

Ez az érték azonban *kisebb*, mint az előző megoldásban kapott $3/7$. Hol a hiba?

A válasz az, hogy jogtalanul használtuk az adiabata egyenletét. Az adiabata ugyanis csak *kvázisztatikus adiabatikus* folyamatra érvényes⁷, míg a feladatban leírt feltételek mellett a folyamat nem kvázisztatikus. kvázisztatikussá úgy tehetnénk, ha a gáz tágulását lelassítanánk olyan ellenerő alkalmazásával, amely minden pillanatban majdnem kiegyenlíti a rugóerőt. Ebben az esetben azonban a gáz nem csak a rugón, hanem az ellenerőt kifejtő szerkezeten (izmon) is végezne munkát, következésképpen az egyensúly kisebb belső energiánál és — ennek megfelelően — kisebb nyomásnál állna be, mint a feladatban leírt feltételek mellett. A hibás számítás ezt a kisebb nyomást adja eredményül.

A magyarázat különösen világossá tehető a 9.ábra segítségével, amelyen felvázoltuk az $S(U, V_1, N)$ és az $S(U, \bar{V}, N)$ görbéket. A görbék felrajzolásánál figyelembe vettük, hogy (23) szerint adott U és N mellett az entrópia a térfogat monoton növekvő függvénye. A kiinduló állapotot az A pont reprezentálja. Ellenerő alkalmazásakor a folyamat izentrópiikus, ezért a folyamat végét a C pont jelzi. A feladat eredeti megfogalmazása szerint azonban ellenerőt nem alkalmazunk, ezért \bar{U} nagyobb, mint a C ponthoz tartozó U_C és a folyamat a B pontban végződik. A rajzból látható, hogy az $A \rightarrow B$ folyamat során az entrópia nő, a folyamat irreverzibilis. Az A és a B pontot nem köthetjük össze valamilyen meghatározott görbével, mert a változás közben a gáz nincs részleges egyensúlyi állapotban.



⁷A félreértést elkerülhetnénk, ha az "adiabata" elnevezést az "izentrópa" elnevezéssel helyettesítenénk, de ezt senki sem használja.

10. ábra

7.Feladat: Hőszigetelt hengerben súlytalan A keresztmetszetű dugattyú mozog, amely kezdetben rögzített. A dugattyú egyik oldalán gáz, másik oldalán vákuum van. Erről az oldalról m tömegű súly nyomóerőt fejt ki rá (ld. a 10.ábrát). Egy adott pillanatban a dugattyú rögzítését megszüntetjük.

a) Mi az egyensúly feltétele a dugattyú rögzítésének megszüntetése után?

b) Legyen a gáz ideális kétatomos gáz, és a térfogat \bar{V} egyensúlyi nagysága legyen a kezdeti V_1 térfogat fele: $\bar{V} = \frac{1}{2}V_1$. Kérdés: $\bar{T}/T_1 = ?$.

Megoldás:

a) Az energia két részből tevődik össze, a gáz belső energiájából és a súly helyzeti energiájából. Az energia megmaradás tétele ezért a következő:

$$U + mg\frac{V}{A} = U_1 + mg\frac{V_1}{A}$$

$$U = U_1 + gm\frac{V_1 - V}{A}.$$

Csak magának a bezárt gáznak van entrópiája, amely az egész rendszer entrópiája:

$$S(U, V, N) = S\left(U_1 + gm\frac{V_1 - V}{A}, V, N\right).$$

$$\frac{dS}{dV} = \frac{1}{T} \cdot \left[-\frac{gm}{A}\right] + \frac{P}{T},$$

ahonnan

$$\bar{P} = \frac{gm}{A}.$$

Ez nem más, mint a mechanikai egyensúly feltétele.

b) Az energia megmaradás $V_1 = 2\bar{V}$ -nél a következő:

$$\bar{U} = U_1 + \frac{gm}{A}\bar{V}.$$

A jobboldalra beírhatjuk az egyensúlyi nyomást:

$$\bar{U} = U_1 + \bar{P}\bar{V}.$$

Kétatomos ideális gázra $\bar{P}\bar{V} = \frac{2}{5}\bar{U}$, ezért $\bar{U} = U_1 + \frac{2}{5}\bar{U}$, tehát

$$\frac{\bar{U}}{U_1} = \frac{\bar{T}}{T_1} = \frac{5}{3} \clubsuit$$

4.14. A koncentráció-egyensúly és a kémiai potenciál

Változtassuk újra a falat hőszigetelőből diatermikussá, de egyidejűleg tegyük a j -ik típusú molekulára nézve permeábilissá (és hagyjuk meg rögzítettnek). A belső energiák mellett ekkor a j -típusú molekulák áramlása is megindul a térfogatrészek között. Tegyük fel, hogy mindkét folyamat során az alrendszerek önmagukkal egyensúlyban maradnak. A teljes rendszer entrópiájának a megváltozása most

$$dS = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{1}{T_2} dU_2 - \frac{\mu_1^{(j)}}{T_1} dN_1^{(j)} - \frac{\mu_2^{(j)}}{T_2} dN_2^{(j)}.$$

Vegyük figyelembe, hogy $U_1 + U_2 = konst$, $N_1^{(j)} + N_2^{(j)} = konst$, ezért $dU_2 = -dU_1$ és $dN_2^{(j)} = -dN_1^{(j)}$:

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{\mu_2^{(j)}}{T_2} - \frac{\mu_1^{(j)}}{T_1} \right) dN_1^{(j)},$$

ahol $\mu_1^{(j)}$ és $\mu_2^{(j)}$ a kémiai potenciál a két térfogatrészben.

A falon átdiffundáló molekulák nyilván "magukkal viszik" mozgási energiájukat, ezért a hőkicserélődéstől még akkor sem tekinthetnénk el, ha a falat meghagynánk hőszigetelőnek. Mivel azonban az egyes molekulák mozgási energiája szór az átlagérték körül, ezért dU_1 és $dN_1^{(j)}$ még ebben az esetben is független egymástól, ezért egyensúlyban mindkét differenciál szorzófaktorának el kell tűnnie. Ezt a feltételt felírhatjuk a $T_1 = T_2$, $\mu_1^{(j)} = \mu_2^{(j)}$ alakban.

Részleges egyensúlyban ($T_1 = T_2$ mellett) a részecskék a nagyobb kémiai potenciálú alrendszerből áramlanak a kisebb kémiai potenciálú alrendszerbe: ez az áramlási irány felel meg annak, hogy dS mindig pozitív. Ezért a rendszerben akkor nem lép fel nettó részecskeáramlás, ha a kémiai potenciál konstans (mindenütt ugyanaz).

Az egyensúlyi kémiai potenciál és hőmérséklet kiszámítási sémája a következő:

1) A $T = T(U, V, N^{(\cdot)})$, $\mu^{(j)} = \mu^{(j)}(U, V, N^{(\cdot)})$ állapotegyenletek ismeretében a négyismeretlenes

$$\begin{aligned} T(U_1, V_1, N_1^{(\cdot)}) &= T(U_2, V_2, N_2^{(\cdot)}) \\ U_1 + U_2 &= U \\ \mu^{(j)}(U_1, V_1, N_1^{(\cdot)}) &= \mu^{(j)}(U_2, V_2, N_2^{(\cdot)}) \\ N_1^{(j)} + N_2^{(j)} &= N^{(j)} \end{aligned}$$

egyenletrendszer megoldjuk az $U_1, U_2, N_1^{(j)}, N_2^{(j)}$ ismeretlenekre. A megoldás megadja az $\bar{U}_1, \bar{U}_2, \bar{N}_1^{(j)}, \bar{N}_2^{(j)}$ egyensúlyi belső energiákat és részecskeszámokat.

2) Az egyensúlyi belső energiák és részecskeszámok ismeretében a közös hőmérsékletet és kémiai potenciált a

$$\begin{aligned} T \equiv T_1 &= T(\bar{U}_1, \bar{V}_2, N_1^{(1)}, \dots, \bar{N}_1^{(j)}, \dots, N_1^{(r)}) \\ \mu^{(j)} \equiv \mu_1^j &= \mu^{(j)}(\bar{U}_1, \bar{V}_2, N_1^{(1)}, \dots, \bar{N}_1^{(j)}, \dots, N_1^{(r)}) \end{aligned}$$

képletekkel számíthatjuk ki.

A molekulaszámok egyensúlyban sem állandók, hanem fluktuálnak az $N_1^{(j)}, N_2^{(j)}$ átlagértékek körül. Pontos pillanatnyi értéküket $\mathcal{N}_1^{(j)}(t)$ -vel és $\mathcal{N}_2^{(j)}(t)$ -vel jelöljük.

* * *

A következő két fejezetben az ideális gáz kémiai potenciálját adjuk meg az extenzívek függvényében.

4.15. A Gibbs-Duhem relációk

Az S és az U az argumentumaik homogén első fokú függvényei, ezért $l = 1$ -el érvényes rájuk az Euler-formula (Mechanika jegyzet, 1.16 fejezet):

$$\sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial f(x_1, \dots, x_n)}{\partial x_i} = f(x_1, \dots, x_n).$$

Alkalmazzuk ezt a formulát először az $U = U(S, V, N^{(\cdot)})$ függvényre:

$$U = S \frac{\partial U}{\partial S} + V \frac{\partial U}{\partial V} + N^{(1)} \frac{\partial U}{\partial N^{(1)}} + \dots + N^{(r)} \frac{\partial U}{\partial N^{(r)}}.$$

A parciális deriváltak jelentését felhasználva ezt az azonosságot a

$$U = TS - PV + \mu^{(1)}N^{(1)} + \dots + \mu^{(r)}N^{(r)} \quad (32)$$

alakba írhatjuk.

Következmény: Ha ismerjük a (14) — (16) állapotegyenleteket, a (32)-be írva őket megkaphatjuk a fundamentális függvény $U = U(S, V, N^{(1)}, \dots, N^{(r)})$ alakját.

Az állapotegyenletek összesége tehát tartalmazza a teljes termodinamikai információt a rendszerről.

Valójában az $(r + 2)$ db. állapotegyenlet közül csak $(r + 1)$ független, mert az intenzívek között található egy általános érvényű összefüggés.

Vegyük a (32) differenciálját:

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \sum_{j=1}^r (\mu^{(j)}dN^{(j)} + N^{(j)}d\mu^{(j)}).$$

Az aláhúzott tagok (19) következtében kiejtik egymást, ezért

$$SdT - VdP + \sum_{j=1}^r N^{(j)} d\mu^{(j)} = 0.$$

Ez a Gibbs-Duhem reláció első formája. Speciálisan egykomponensű rendszerre

$$\begin{aligned} SdT - VdP + Nd\mu &= 0, \\ d\mu &= -sdT + vdP. \end{aligned} \quad (33)$$

A Gibbs-Duhem relációnak a kémiai potenciálra megoldott alakja a leghasznosabb. Az intenzívek közül ugyanis a kémiai potenciál a legkevésbé ismert, a (33) alapján viszont a többiek segítségével meghatározható.

Induljunk ki most az $S = S(U, V, N^{(\cdot)})$ függvényből. Az Euler-egyenlet alapján

$$S = U \frac{\partial S}{\partial U} + V \frac{\partial S}{\partial V} + N^{(1)} \frac{\partial S}{\partial N^{(1)}} + \dots N^{(r)} \frac{\partial S}{\partial N^{(r)}}.$$

A (22) — (24) következtében

$$S = \frac{1}{T}U + \frac{P}{T}V - \sum_{j=1}^r \frac{\mu^{(j)}}{T} N^{(j)}. \quad (34)$$

Differenciálva:

$$dS = \frac{1}{T}dU + Ud\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{P}{T}dV + Vd\left(\frac{P}{T}\right) - \sum_{j=1}^r \left(\frac{\mu^{(j)}}{T} dN^{(j)} + N^{(j)} d\left(\frac{\mu^{(j)}}{T}\right) \right).$$

Az aláhúzott tagok kiejtik egymást, ahonnan

$$Ud\left(\frac{1}{T}\right) + Vd\left(\frac{P}{T}\right) - \sum_{j=1}^r N^{(j)} d\left(\frac{\mu^{(j)}}{T}\right) = 0.$$

Speciálisan egykomponensű rendszerre

$$Ud\left(\frac{1}{T}\right) + Vd\left(\frac{P}{T}\right) - Nd\left(\frac{\mu}{T}\right) = 0,$$

ahonnan

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = ud\left(\frac{1}{T}\right) + vd\left(\frac{P}{T}\right). \quad (35)$$

Ez a Gibbs-Duhem reláció második alakja. A képletek struktúrájából világos, hogy (33)-t akkor célszerű használni, ha T -t és P -t az s , v pár függvényében ismerjük, mert akkor a jobboldalon csak ez a két változó szerepel. Ha T -t és P -t az u , v pár függvényében ismerjük, akkor a (35) alak a hasznosabb.

4.16. Az ideális gáz kémiai potenciálja

Induljunk ki a (27) és a (28) állapotegyenletekből, amelyeket P -re és T -re megoldott alakba írunk át:

$$P = \frac{2}{3} \frac{u}{v} \quad (36)$$

$$T = \frac{2}{3} u. \quad (37)$$

A $\mu(u, v)$ függvényt (35) alapján kaphatjuk meg, amelyben ideális gáznál

$$\frac{1}{T} = \frac{3}{2} \frac{1}{u} \quad (38)$$

$$\frac{P}{T} = \frac{1}{v}. \quad (39)$$

Így

$$d\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{3}{2} \cdot \frac{1}{u^2} \cdot du \quad d\left(\frac{P}{T}\right) = -\frac{1}{v^2} \cdot dv,$$

tehát

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = -\frac{3}{2u} du - \frac{1}{v} dv.$$

Ebből kapjuk az egyatomos ideális gáz kémiai potenciálját:

$$\mu = -T \ln \frac{u^{3/2} v}{\alpha} = -T \ln \frac{U^{3/2} V}{\alpha N^{5/2}},$$

ahol α dimenziós konstans, amelynek értékét csak a statisztikus fizikában a kvantumelmélet segítségével lehet meghatározni. A későbbiekben megmutatjuk (ld. (109)-t),

hogy $\alpha = \left(\frac{3\pi\hbar^2}{m}\right)^{3/2}$. Most ennek az összefüggésnek a felhasználásával becslést adunk μ -re.

Legyen $a = \sqrt[3]{v}$ a molekulák átlagos távolságát jellemző hossz. Akkor

$$\frac{\mu}{T} = -3 \ln \frac{\sqrt{u} \cdot a}{\alpha^{1/3}}.$$

Vegyük figyelembe, hogy $u = \frac{p^2}{2m}$, és helyettesítsük be α előbbi kifejezését is:

$$\frac{\mu}{T} = -3 \ln \frac{p \cdot a}{\sqrt{6\pi} \cdot \hbar}.$$

Ha a p -t adottnak gondoljuk, a bizonytalansági reláció szerint a molekulák helybizonytalansága legalább $\sim \hbar/p$. Ideális gázban azonban a molekulák ennél sokkal ritkábban helyezkednek el: hidrogéngázban pl. szobahőmérséklet körül $\frac{a \cdot p}{\sqrt{6\pi} \cdot \hbar} \approx 33$. Mivel $\ln 33 \approx 3,5$, ezért

$$\mu_{H^2} \approx -10,5T \quad (\text{szobahőmérséklet körül}).$$

Mint látjuk, szobahőmérsékleten az ideális gáz kémiai potenciálja "nagy negatív szám" (a "nagy" azt jelenti, hogy a hőmérséklethez képest nagy).

Eddigi képleteink egyatomos ideális gázra vonatkoztak. A levezetést megismételve azt találjuk, hogy általános esetben

$$\mu = -T \ln \frac{U^{f/2} V}{\alpha N^{(f+2)/2}}, \quad (40)$$

ahol egy- és kétatomos ideális gázra $f = 3/2$ és $f = 5/2$.

Az α értéke függ annak a gáznak az anyagi minőségétől, amelynek a kémiai potenciáljában szerepel. Mivel a logaritmus alatt dimenziótlan mennyiségnek kell állnia, a különböző szabadsági fokú gázok α koefficiensei dimenzióban is különböznek egymástól: $[\alpha_f] = J^{f/2} \cdot m^3$. A továbbiakban azonban csak akkor írunk indexet az α mellé, ha a formulák egyértelműsége ezt megköveteli.

4.17. A barometrikus formula

8.Feladat: Egyatomos ideális gáz nyugszik a földfelszín homogén gravitációs terében. Meghatározandó a sűrűség és a nyomás a magasság függvényében.

Megoldás: A gáz egy állóhelyzetű, nagyon magas tartályban helyezkedik el. Felteszünk, hogy termikus egyensúlyban van ($T = konstans$). A molekulákra hat a Föld gravitációs vonzása. Miért nem esnek le? Nyilván a megadott T -hez tartozó hőmozgás, valamint a molekuláris ütközések megakadályozzák, hogy a molekulák mind a talaj szintjén gyűljenek össze. Legfeljebb az várható, hogy a talajhoz közelebb a sűrűség nagyobb lesz, mint nagy magasságban. Ezt a sűrűségeloszlást kell kiszámítani.

A feladat megoldása reménytelen lenne, ha explicite figyelembe akarnánk venni a molekuláris ütközéseket. A kémiai potenciál segítségével azonban a megoldás nagyon egyszerű. A feladat a részecskesűrűség meghatározása egyensúlyban, amikor nincs nettó részecskeáramlás. Ekkor a kémiai potenciál az egész gázban mindenütt ugyanaz (különben a magasabb kémiai potenciálú helyről a részecskék az alacsonyabb potenciálú hely felé áramlanának). Meg kell tehát határoznunk a kémiai potenciált a magasság függvényében, és meg kell követelnünk, hogy legyen konstans. Az így kapható egyenlet kiadja a sűrűséget a magasság függvényében.

Tudjuk, hogy $S = konstans$ és $V = konstans$ mellett $dU = \mu dN$ (ld. a (19) képletet), vagyis a kémiai potenciál nem más, mint a belső energia megnövekedése,

amikor egy részecskét ($dN = 1$) hozzáadunk a rendszerhez. Ha a gravitációt nem vesszük figyelembe (ez akkor tehető meg, amikor a gravitációs potenciál különbsége a gáztérfogat felső és alsó határfelülete között elhanyagolhatóan kicsi a hőmozgás energiájához képest), akkor — mint láttuk — a kémiai potenciált a (40) képlet határozza meg.

Amikor a gravitációs potenciál szerepe lényeges, őt is bele kell venni a belső energiába. Ezért ha z magasságban adunk egy részecskét a gázhoz, nem pontosan a (40)-ben meghatározott energianövekedés következik be, hanem mgz -vel nagyobb (m a molekulatömeg). Ennek következtében z magasságban a kémiai potenciál

$$\mu_z = -T \ln \frac{u_z^{3/2} v_z}{\alpha} + mgz$$

-vel egyenlő. Egyatomos ideális gázban $u = \frac{3}{2}T$. Feltevés szerint a hőmérséklet az egész gázoszlopban állandó, ezért u_z valójában nem függ z -től, és a fenti képlet a

$$\mu_z = -T \ln v_z + mgz + konstans$$

alakra egyszerűsödik.

Mint mondtuk, egyensúlyban a μ_z nem függhet z -től, ezért

$$-T \ln v_z + gmz = K = konstans,$$

azaz

$$v_z = e^{\frac{gmz - K}{T}}.$$

Nyilván

$$v_0 = e^{-\frac{K}{T}},$$

ezért

$$v_z = v_0 e^{\frac{gmz}{T}}. \quad (41)$$

v_z az egy molekulára jutó térfogat z magasságban. Ez az n_z sűrűség reciproka⁸, ezért érvényes az

$$n_z = n_0 e^{-\frac{gmz}{T}} \quad (42)$$

barometrikus formula: a sűrűség exponenciálisan csökken a magasság függvényében. Ugyanez igaz a nyomásra is:

$$P_z = n_z T = P_0 e^{-\frac{gmz}{T}}.$$

⁸ $v = V/N$, $n = N/V$. Ideális gázra tehát $P = nT$.

Ezt a képletet érthetjük úgy, hogy a $PV = NT$ gáztörvényt alkalmazzuk lokálisan z magasságban. De azt is mondhatjuk, hogy P_z a *hidrosztatikai nyomás*, vagyis a z -nél magasabban elhelyezkedő egységnyi keresztmetszetű oszlopban található gáz *súlya*:

$$P_z = g \int_z^\infty \rho(z') dz' = gm \int_z^\infty n_{z'} dz' \stackrel{(42)}{=} n_z T. \clubsuit$$

Tanulság: Ha egy termodinamikai rendszert külső térbe helyezünk, az erőtér hatását úgy vesszük figyelembe, hogy a kémiai potenciálba belefoglaljuk a részecskék potenciális energiáját az adott külső térben (ezért nevezzük μ -t kémiai *potenciálnak*). Vegyük észre, hogy külső térben a részecskére ható erő a potenciál csökkenése irányában hat (erő = *minusz* gradiens potenciál). A kémiai potenciál ugyanilyen értelemben hat a részecskékre: a részecskék a kémiai potenciál csökkenése irányában áramlanak.

4.18. Az ideális gáz entrópiája

A (34) alapján az egy részecskére jutó entrópia a következő:

$$s = \frac{u}{T} + \frac{P}{T}v - \frac{\mu}{T}.$$

Ide beírva a (36), (37), (40) kifejezéseket kapjuk az egyatomos ideális gáz entrópiáját (fundamentális függvényét):

$$s = \kappa + \ln(u^{3/2}v) \quad (43)$$

$$S = N \cdot s = N \cdot \left[\kappa + \ln \frac{U^{3/2}V}{N^{5/2}} \right], \quad (44)$$

ahol $\kappa = \frac{5}{2} - \ln \alpha$. Az általános esetben

$$S = N \cdot \left[\kappa + \ln \frac{U^{f/2}V}{N^{(f+2)/2}} \right]. \quad (45)$$

Ez utóbbi képletben $\kappa = \frac{f+2}{2} - \ln \alpha$. Az entrópia kifejezésében szereplő κ konstans dimenziótlan szám és az értéke függ annak a gáznak az anyagi minőségétől, amelynek a fundamentális függvényében szerepel. Ennek ellenére — az α -hoz hasonlóan, — a κ -t is index nélkül írjuk, kivéve azokat az eseteket, amikor az index hiánya félreérthetővé tenné a képleteket. A kvantumelméletben elvben az α -val együtt a κ is kiszámítható, de a gyakorlati alkalmazásokban ez a lehetőség ritkán áll fenn.

Mint könnyen meggyőződhetünk róla, a (44), (45) fundamentális függvény konkáv, homogén elsőfokú és az U függvényében monoton nő.

9.Feladat: Számítsuk ki az entrópia megváltozását az 1.feladatban tárgyalt gyors folyamatra.

Megoldás: $\Delta S = N \cdot \ln \frac{V_B}{V_A}$. Ez az ideális gáz *szabad tágulását* kísérő entrópia-növekedés.

Érdemes specializálni ezt a képletet infinitezimálisan kis térfogatnövekedéssel járó szabad tágulásra. Ekkor $V_A = V$, $V_B = V + dV$. Ha $x \ll 1$, akkor a logaritmusfüggvény Taylor-sora alapján $\ln(1+x) = x + o(x^2)$. Így $\ln(V_B/V_A) = \ln(1+dV/V) \approx dV/V$, és $dS = \frac{N}{V} dV$. Az ideális gáz állapotegyenlete alapján pedig $dS = \frac{P}{T} dV$.

Ezt a képletet sokkal egyszerűbben is megkaphattuk volna. Nem kell mást tenni, mint (20)-ban figyelembe venni, hogy ideális gáz szabad tágulásánál $dU = dN^{(\cdot)} = 0$. Ez az összehasonlítás azért tanulságos, mert rávilágít: a (20) összefüggés (és a 4.10 fejezetben tárgyalt többi hozzá hasonló képlet) nemcsak kvázisztatikus folyamatra érvényes, hanem gyors változásra is, *ha a változás mértéke kicsi.*♣

Megjegyzés: Látjuk, ha a kísérletek alapján ismerjük az $r + 1 = 2$ db (36), (37) állapotegyenletet, ki tudjuk számítani belőlük az ideális gáz fundamentális függvényét. Ez a tárgyalás azonban egyáltalán nem világítja meg az entrópia *fizikai jelentését*. Később tisztázzuk a fizikai jelentést, és ennek alapján tisztán elméleti megfontolások segítségével is levezetjük a (44) képletet.

10.Feladat: Fejezzük ki az ideális gáz entrópiáját U helyett T -n keresztül.

Megoldás: f szabadsági foknál $U = \frac{f}{2} NT$, ezért

$$S = N \cdot \left(\kappa + \frac{f}{2} \ln \frac{f}{2} + \frac{f}{2} \ln T - \ln n \right), \quad (46)$$

ahol $n = N/V$ a sűrűség.♣

4.19. A $dQ = T \cdot dS$ formula

Írjuk fel a (19) képletet impermeábilis falak esetére (amikor $dN^{(j)} = 0$):

$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV. \quad (47)$$

Ez a képlet azt mutatja meg, hogy az S , V , $N^{(\cdot)}$ és az $S + dS$, $V + dV$, $N^{(\cdot)}$ paraméterekkel jellemzett állapotban mekkora a belső energiák különbsége. A képlet levezetésénél nincs szó az egyik állapotból a másikba történő fizikai átmenetről. Csupán annyit kell kihasználni, hogy az $U(S, V, N^{(\cdot)})$ függvény parciális deriváltjai hogyan függnek össze a hőmérséklettel és a nyomással az U , V , $N^{(\cdot)}$ paraméterű egyensúlyi állapotban. Ezért akár kvázisztatikus, akár "pillanatszerű" átmenet történik a két infinitezimálisan közeli egyensúlyi állapot között, a képlet mindkét esetben érvényes. Természetesen ugyanez a helyzet a (20)-al is.

A (47)-ben szereplő $P \cdot dV$ kifejezésről azonban tudjuk, hogy *kvázisztatikus átmenetben* a rendszer által végzett dW munkával egyenlő, ezért kvázisztatikus esetben (47) a

$$dU = T \cdot dS - dW$$

alakban is írható. Hasonlítsuk össze ezt a képletet az energiamegmaradást kifejező $dU = dQ - dW$ képlettel, amely — (47)-hez hasonlóan, — mindig érvényes. Azt találjuk, hogy kvázisztatikus esetben a dQ hőátadás a $T \cdot dS$ kifejezéssel egyenlő:

$$dQ = T \cdot dS \quad (48)$$

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (49)$$

Kérdés: érvényes-e (48) véges entrópiaváltozásra is, azaz igaz-e a $\Delta Q = T \cdot \Delta S$ képlet?

Ezt a kérdést a $dW = P \cdot dV$ képlettel kapcsolatban is feltettük (4.4 fejezet) és most is ugyanúgy válaszolunk rá, mint ott: Nem igaz, ugyanis az entrópia változásakor a hőmérséklet változik, és ezért nincs meghatározva az a T , amivel ΔS -t szorozni kellene. *Ha egyáltalán igaz az, hogy T az S -nek meghatározott függvénye, akkor véges entrópiaváltozásnál a*

$$\Delta Q = \int T(S) \cdot dS$$

képlet érvényes. Az entrópia (a térfogattal és a kémiai összetétellel együtt) azonban csak egyensúlyi állapotban határozza meg a hőmérsékletet, ezért ez az integrál-képlet csak meghatározott típusú kvázisztatikus folyamatra alkalmazható.

Az adiabatikus folyamat definíciója szerint a folyamat során $dQ = 0$. Ezért ha még a kvázisztatikusság feltétele is teljesül, akkor (49) szerint $dS = 0$: egy kvázisztatikus adiabatikus folyamat izentrópikus.

Fejezzük ki ezeket az összefüggéseket olyan formában, amelyből szembetűnő, melyik összefüggés milyen feltételek mellett érvényes:

$$\begin{array}{rcc} dU \stackrel{*}{=} & dQ & - & dW \\ & \parallel & & \parallel \\ dU = & TdS & - & PdV \end{array} \quad (50)$$

$A \stackrel{*}{=}$ mindig érvényes, véges változásokra is. $A =$ egyenlőség feltétele csupán az, hogy a változások legyenek kicsik. $A \parallel$ egyenlőség érvényességéhez ezen kívül még az is szükséges, hogy a folyamat legyen kvázisztatikus.

Illusztráljuk ezeket a viszonyokat a 9.feladattal. Infinitesimalis szabad tágulásnál van térfogatváltozás, de nincs munkavégzés ($PdV \neq dW = 0$), van entrópiaváltozás, de nincs hőátadás ($TdS \neq dQ = 0$). Az energiamegmaradás tétele azonban érvényes: $dU = dQ - dW = 0$. Ebből az egyenlőségből következik a szintén érvényes $dU =$

$TdS - PdV$ alapján az, hogy $dS = \frac{P}{T}dV$ (amelyet a 9.feladatban az ideális gáz fundamentális függvényéből is levezettünk).

Emlékeztetünk rá, hogy ha a hőátadás különböző hőmérsékletű testek között történik, akkor (29) szerint entrópiánövekedéssel jár, tehát nem lehet kvázisztatikus. Ezért kvázisztatikus folyamatokban csak azonos hőmérsékletű testek között engedhető meg hőátadás. Ez meglehetősen paradox kijelentés, hiszen csak a hőmérsékletek különbözőségével érhetjük el, hogy az 1-es testről hőátadás történjen a 2-es testre. A (29) azonban mutatja, hogy $T_1 \rightarrow T_2$ -nél dS akkor is nullához tart, ha $dU_1 \equiv dQ_1$ véges marad: reverzibilis hőátadás az 1-es testről a 2-esre annál pontosabban valósul meg, minél kisebb a T_1 és a T_2 hőmérséklet közötti különbség (az előbbi javára).

Reverzibilis munkavégzés és koncentráció-változás esetén a hőmérsékletekhez hasonló a viszony a nyomások, illetve a kémiai potenciálok között. kvázisztatikus térfogatváltozásnál például a dugattyúra két oldalról ható erő különbségének infinitezimálisan kicsinek kell lennie.

A (48) lehetővé teszi, hogy a konstans térfogaton vett hőkapacitásokat kifejezzük az entrópiamegváltozáson keresztül:

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad C_P = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad (51)$$

11.Feladat: Határozzuk meg az ideális gáz adiabatáját az UV és a PV diagramon.

Megoldás: "Adiabatán" a *kvázisztatikus* adiabatikus (\equiv izentrópiikus) folyamat állapotait tartalmazó görbét értjük. Az adiabata egyenlete ennek következtében $S = konstans$. Az (egyatomos) ideális gáz entrópiájának (44) képlete alapján az UV változókban az adiabata egyenlete

$$U^{3/2}V = konstans.$$

Ha ebben a képletben U -t $U = \frac{3}{2}PV$ -vel helyettesítjük, az adiabata

$$PV^{5/3} = konstans$$

alakját kapjuk.♣

Hogyan módosul a (48) képlet abban az esetben, amikor a test, amelynek belső energiája dQ -val megnő, *nincs* egyensúlyi állapotban önmagával (a hőátadás nem kvázisztatikus). A test entrópiája ebben az esetben még hőátadás nélkül is nő, ezért a dQ és a dS közötti kapcsolat általános formája a $dS \geq dQ/T$ egyenlőtlenség.

4.20. A keveredési entrópia

Tekintsünk egy V térfogatú hőszigetelt edénybe zárt ideális gázt. A belső energia és a részecskeszám legyen U és N , a molekulák legyenek mind — mondjuk — 1-es típusúak. Képzeld el, hogy egy adott időpillanatban a molekulák egy részét 2-es típusúvá változtatjuk ($N = N^{(1)} + N^{(2)}$) úgy, hogy az adott pillanatbeli helyzetük és mozgási energiájuk ne változzon (V és U változatlan). Ideális gáztól lévén szó a hőmérséklet és a nyomás is változatlan marad (az ideális gáz állapotegyenletei érzéketlenek a molekulák típusára). Az entrópia azonban változni fog: megnő.

A változtatás előtt az entrópia $S(U, V, N)$ -el egyenlő. Ahhoz, hogy a változtatás utáni értéket kiszámíthassuk tisztáznunk kell, hogyan lehet egy gázelegy entrópiáját meghatározni. A 2.főtétel **b.** pontja itt nem alkalmazható, mert a gázelegy nem osztott rendszer, a különböző típusú molekulák nincsenek szétválasztva külön cellákba. Ideális gázokra azonban érvényes a *parciális nyomások törvénye* és ez arra mutat, hogy ideális gázok elegyének az entrópiáját is az additivitás alapján kell kiszámítani: *ideális gázok (ideális) elegyének az entrópiája a komponensek entrópiáinak az összegével egyenlő.* Valóban, legyen

$$S(U, V, N^{(\cdot)}) = S_1(U_1, V, N^{(1)}) + \dots + S_r(U_r, V, N^{(r)}), \quad (52)$$

ahol $U_i = \frac{N^{(i)}}{N} \cdot U$ (N a molekulák teljes száma). Ha ezt az egyenlőséget parciálisan deriváljuk a közös V térfogat szerint és tagonként alkalmazzuk (15)-t, pontosan a parciális nyomások törvényére jutunk (az egyes komponensek hőmérséklete azonos, mert $U_i/N^{(i)} = U/N = fT/2$).

Ennek alapján a változtatás után kapott elegy entrópiája az

$$S' = S(U_1, V, N^{(1)}) + S(U_2, V, N^{(2)})$$

összeggel egyenlő, amelyben U_1 és U_2 és 1-es és a 2-es típusú molekulák kinetikus energiája. Mint már jeleztük, az S' nagyobb mint S : az $S' - S$ különbséget *keveredési entrópiának* nevezzük és ΔS_{kev} -el jelöljük.

A ΔS_{kev} képletének levezetéséhez célszerű S' -t és S -t a belső energia helyett a (közös) hőmérsékleten keresztül kifejezni. A (46) szerint

$$S' = N^{(1)} \cdot \left(\kappa + \frac{f-3}{2} + \frac{f}{2} \ln \frac{f}{2} + \frac{f}{2} \ln T - \ln n^{(1)} \right) + N^{(2)} \cdot \left(\kappa + \frac{f-3}{2} + \frac{f}{2} \ln \frac{f}{2} + \frac{f}{2} \ln T - \ln n^{(2)} \right),$$

ahol természetesen $n^{(i)} = N^{(i)}/V$. Ha (46)-t ebből a kifejezésből kivonjuk, a logaritmust szorozó N -t ($N^{(1)} + N^{(2)}$)-vel, a sűrűségeket pedig részecskeszám és a térfogat hányadosával helyettesítjük, a keveredési entrópiára a következő képletet kapjuk:

$$\Delta S_{kev} = N^{(1)} \ln \frac{N}{N^{(1)}} + N^{(2)} \ln \frac{N}{N^{(2)}}. \quad (53)$$

Egy r -komponensű gáz keveredési entrópiáját ugyanilyen típusú r -tagú összeg fejezi ki.

12.Feladat: Tekintsünk egy kettéosztott rendszert, amelynek két alrendszere különböző — 1-es és 2-es — típusú részecskékből álló ideális gázt tartalmaz. A részecskeszámok legyenek $N^{(1)}$ és $N^{(2)}$ ($N^{(1)} + N^{(2)} = N$), a belső energiák és a térfogatok pedig legyenek arányosak a részecskeszámmal: $U_i = \frac{N^{(i)}}{N}U$, $V_i = \frac{N^{(i)}}{N}V$. A térfogatrészekben a hőmérséklet és a nyomás ekkor ugyanaz. Mennyivel nő meg a rendszer entrópiája, ha a falakat munkavégzés nélkül kiemeljük (vagy mindkét típusú részecskére nézve permeábilissá tesszük) ?

Megoldás: A végállapot entrópiája nyilván az előbb kiszámított S' -vel egyenlő. Mivel az ideális gáz fundamentális függvénye nem függ a gáz anyagi minőségétől, a kezdeti helyzet entrópiája az entrópia extenzív jellege miatt egyszerűen $S(U, V, N)$ -el, az egykomponensű gáz entrópiájával egyenlő. Ezt S' -ből kivonva megkapjuk újra a keveredési entrópiát. Feladatunkban tehát az entrópia pontosan az (53) keveredési entrópiával nő meg. Ez a tény indokolja a "keveredési entrópia" elnevezést.♣

Két szeparált gáz elegyedése nyilván irreverzibilis folyamat. Azt találtuk, hogy a keveredési entrópia nem más, mint az ebben a folyamatban bekövetkező entrópia növekedés.

Ha az előző feladatban a két térfogatrészben a molekulák azonos típusúak, akkor S' egyszerűen $S(U, V, N)$ -el egyenlő. Az előbb azonban megmutattuk, hogy a még szeparált rendszer entrópiája is ugyanennyi. Azonos típusú molekulák esetében tehát az $S' - S$ "keveredési entrópia" zérus. Eszerint a két résztérfogatot elválasztó fal kiemelése ekkor reverzibilis folyamat, ami igaz is, mert a falat visszahelyezve az eredeti állapotot kapjuk vissza. Különböző típusú molekulák esetében ez nyilván nem történik meg.

Adott U, V és $N = N^{(1)} + N^{(2)}$ mellett a gázelegy nyomása és hőmérséklete nem függ attól, mekkora a két részecsketípus aránya az elegyben. Azt jelenti-e ez, hogy — legalábbis ideális gázoknál, — az elegyet semmi sem különbözteti meg a tiszta gáztól? A következő feladat mutatja, hogy természetesen nem jelenti ezt. Amennyiben rendelkezésünkre állnak olyan eszközök (pl. szelektíven átteresztő hártyák), amelyeknek a segítségével különbséget tudunk tenni a kétfajta molekula között, az elegy és a tiszta gáz tulajdonságai között fontos különbségeket találunk.

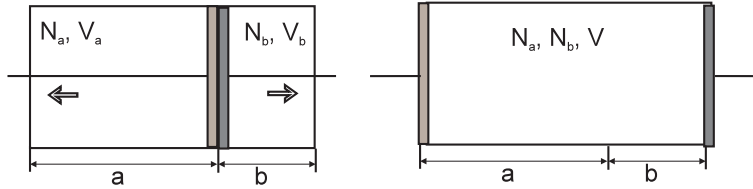
13.Feladat: Hőszigetelt edényt fallal kettéválasztunk, a baloldali részben a -típusú, a jobboldaliban b -típusú egyatomos molekulákból álló ideális gázt helyezünk el (11.ábra). A fal maga két dugattyúból áll: mindkettő diatermikus, a baloldali csak az a -típusú, a jobboldali csak a b -típusú molekulákat engedi át. Mozgassuk el kvázisztatikusan a baloldali dugattyút az edény baloldali faláig, a jobboldalit a jobboldali faláig, úgy, hogy a gázok teljesen keveredjenek össze. Határozzuk meg a gáz által végzett W munkát.

Megoldás: Miért lesz egyáltalán munkavégzés? A feladat szerint a folyamat izentrópiikus. A folyamat során azonban a két különböző fajta gáz összekeveredik és ez ΔS_{kev} entrópiánövekedéssel járna. Ez az entrópiánövekedés annak következménye,

hogy (47) jobboldalán a logaritmus alatt szerepel a részecskeszám. Nyilvánvaló, hogy az entrópia csak akkor maradhat változatlan, ha az ugyanebben a képletben szereplő belső energia megfelelően lecsökken (a folyamat során az ösztérfogat változatlan). Az U -nak ez a csökkenése az, ami munkavégzésre fordítódik.

A feladat az, hogy az $S_k = S_v$ egyenlőség segítségével kifejezzük az U_v belső energiát a folyamat végén a kezdeti állapot U_k belső energiáján keresztül:

$$\begin{aligned}
 S_k &= N_a \left[\kappa + \ln \frac{U_{ka}^{3/2} V_a}{N_a^{5/2}} \right] + N_b \left[\kappa + \ln \frac{U_{kb}^{3/2} V_b}{N_b^{5/2}} \right] = \\
 &= N_a \left[\kappa + \ln \frac{U_k^{3/2} \cdot V_a}{N^{3/2} \cdot N_a} \right] + N_b \left[\kappa + \ln \frac{U_k^{3/2} \cdot V_b}{N^{3/2} \cdot N_b} \right], \\
 S_v &= N_a \left[\kappa + \ln \frac{U_{va}^{3/2} V}{N_a^{5/2}} \right] + N_b \left[\kappa + \ln \frac{U_{vb}^{3/2} V}{N_b^{5/2}} \right] = \\
 &= N_a \left[\kappa + \ln \frac{U_v^{3/2} \cdot V}{N^{3/2} \cdot N_a} \right] + N_b \left[\kappa + \ln \frac{U_v^{3/2} \cdot V}{N^{3/2} \cdot N_b} \right].
 \end{aligned}$$



11. ábra

A résztérfogatok U_{ka} , U_{kb} , U_{va} , U_{vb} belső energiáit az

$$\frac{U_{ka}}{N_a} = \frac{U_{kb}}{N_b} = \frac{U_k}{N} \quad \frac{U_{va}}{N_a} = \frac{U_{vb}}{N_b} = \frac{U_v}{N}$$

képlet alapján fejeztük ki U_k -n és U_v -n keresztül. Ez a képlet annak következménye, hogy a dugattyúk diatermikusága és a folyamat kvázisztatikusága következtében a résztérfogatok hőmérséklete azonos, a hőmérséklet pedig a $T = \frac{2}{3} \cdot \frac{U}{N}$ képlet alapján az U/N hányadosal arányos.

Az entrópiák felírt kifejezéseit egyenlítve és a logaritmus tulajdonságait felhasználva az

$$U_v = \left(\frac{V_a}{V} \right)^{\frac{2N_a}{3N}} \cdot \left(\frac{V_b}{V} \right)^{\frac{2N_b}{3N}} \cdot U_k$$

eredményre jutunk. Nyilván $U_v < U_k$: a belső energia csökken, a keverés során a gáz végez $U_k - U_v$ munkát. Mivel a folyamat kvázisztatikus, visszafelé is megvalósítható ugyanennyi munka árán: a rendcsinálás (a dolgok visszarakása a helyükre) munkát igényel.

* * *

Eddigi példáink lehetővé teszik, hogy megvilágítsuk az entrópia egy fontos nem formális-matematikai sajátosságát. Azt tapasztaltuk, hogy az entrópia különböző járulékokból áll össze és izentropikus folyamatokban az egyik járulék a másik rovására változhat. A 9.feladat mutatja, hogy a térfogat növekedésével az entrópia nő ("térfogati járulék"). Adiabaticus tágulásnál ezt a "belső energiából származó járulék" kompenzálja: az entrópia azért maradhat állandó, mert a térfogat növekedéséből származó entrópia növekedést a belső energia csökkenéséből származó entrópia csökkenés kompenzálja. Ez arra mutat, hogy egy állapot entrópiája nő, ha megnő a molekulák mozgási energiája (sebessége). Mint ebben a fejezetben tapasztalhattuk, az entrópiát a rendezetlenség — a különböző fajta molekulák összekeveredése — is növeli. Az utolsó feladatban tárgyalt izentropikus folyamatban a molekulák mozgási energiájából származó járulék csökkenését az összekeveredésből eredő entrópia növekedés egyenlítette ki.

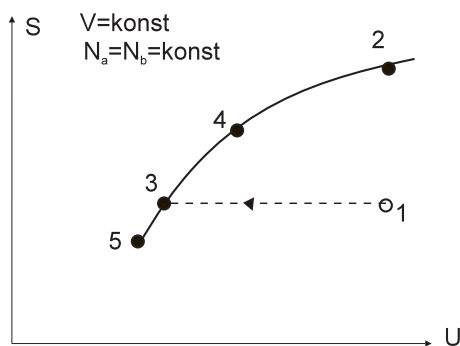
4.21. A maximális adiabatikus munka

Ha egy rendszer nincs egyensúlyban, spontán relaxáció során egyensúlyba megy át. Általános tapasztalat, hogy ha ezt a folyamatot a "kellő mederbe tereljük", munkát lehet kinyerni belőle. Vajon mekkora a maximálisan kinyerhető munka?

Vizsgáljuk meg a problémát az előző feladat példáján. Kezdetben a baloldali térfogatrészben a -típusú, a jobboldaliban b -típusú molekulákat találunk. Amíg ezt az osztott rendszert vizsgáljuk, egyensúly van. Fordítsuk azonban a figyelmünket az osztatlan (egyszerű) rendszerre, amelyet a fal (a két dugattyú) eltávolítása után kapunk. Ha a falat hirtelen mozdulattal, munkavégzés nélkül kiemeljük, a következő pillanatban az osztatlan gáz részleges egyensúlyi állapotát kapjuk, amelyben a molekulák még mindig az osztott rendszernek megfelelő térbeli eloszlással rendelkeznek. Nevezzük ezt a részleges egyensúlyi állapotot 1-es állapotnak. Rövid relaxáció után, amelynek során az entrópia a keveredési entrópia értékével megnő ($S \uparrow$), a rendszer a 2-es egyensúlyi állapotba kerül. Mivel a rendszer zárt, a relaxáció során a belső energia nem változik ($U = konst$). Az 1-es állapot relaxációjából semmi hasznos munka sem származott.

Vegyük azonban most kézbe a dolgot, és ahelyett, hogy a véletlenre bízánk a két gáz összekeveredését, a két szelektíven áteresztő dugattyú segítségével kvázisztatikus adiabatikus (izentropikus) eljárással keverjük őket össze, ahogy a példában tettük. Ezzel az eljárással a gázok összekeveredése közben a belső energia egy részét kinyerjük ($U \downarrow$), és ha a dugattyút ideális munkagéphez csatlakoztatjuk, hasznos

munkára fordíthatjuk.



12. ábra

A grafikus ábrázolás (12.ábra) különösen világossá teszi a helyzetet. A grafikon görbéje az egyensúlyba került teljesen összekeveredett gáz S entrópiáját tünteti fel a belső energia függvényében konstans N_a , N_b , V mellett. A dugattyúk ekkor már véghelyzetben vannak (úgy is gondolhatjuk, hogy eltávolítottuk őket). Fordítsuk azonban most a figyelmünket a kezdeti helyzetre. Ez egy osztott rendszer, amelyben a két egymáshoz tapadó dugattyú a két részrendszert elválasztó fal. Ha ezt a falat gondolatban eltávolítjuk, egyszerű rendszert kapunk egy speciális részleges egyensúlyi állapotban, amelynek entrópiáját a 2.főtétel **c.** pontja alapján kiszámíthatjuk. Az előbb ezt 1-es állapotnak neveztük. Mivel az állapot belső energiáját is ismerjük, a 12.ábrán feltüntethetjük az ennek a részleges egyensúlyi állapotnak megfelelő 1-es pontot.

Egy ilyen részleges egyensúlyból hőszigetelt körülmények között (konstans U -nál) a gáz a 2.-vel jelzett egyensúlyi állapotba relaxál. Ez a folyamat entrópia növekedéssel jár, ezért kellett az 1. pontot az $S(U)$ görbe *alatt* felvenni. Az 1. és a 2. pontot nem köthetjük össze semmiféle görbével, mert a relaxáció bizonyosan gyors, a közbeni stádiumok nem részleges egyensúlyok.

A feladatban tárgyalt reverzibilis folyamat a két dugattyú által három részre tagolt osztott rendszer egyensúlyi állapotain keresztül történik, amelyeknek az osztatlan rendszer meghatározott részleges egyensúlyi állapotai felelnek meg. Ezeket a részleges egyensúlyi állapotokat úgy kapjuk, hogy a dugattyúkat gondolatban eltávolítjuk. Az entrópiájuk a 2.főtétel **c.** pontja alapján meghatározhatjuk. Mivel belső energiájuk is ismert egy-egy meghatározott pont felel meg nekik a 12.ábrán. Ezek a pontok rajzolják ki az 1.-ből kiinduló vízszintes egyenest⁹, ami azért szaggatott vonalú, mert — az $S(U)$ görbével ellentétben, — az osztatlan (egyszerű) rendszernek nem egyensúlyi, hanem részleges egyensúlyi állapotait tartalmazza. A szakasz 3. végpontja a reverzibilis összekeverési folyamat végállapota. Az $1 \rightarrow 3$ átmenet során $U_1 - U_3 \equiv U_k - U_v$

⁹A vízszinteséghez természetesen az is szükséges, hogy a munkagépben ne történhessen entrópia változás. Mint tudjuk (4.13 fejezet), ez a feltétel ideális munkagép esetén teljesül.

munkát nyerünk ki, ennek nagyságát számítottuk ki a 13.feladatban. Ha nem biztosítunk tökéletes kvázisztatikusságot, valamilyen közbenső 4. pontban végezzük és a kinyert munka $(U_3 - U_1)$ -nél kisebb (az $1 \rightarrow 2$ átmenetben egyáltalán nem történik munkavégzés).

Miért $(U_3 - U_1)$ a *maximális* kinyerhető munka? Azért, mert az entrópiánövekedés törvénye szerint az $1 \rightarrow 3$ folyamat az 1-ből kiinduló és az $S(U)$ görbén egyensúllyal végződő kiegyenlítődesi folyamatok határesetje: az 5.pontba például nem juthatunk el a rendszer zártságának megszüntetése nélkül.

A példa az általános esetet is hűen tükrözi: egy zárt rendszer részleges egyensúlyi állapotából akkor nyerjük ki a maximális lehetséges munkát, ha *reverzibilis módon* vezetjük a rendszert az egyensúly felé. Később látni fogjuk, hogy ebben a formájában konklúzióink nyitott rendszerekre is érvényes. Megjegyezzük, hogy ezek az elvek semmit sem mondanak arról, milyen konkrét eljárás segítségével lehet a maximális munka kinyerését megvalósítani.

14.Feladat: Zárt kettéosztott rendszer mindkét alrendszerének ugyanaz a térfogata ($V_1 = V_2 = V/2$), ugyanabból a típusú ideális gázból egyforma mennyiséget tartalmaz ($N_1 = N_2 = N/2$), U_1, U_2 belső energiájuk (hőmérsékletük) azonban különböző. Határozzuk meg a maximális adiabatikus munkát, amely a hőmérsékletkülönbség kiegyenlítődesé közben kinyerhető.

1.Megoldás: A maximális munkát izentrópiikus folyamatban kapjuk. A folyamat végén érvényes U belső energiát ezért az

$$\frac{N}{2} \ln \frac{U_1^{f/2} \cdot V/2}{(N/2)^{(f+2)/2}} + \frac{N}{2} \ln \frac{U_2^{f/2} \cdot V/2}{(N/2)^{(f+2)/2}} = N \ln \frac{U^{f/2} \cdot V}{N^{(f+2)/2}}$$

egyenlet határozza meg. A megoldás az U_1 és az U_2 mértani középértékének kétszerese:

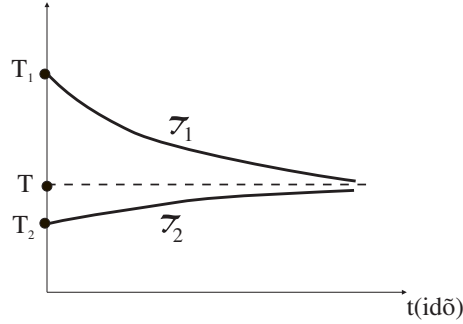
$$U = 2\sqrt{U_1 \cdot U_2}.$$

Ez az energia kisebb, mint a kezdeti $U_1 + U_2$ belső energia. A kinyerhető munka tehát $(U_1 + U_2 - 2\sqrt{U_1 \cdot U_2})$ -vel egyenlő.

A maximális munka kinyerése után a közös hőmérséklet értéke a T_1 és a T_2 mértani közepe:

$$T = \frac{2}{fN} U = \frac{2}{fN} \cdot 2 \cdot \sqrt{U_1 \cdot U_2} = \frac{2}{fN} \cdot 2 \cdot \sqrt{\frac{f}{2} \frac{N}{2} T_1 \cdot \frac{f}{2} \frac{N}{2} T_2} = \sqrt{T_1 \cdot T_2},$$

míg spontán kiegyenlítődes után a hőmérséklet a T_1 és a T_2 számtani közepe.



13. ábra

2.Megoldás: A kvázisztatikus kiegyenlítődesi folyamat során a hőmérsékletek pillanatnyi értékét jelöljük \mathcal{T}_i -vel ($i = 1, 2$). Ha — mondjuk — az 1.test hőmérséklete a magasabb, akkor \mathcal{T}_1 a T_1 -ről csökken T -re, a \mathcal{T}_2 pedig T_2 -ről nő T -re (13.ábra).

Ennek a folyamatnak valamelyik közbeső pillanatában az 1.test belső energiája dQ_1 -el, a 2-es testé dQ_2 -vel változik ($dQ_1 < 0$, $dQ_2 > 0$). A folyamat feltevés szerint izentrópiikus, ezért $-\frac{dQ_1}{\mathcal{T}_1} = \frac{dQ_2}{\mathcal{T}_2}$. Másrészt $dQ_i = C_V \cdot d\mathcal{T}_i$, ahol C_V a hőkapacitás¹⁰.

Ezért

$$-\frac{d\mathcal{T}_1}{\mathcal{T}_1} = \frac{d\mathcal{T}_2}{\mathcal{T}_2}.$$

Az egyenlet könnyen integrálható $\mathcal{T}_1 \cdot \mathcal{T}_2 = konstans$ eredménnyel. Ebből következik, hogy a kezdeti hőmérsékletek szorzata megegyezik a végállapotú hőmérsékletek szorzatával, azaz $T = \sqrt{T_1 \cdot T_2}$ valóban.

Az elemi folyamatban végzett munka

$$dW = -dQ_1 - dQ_2 = -C_V(d\mathcal{T}_1 + d\mathcal{T}_2) = -C_V \left(1 - \frac{T_1 T_2}{\mathcal{T}_1^2} \right) \cdot d\mathcal{T}_1.$$

Ennek az integrálja T_1 és T között adja meg a maximális adiabatikus munka értékét, ugyanazt, amit az előző megoldásban kaptunk:

$$\begin{aligned} \int dW &= -C_V \int_{T_1}^{\sqrt{T_1 T_2}} \left(1 - \frac{T_1 T_2}{\mathcal{T}_1^2} \right) d\mathcal{T}_1 = \\ &= -C_V \left[\sqrt{T_1 T_2} - T_1 + T_1 T_2 \left(\frac{1}{\sqrt{T_1 T_2}} - \frac{1}{T_1} \right) \right] = U_1 + U_2 - 2\sqrt{U_1 U_2} \end{aligned}$$

(felhasználtuk, hogy $U = C_V T$).

Térjünk vissza egy pillanatra a folyamatnak arra az infinitezimális közbeső szakaszára, amelyben a \mathcal{T}_1 , \mathcal{T}_2 hőmérséklet $(\mathcal{T}_1 + d\mathcal{T}_1)$ -re és $(\mathcal{T}_2 + d\mathcal{T}_2)$ -re változik. Az

¹⁰A feladat ideális gázra vonatkozik, amikor $C_V = fN/2$, de a 2.megoldás mindig alkalmazható, amikor a (T_1, T_2) intervallumban a hőkapacitás konstansnak tekinthető.

ennek során végzett dW munkának és a magasabb hőmérsékletű 1. test által leadott $|dQ_1|$ hőnek a hányadosát nevezzük a folyamat *hatásfokának* (η) az adott szakaszban. Az előző képletek felhasználásával a hatásfokot az

$$\eta \equiv \frac{dW}{|dQ_1|} = \frac{-C_V \cdot (dT_1 + dT_2)}{-C_V \cdot dT_1} = 1 + \frac{dT_2}{dT_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (54)$$

alakra hozhatjuk. A következő fejezetben látni fogjuk, hogy ez nem más, mint a T_1 hőmérsékletű hőtartályhoz és a T_2 hőmérsékletű hűtőhöz tartozó Carnot-ciklus hatásfoka, ami valóban az adott hőmérsékletek mellett elérhető maximális hatásfok. ♣

15. Feladat: Zárt kettéosztott rendszer mindkét alrendszerének ugyanaz a hőmérséklete ($T_1 = T_2 = T_0$), ugyanabból a típusú egyatomos ideális gázból egyforma mennyiséget tartalmaz ($N_1 = N_2 = N/2$), V_1 , V_2 térfogatuk azonban különböző. Ennek következtében a térfogatrészekben a nyomás sem ugyanaz. Határozzuk meg a maximális adiabatikus munkát, amely során a térfogatrészek közötti hőmérsékleti és mechanikai egyensúly kialakulása közben kinyerhető.

Megoldás: A maximális munka elvben úgy nyerhető ki, hogy a térfogatrészeket elválasztó falat először dugattyúvá változtatjuk és kvázisztatikusan középre visszük, miközben a rendszer $\Delta W'$ munkát végez (ami lehet negatív is) és hőmérsékletek különbözővé válnak. Második lépésben a hőmérsékletkülönbséget kiegyenlítjük, miközben $\Delta W''$ munkát nyerünk ki (ennek nagyságát az előző feladatban határoztuk meg). A ΔW teljes kinyerhető munka a $\Delta W' + \Delta W''$ összeggel egyenlő.

A ΔW nagyságát egy lépésben is kiszámíthatjuk az entrópia állandósága alapján. A kezdeti állapot entrópiája

$$S_k = \frac{N}{2} \left(\kappa + \ln \frac{U_0^{3/2} V_1}{(N/2)^{5/2}} \right) + \frac{N}{2} \left(\kappa + \ln \frac{U_0^{3/2} V_2}{(N/2)^{5/2}} \right),$$

ahol $U_0 = \frac{3}{2} \cdot \frac{N}{2} \cdot T_0$ az egyes részrendszerek kezdeti energiája.

A végállapot entrópiája:

$$S_v = N \left(\kappa + \ln \frac{U^{3/2} V}{N^{5/2}} \right),$$

ahol $U = \frac{3}{2} N \cdot T$.

Mindkét entrópiát a fal eltávolítása után létrejövő egyszerű rendszer entrópiájának tekinthetjük: S_k a kiinduló állapotból kapható részleges egyensúlyi állapot, S_v pedig a végállapotból kapható valódi egyensúlyi állapot entrópiája.

A két entrópiát egyenlítjük és az egyenletet megoldjuk U -ra:

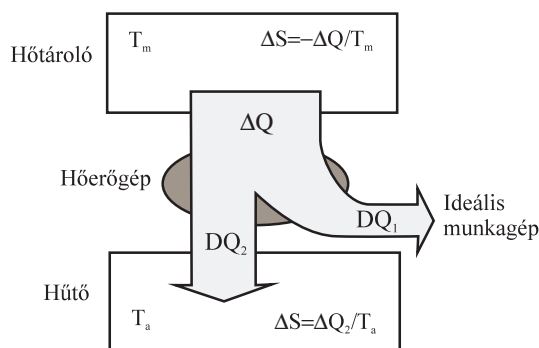
$$U = 2^{5/3} \cdot \left(\frac{V_1 V_2}{V^2} \right)^{1/3} \cdot U_0,$$

amit átírhatunk hőmérsékletre:

$$T = \left(\frac{4V_1V_2}{V^2} \right)^{1/3} T_0.$$

A kinyerhető maximális munka

$$\Delta W = 2U_0 - U = 2U_0 \cdot \left[1 - \left(\frac{4V_1V_2}{V^2} \right)^{1/3} \right] \clubsuit$$



14. ábra

4.22. A hőerőgép maximális hatásfoka

A termodinamika már kinőtte a hőerőgépek hatásfokának javítását célzó vizsgálatokat. (Ezek olyan szerkezetek, amelyek a hőt munkává alakítják, mint pl. a gőzgépek és a gázturbinák.) Noha a termodinamika ezen korai alkalmazásai nyilvánvalóan távol vannak a kémiától, látni fogjuk, hogy analóg megfontolások alkalmazhatók olyan kémiai folyamatok tárgyalásakor is, mint például elektromos áramot termelő galvánelemekben végbemenő kémiai reakciók vagy a proteinek bioszintézise. Ugyancsak alkalmasak olyan megfontolásokra, hogy miként lehet alacsony hőmérsékleteket elérni.

P.W. Atkins, Fizikai kémia

Két különböző hőmérsékletű testben tárolt azonos mennyiségű hő (belső energia) "értéke" nem azonos. A $dS = \frac{dQ}{T}$ képlet alapján ugyanis adott dQ hő elvonása annál kisebb entrópiacsökkenéssel jár, minél magasabb annak a testnek a hőmérséklete, amelytől a dQ -t elvonjuk. Magasabb hőmérsékletű testtől tehát könnyebb elvonni adott dQ hőt, mivel az entrópiacsökkenés, amit pótolni kell, kisebb. Ez a tény indokolja, hogy a magasabb hőmérsékletű testben tárolt hőt értékesebbnek tekintsük.

Egy hőerőgépnek tehát az entrópia elvvel összhangban a következő séma szerint kell működnie:

A gép egy T_m magas hőmérsékletű hőtartálytól elvon ΔQ hőt úgy, hogy közben a hőtartály belső egyensúlya nem bomlik meg. A hőtartály entrópiája a folyamat során $\frac{\Delta Q}{T_m}$ -el csökken¹¹.

A ΔQ egy bizonyos ΔQ_2 részét a gép visszatáplálja egy T_a alacsony hőmérsékletű hőtartályba (hűtőbe), szintén anélkül, hogy a hőtartály belső egyensúlyát megbontaná. A hűtő entrópiája eközben $\frac{\Delta Q_2}{T_a}$ értékkel megnő.

A magas hőmérsékletű hőtartályból felvett energia $\Delta Q_1 = \Delta Q - \Delta Q_2$ részét a gép egy ideális (zérus entrópiájú) munkagépnek adja át. Mindezen műveletek után a hőerőgépnél a kiinduló állapotába kell visszakerülnie, hogy a ciklust újratekhesse, és folyamatosan szállíthassa az energiát a munkagépnek.

Ha a viszonyok olyanok, hogy

$$\frac{\Delta Q_2}{T_a} \geq \frac{\Delta Q}{T_m},$$

azaz

$$\frac{T_a}{T_m} \leq \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q}, \quad (55)$$

akkor a gép működése nem kerül ellentétbe az entrópia-növekedés törvényével.

A két különböző hőmérsékletű hőtartályt tartalmazó rendszer természetesen részleges egyensúlyi állapotban van; ha magára hagynánk, munkavégzés nélkül hőmérséklet kiegyenlítődéssel relaxálna. A rendszer mint egész zárt, ezért a relaxációs folyamatból akkor nyerjük ki a maximális mennyiségű munkát, ha kvázisztatikussá tesszük. Ez történik a *Carnot-ciklusban* (15. és 16. ábra).

A kinyerhető adiabatikus munka mennyiségét az entrópia elv korlátozza. A Carnot-ciklus esetében ezt a korlátot a $\frac{\Delta Q_1}{\Delta Q}$ hatásfok nyelvén fejezzük ki. Az (55) alapján

$$\Delta Q_1 = \Delta Q - \Delta Q_2 = \left(1 - \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q}\right) \cdot \Delta Q \leq \left(1 - \frac{T_a}{T_m}\right) \Delta Q, \quad (56)$$

ahonnan látjuk, hogy a hatásfok nem lépheti túl az

$$\eta = \frac{T_m - T_a}{T_m}. \quad (57)$$

maximális lehetséges értéket (*Carnot-hatásfok*)¹².

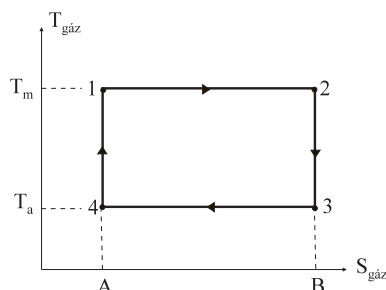
Ha a gép működése során spontán relaxációs folyamatok történnek, a gép a ciklus végén magasabb entrópiájú állapotba kerül, mint amilyenben a ciklus kezdetén volt. A ciklikus működés érdekében ezt az entrópia-növekedést valamilyen módon (a

¹¹A különféle tartályokról ld. a 4.28 fejezetet.

¹²Erre a következtetésre már a 14. feladatban is eljutottunk.

gép alkatrészeinek hűtésével) át kell hárítani az alacsony hőmérsékletű hőtartályra, ami csak úgy történhet, hogy a ΔQ -ból nagyobb hányadot kell elnyelelni ezzel a hőtartállyal. Ez a hasznosítható ΔQ_1 csökkenéséhez vezet. A munkagép eltérése az ideálistól (a surlódás) ugyanilyen okból szintén a hatásfok csökkenését eredményezi a Carnot-hatásfokhoz képest.

A vázolt elméleti lehetőség gyakorlati realizálása a Carnot-ciklus, amelyet a TS diagrammon ábrázoltunk. A TS diagram fontos tulajdonsága, hogy a folyamatot ábrázoló görbe alatti (előjeles) terület (48) következtében a hőfelvétellel egyenlő.



15. ábra

A gép maga egy hengerbe zárt gáz, amelyet dugattyú segítségével lehet expandáltatni vagy komprimálni. A dugattyú össze van kapcsolva a munkagéppel. A hengert magát termikus kontaktusba lehet hozni a két hőtartállyal, vagy izolálni lehet.

A ciklus leírása a következő:

1 → 2 fázis: A gáz $T_m + 0$ hőmérsékleten izotermikusan expandál, és az $A12B$ területnek megfelelő hőt von el a magas hőmérsékletű termosztáttól. A hőátadás azonos hőmérsékleten történik, ezért reverzibilis: a gáz által felvett $\Delta S = S_B - S_A$ entrópia megegyezik a magas hőmérsékletű hőtartály entrópia csökkenésével. Az expanzió során a gáz $\Delta W_{12} > 0$ munkát végez a munkagépen.

2 → 3 fázis: A gáz izentrópiikusan expandál tovább, és belső energiája rovására $\Delta W_{23} > 0$ munkát végez a munkagépen. A folyamat addig tart, amíg a gáz hőmérséklete T_a -ra csökken.

3 → 4 fázis: A munkagép $T_a + 0$ hőmérsékleten izotermikusan összenyomja a gázt, miközben reverzibilis módon az $A43B$ területnek megfelelő hőt ad át a hűtőnek. A folyamat mindaddig tart, amíg a gáz az $1 \rightarrow 2$ fázisban felvett ΔS entrópiát átadja a hűtőnek, és ezzel visszaállítja eredeti entrópiáját. A munkagép a folyamat során $-\Delta W_{34} > 0$ munkát végez.

4 → 1 fázis: A gáz izentrópiikusan komprimálódik tovább mindaddig, amíg hőmérséklete T_m -re nő. A munkagép $-\Delta W_{41} > 0$ munkát végez a gázon.

A $4 \rightarrow 1$ fázis végén a gáz entrópiája és hőmérséklete visszáll az eredetire. Mivel a részecskeszám végig állandó, ezért a gáz valóban ugyanabba az 1. egyensúlyi állapotba kerül vissza, amelyből kiindult.

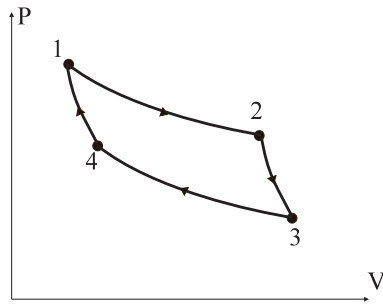
A magas hőmérsékletű hőtartályból felvett hő az $A12B$ téglalap területével, a hasznos munka a zárt TS diagramm által körülvevett területtel egyenlő. A két terület aránya a két magasság arányával egyenlő, ezért

$$\frac{\Delta Q_1}{\Delta Q} = \frac{T_m - T_a}{T_m} = \eta.$$

Mint látjuk, a Carnot-ciklus megvalósítja a termodinamikailag maximálisan lehetséges hatásfokot.

16.Feladat: Ábrázoljuk a Carnot-ciklust a PV diagrammon.

Megoldás:



16. ábra

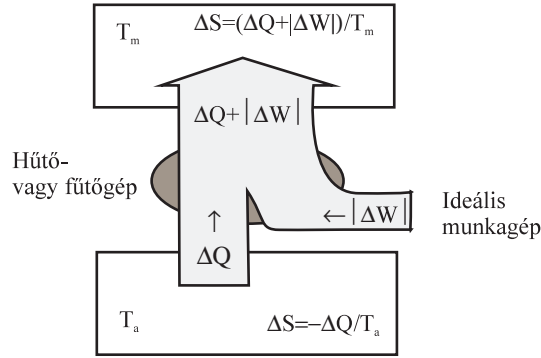
A görbe által határolt (előjeles) terület a gáz (a hőerőgép) által végzett munka. Ez pozitív (tehát egy ciklusban a gáz végez munkát a munkagépen), mivel az adiabaták meredekebbek, mint az izotermák. Ha az izotermák lennének meredekebbek, a munkavégzés negatív volna. A 4.24 fejezetben azonban látni fogjuk, hogy az entrópielv következtében egy adiabata és egy izoterma metszéspontjában mindig (reális gázoknál is) az adiabata a meredekebb.♣

4.23. Az inverz Carnot-ciklus

Az entrópielv következtében a belső energia spontán áramlása mindig a magasabb hőmérsékletű testről az alacsonyabb hőmérsékletű test felé irányul. A *hűtés* és a *fűtés* fordított irányú áramlást igényel. A hőáram iránya bizonyos mennyiségű munka célszerű befektetésével megváltoztatható. Valóban, tegyük föl, hogy a T_m hőmérsékletű környezetben egy $T_a < T_m$ hőmérsékletű testet még jobban le akarunk hűteni. Ha a környezet a testtől ΔQ hőt elvon, a test entrópiája $\frac{\Delta Q}{T_a}$ -val csökken, és ez a csökkenés nagyobb, mint a környezet entrópiájának $\frac{\Delta Q}{T_m}$ megnövekedése. Ha azonban a környezet belső energiáját a ΔQ -n kívül még $|\Delta W|$ -vel is megnöveljük úgy, hogy egy ideális

munkagép munkát végez rajta, akkor elérhetjük, hogy a rendszer teljes entrópiája ne csökkenjen. Ennek feltétele:

$$\frac{\Delta Q}{T_a} \leq \frac{\Delta Q + |\Delta W|}{T_m}. \quad (58)$$



17. ábra

A hűtés hatásosságát a $\frac{\Delta Q}{|\Delta W|}$ teljesítménytényező méri. Az (58) alapján

$$\frac{\Delta Q}{|\Delta W|} \leq \frac{T_a}{T_m - T_a} \equiv \epsilon_h.$$

Az ϵ_h a hűtés maximális lehetséges teljesítménytényezője, amely akkor valósul meg, ha a hűtési folyamat reverzibilis.

17.Feladat: Mutassuk meg, hogy a fordított irányú (inverz) Carnot-ciklus hűtési folyamatot valósít meg, amelynek teljesítménytényezője maximális.

Megoldás: A folyamat megint a TS diagrammon követhető végig a Carnot-ciklus tárgyalásához hasonló módon.

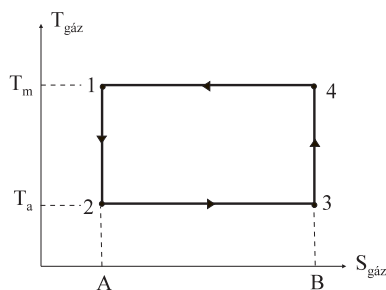
Az ideális munkagép által végzett munka az $1AB4$ és a $2AB3$ téglalapok területének a különbségével egyenlő. Ezért

$$\frac{\Delta Q}{|\Delta W|} = \frac{T_a}{T_m - T_a} = \epsilon_h. \clubsuit$$

Fűtésnél ugyanezt a folyamatot *hőszivattyúként* interpretáljuk: T_m a fűtendő helyiség hőmérséklete, T_a pedig a külső levegőé. A hőszivattyú teljesítménytényezője $\frac{\Delta Q + |\Delta W|}{|\Delta W|}$, annál nagyobb, minél kisebb munkával minél nagyobb energiát táplál be a belső helyiségbe:

$$\frac{\Delta Q + |\Delta W|}{|\Delta W|} = \frac{\Delta Q}{|\Delta W|} + 1 \leq \frac{T_m}{T_m - T_a} \equiv \epsilon_f.$$

Az ϵ_f a fűtés maximális lehetséges teljesítménytényezője, amely akkor valósul meg, ha a fűtési folyamat reverzibilis. Ha az inverz Carnot-ciklust hőszivattyúként használjuk, teljesítménytényezőjét a az $1AB4$ és az 1234 idomok területének a hányadosa adja meg, ami éppen ϵ_f -el egyenlő. A Carnot-ciklus tehát hőszivattyúként is az optimális lehetőséget valósítja meg.



18. ábra

A hőszivattyút és a közönséges fűtőspirált érdemes számpélda segítségével összehasonlítani. Legyen a szoba hőmérséklete $T_m = 300K$, a kinti hőmérséklet pedig $T_a = 290K$. Ekkor $\epsilon_f = 30$, vagyis egy 1 kW-os ideális hőszivattyú olyan teljesítményt nyújtana, mint egy 30 kW-os fűtőspirál. Ha a hőmérsékletkülönbség nem nagy, a hőszivattyú a hideg levegő belső energiájából sokkal többet hasznosít, mint amennyi a befektetett energia (a példában $\Delta Q = 29 \cdot |\Delta W|$). Noha a kereskedelemben kapható hőszivattyúk teljesítménytényezője csak ≈ 6 , még mindig sokkal előnyösebbek a fűtőspirálnál.

4.24. A másodfajú perpetuum mobile

A hőtároló és a hűtő közötti hőmérsékletkülönbséget a hőtároló állandó fűtésével (vagy a hűtő állandó hűtésével) kell biztosítani. Ha egy "nagy test" (pl. a tengervíz) belső energiáját az energiamegmaradás tételével összhangban úgy lehetne átalakítani hasznos munkává, hogy közben a hő egy részét nem kellene egy alacsonyabb hőmérsékletű hűtőnek átadni, akkor hatalmas mennyiségű energia válna hasznosíthatóvá és azt a szerkezetet, amely így működne, joggal nevezhetnénk *másodfajú perpetuum mobilének* (azért "másodfajú", mert az energiamegmaradás tételét nem sértené meg).

Önmagában egy ilyen átalakítás nem okoz problémát: ez történik például, amikor egy gáz izotermikusan kiterjed, és közben összenyom egy rugót, vagy felemel egy tárgyat. Ez azonban még nem *örökmozgó*, mert nem tudja ezt a műveletet tetszőlegesen hosszú időn keresztül *ciklikusan ismételni*.

Egy valódi másodfajú perpetuum mobilének azt kell tudnia, hogy minden ciklusban ΔQ hőt von el egy T hőmérsékletű hőtartályból, átalakítja egy (ideális) munkagép energiájává, és a ciklus végén visszakerül pontosan ugyanabba az állapotba, mint amilyenben a ciklus kezdetén volt.

Példaként analizáljunk egy "találmányt", amelyről feltalálója azt állítja, hogy másodfajú perpetuum mobile.

Feltaláló: "A gépem ciklusa két fázisból áll.

1.fázis:

Egy gázzal töltött hengert T hőmérsékletű termosztátba helyezünk úgy, hogy a gáz hőmérséklete legyen $T - 0$ (infinitezimálisan kisebb T -nél). Ekkor a termosztát kvázisztatikus módon hőt ad át a gáznak. Ahhoz, hogy a gáz hőmérsékletét állandó értéken tartsuk, a hengert lezáró dugattyút engedjük kifelé mozogni (izoterm tágulás). Eközben a gáz W_1 munkát végez a dugattyúhoz csatlakoztatott ideális (nulla entrópiájú) munkagépen.

2.fázis:

A hengert szigeteljük a termosztáttól, és kvázisztatikusan visszaállítjuk az eredeti térfogatot (adiabatikus összenyomás). Eközben a reverzibilis munkagép $-W_2$ munkát végez a gázon.

Konklúzió: Legyen az első fázisban a gáznak átadott hő ΔQ . Mivel a gáz eredeti állapotát visszaállítottuk, az energiamegmaradás tétele alapján a gáz által végzett $W_1 + W_2$ munkának egyenlőnek kell lennie a gáz által felvett ΔQ hővel:

$$W_1 + W_2 = \Delta Q. \quad (59)$$

A két fázis folyamán tehát a szerkezet a termosztátból elvett ΔQ hőt hasznos munkává alakította át. Mivel a két fázis után a gáz — és az ideális munkagép — eredeti állapotába került vissza, az átalakítás korlátlan ideig folytatható."

Hol a hiba?

Szabadalmi szakértő: "A folyamat minden lépése reverzibilis, ezért a *gáz + termosztát + munkagép* együttesében — amely zárt rendszer, — az entrópia nem változhat. A munkagép entrópiája végig zérus, a termosztát entrópiája pedig a ciklus első fázisában $\Delta Q/T$ -vel csökkent. Ezért a gáz állapota nem lehet a ciklus végén ugyanaz, mint ami a kezdetén volt: a 2.Főtétel következtében entrópiája a folyamat során bizonyosan megnőtt $\Delta Q/T$ -vel. Ezért *nem igaz*, hogy a két fázis után a gáz az eredeti állapotába került vissza."

A másodfajú perpetuum mobile lehetetlenségének ez a bizonyítása teljesen általános, nem korlátozódik a feltaláló konkrét javaslatára. Arra mutat rá, hogy a másodfajú perpetuum mobile megvalósítása az entrópia-elven bukik meg. Az egyes konkrét elképzelések esetében azonban részletesebb analízis is elvégezhető.

Legyen a gáz kezdeti állapota a , maximális térfogatú állapota b , a adiabatikus

összenyomás utáni állapota pedig c . Mint mondtuk, a gáz entrópiája az $a \rightarrow b \rightarrow c$ folyamatban megnő:

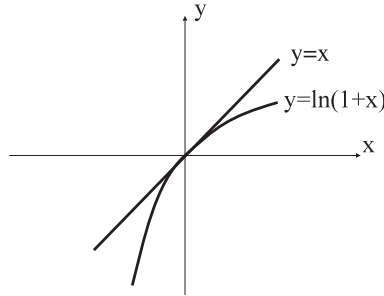
$$\Delta S_g \equiv S_c - S_a = \frac{\Delta Q}{T}.$$

Tegyük fel, hogy a gáz ideális. A (44) alapján

$$\Delta S_g = N \cdot \ln \left(\frac{U_c}{U_a} \right)^{3/2} = \frac{3}{2} N \cdot \ln \frac{U_a + \Delta U}{U_a} = \frac{3}{2} N \cdot \ln \left(1 + \frac{\Delta U}{U_a} \right),$$

ahol $\Delta U = U_c - U_a$. Ennek alapján

$$\Delta Q = \frac{3}{2} NT \cdot \ln \left(1 + \frac{\Delta U}{U_a} \right).$$



19. ábra

Ideális gázban $\frac{3}{2} NT = U_a$ (az a állapotban a gáz hőmérséklete bizonyosan T , de a c -ről ez nem mondható el), ezért

$$\frac{\Delta Q}{U_a} = \ln \left(1 + \frac{\Delta U}{U_a} \right).$$

A 19.ábráról leolvasható, hogy minden x -re $\ln(1+x) \leq x$, ezért

$$\frac{\Delta Q}{U_a} \leq \frac{\Delta U}{U_a} \implies \Delta Q \leq \Delta U. \quad (60)$$

Mivel $\Delta U = U_c - U_a \neq 0$, ezért a gáz által fölvetett $\Delta Q - W_2 - W_1$ energia nem nullával, hanem ezzel a ΔU -val egyenlő:

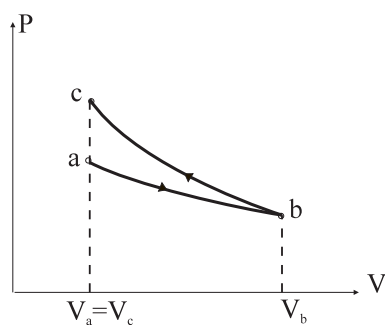
$$\Delta U = \Delta Q - W_2 - W_1.$$

Az (60) következtében ezért a gáz által végzett munka (59) helyett

$$W_1 + W_2 = \Delta Q - \Delta U \leq 0.$$

Mivel $W_1 + W_2$ negatív, a szerkezet nem végez hasznos munkát, hanem — éppen ellenkezőleg, — munkát kell befektetni ahhoz, hogy működjön.

Ez a következtetés az alábbi ábráról is leolvasható, amelyen az adiabatát és az izotermát rajzoltuk fel:



20. ábra

Az ideális gáz adiabatáinak egyenlete $P = konst/V^{5/3}$, izotermáinak egyenlete pedig $P = konst/V$. Ha egy adiabata és egy izoterma a (V_0, P_0) pontban metszi egymást, akkor egyenleteik a következők:

$$P = \frac{P_0 V_0}{V} \quad (\text{izoterma})$$

$$P = \frac{P_0 V_0^{5/3}}{V^{5/3}} \quad (\text{adiabata}).$$

A metszéspontban tehát

$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_0 = \left(-\frac{P_0 V_0}{V^2}\right)_0 = -\frac{P_0}{V_0} \quad (\text{izoterma})$$

$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_0 = \left(-\frac{5}{3} \cdot \frac{P_0 V_0^{5/3}}{V^{8/3}}\right)_0 = -\frac{5}{3} \cdot \frac{P_0}{V_0} \quad (\text{adiabata}).$$

Abszolút értékben az adiabata deriváltja a nagyobb, tehát a metszéspontban az adiabata a meredekebb: az adiabatikus összenyomáskor végzett munka abszolút értékben nagyobb, mint az izotermikus tágulásnál végzett munka.

Látjuk, hogy ha a két görbe metszéspontjában az izoterma lenne meredekebb, lehetőség volna másodfajú perpetuum mobile készítésére, és ez megsértené az entrópia elvet.

Következmény: Az entrópia-elv megköveteli, hogy egy adiabata és egy izoterma metszéspontjában *mindig* (tehát reális gázoknál is!) az adiabata legyen a meredekebb.

4.25. A 2.főtétel és a fluktuációk

A termodinamikai egyensúlyt jellemző paraméterek általában nem szigorúan állandók. A hőszigetelt gáz belső energiája ugyan állandó érték ($U = \mathcal{U}$), a részecskesűrűség azonban fluktuál és csak átlagban egyenlő N/V -el. Kis valószínűséggel még nagyon nagy sűrűség-ingadozások is előfordulhatnak. Annak valószínűsége például, hogy a gáz minden molekuláját a hőmozgás következtében véletlenül az edény egyik felébe összezsúfolódva találjuk $(1/2)^N$ -el egyenlő. Ez rendkívül kis szám, de — elvben, — különbözik zérustól.

A fluktuációknak köszönhetően — úgy látszik, — lehetőség nyílik a 2.Főtétel következményeinek a kijátszására.

Feltalálónk, akivel az előző fejezetben találkoztunk, újra jelentkezik, miután tudomást szerzett róla, hogy a termodinamikai állapotjelzők nem szigorúan állandók.

Feltaláló: "Találmányomnál a 2.fázis okozott problémát: az adiabatikus összenyomás több munkát emésztett fel, mint amennyit az izoterm tágulás produkált. Valójában azonban a 2.fázis munkavégzés nélkül is megvalósítható: egyszerűen *meg kell várni*, amíg a gáz fluktuáció következtében a henger eredeti V_a térfogatában gyűlik össze. Ha ekkor a dugattyút hirtelen visszaállítjuk az eredeti térfogatnak megfelelő helyzetbe, nem kell munkát végeznünk a gáz nyomása ellenében. Ezért újra el lehet kezdeni az izoterm tágulást, amelyben a hasznos munkavégzés történik, és ezt tetszőlegesen sokszor megismételhetjük (ha nem is szigorúan periódikusan)."

Az ellenvetésre, hogy a feltételezett mértékű fluktuáció csak nagyon ritkán fordul elő, a feltaláló azt válaszolja, hogy őt a dolog most elvileg érdekli. Ha az elképzelésben nincs elvi hiba, majd kigondolja, hogyan lehetne a működést effektívebbé tenni.

Egy másik ellenvetés felhívja a figyelmet arra, hogy a találmány működéséhez meg kell tudni győződni arról, hogy a gáz térbeli eloszlásában éppen egy nagy fluktuáció következett be. Ez a megfigyelés bizonyosan munkát, energiabefektetést igényel. Egyáltalán nem zárható ki, hogy az ezzel járó entrópiánövekedés az, ami meghaladja a termosztát $\Delta Q/T$ entrópiacsökkenését. Márpedig ha így van, akkor érvénybe lép a szabaddalmi szakértő általános érvényű ellenvetése (ld. az előző fejezetet): a megfigyelő (személy vagy műszer) entrópiánövekedése miatt a gép nem működhet ciklikusan.

A feltaláló erre azt válaszolja, lehet, hogy ez a helyzet, de egyrészt korántsem bizonyos, másrészt ha így is volna, nem feltétlenül tenné lehetetlenné a perpetuum mobile hosszan tartó, ismétlődő működését. A megfigyelés bonyolult műszerekkel történik, esetleg emberi részvétel mellett. Egyáltalán nem lehetünk biztosak benne, hogy egy ilyen hallatlanul komplikált rendszer entrópiája egyáltalán értelmezhető (emlékezzünk rá, hogy a részleges egyensúlynál bonyolultabb állapotok entrópiáját

nem is definiáltuk). De ha a megfigyelő-rendszerre érvényes volna is a 2.Főtétel, ebből még nem következne feltétlenül, hogy a fluktuációkat hasznosító gép ugyanolyan hamar leállna, mint az előző fejezetben javasolt egyszerű szerkezet. A termosztát $\Delta Q/T$ entrópiacsökkenését kompenzáló entrópiánövekedés ugyanis bekövetkezhetne olyan helyen (pl. a diszpečser agyában, aki ezt naponta kialussza), ahol nem teszi lehetővé a szerkezet működését.

A vita természetesen akadémikus jellegű. Még senkisé sem próbálta meg, hogy egyetlen hőtartályból hűtő nélkül a fluktuációk segítségével energiát csikarjon ki, mert a probléma kísérletileg praktikusán vizsgálhatatlan. A meggyőző elméleti tárgyalást az teszi lehetővé, hogy gyakorlatilag csak a legegyszerűbb rendszerekhez tudunk entrópiát rendelni. A probléma tartalmi tárgyalását ezért ezen a ponton megszakítjuk, és áttérünk a kérdéskör történetének vázlatos ismertetésére.

J.C.Maxwell 1871-ben megjelent *Hőtanában* olvashatjuk a következő híressé vált sorokat:

Ez az állítás [a 2.Főtételről van szó] kétségkívül igaz, amíg nagy tömegű testekkel van dolgunk, amelyekben belül nem vagyunk képesek sem felismerni az egyes molekulákat, sem pedig bánni velük. De képzeljük csak el egy olyan különleges képességekkel rendelkező lényt, aki végig tudja követni minden egyes molekula pályáját; ez a lény — még ha egyéb tekintetben a mienkhez hasonló korlátozott képességű volna is, — meg tudna valósítani olyan dolgokat, amelyek számunkra ma elérhetetlenek. Láttuk ugyanis, hogy egyenletes hőmérsékletű levegővel telt edényben a molekulák korántsem mozognak mind ugyanazzal a sebességgel, noha az átlagsebesség minden tetszőlegesen kijelölt, nagyméretű molekulasoportban ugyanakkora.

Tegyük fel, hogy egy ilyen edényt válaszfal segítségével egy A és egy B részre osztunk. A válaszfalon kis nyílást hagyunk, amelyet az egyes molekulákat érzékelni képes lény úgy nyit vagy zár, hogy A -ból csak a gyorsan mozgó molekulák mehessenek át B -be, B -ből viszont csak a lassúak juthassanak A -ba. Következésképpen egy ilyen lény képes munkavégzés nélkül megnövelni a hőmérsékletet B -ben és lecsökkenteni A -ban — a termodinamika második főtételével ellentétben.

A Maxwell által elképzelt lény, amelyet utóbb *Maxwell-démonnak* neveztek el, a molekulák sebességének a fluktuációját használja fel arra, hogy munkavégzés nélkül hőmérséklet-különbséget hozzon létre¹³. De talán még egyszerűbben lehetne nyomáskülönbséget létrehozni, amivel szintén ellentmondanánk a 2.Főtételnek. Képzeljük el, hogy a válaszfalon hagyott nyílást rugós csapóajtó zárja, amely — mondjuk — a B -oldal felé nyílik. Azt gondolhatnánk, hogy az A -térfelelől érkező elegendően gyors molekulák maguktól kinyitják az ajtót, és — legalábbis egy részük — átjut B -be. A B -ből vi-

¹³A molekulák sebességeloszlását a 4.44.fejezetben tárgyaljuk.

szont egyetlen molekula sem tud átkerülni A -ba, és ezért nyomáskülönbség jön létre a két téréfél között.

Ez utóbbi elképzelést — mivel nem szerepel benne semmiféle "démon", — ellenőrizni lehetett pontos számítás segítségével, amelyet a neves fizikus, Smoluchowski végzett el 1912-ben. Az derült ki, hogy az elgondolás nem működik. Az ajtó ugyanis a molekulákkal való ütközések következtében T hőmérsékleten T átlagos energiával fog rendelkezni¹⁴. Ha az ajtó tömege nagy és a rugó nagyon erős, a mozgásán ez a kis energia nem vehető észre. De ha az ajtónak valóban ki kell tudni nyílnia, amikor egy-egy molekula beleütődik, nem szabad túl nagy tömegűnek lennie, és a rugó sem lehet túl erős. Ekkor azonban az ajtó általában nem lesz bezárt állapotban, hanem lengeni fog. Ezért B -ből is átjuthatnak molekulák A -ba, sőt, az ajtó egy lökessel ezt még elő is segítheti.

1929-ben Szilárd Leó mutatott rá arra, hogy Maxwell valószínűleg tévesen gondolta, hogy a molekulák észlelése nem jár energiabefektetéssel. A "démon" helyett kitalálta a "Szilárd-gépet", amely a dolog lényegét tekintve azonos volt feltalálónk találmányával, csak — az egyszerűség kedvéért — egyetlen molekulából álló "gázzal" működött. A gépet működtető személy vagy eszköz csak *mérés útján* győződhet meg róla, hogy a molekula a kijelölt (eredeti) térfogat-részben van-e, és a mérés általában energiadisszipációval jár. Szilárd megkockáztatta azt a hipotézist, hogy ezzel az energiadisszipációval együtt járó entrópia-növekedés minden esetben legalábbis kompenzálja a termostát entrópia-csökkenését. Szilárd maga — és utána még sokan mások is — idealizált gondolat kísérletek analizálásával próbálták ellenőrizni ezt a hipotézist, és a vizsgált esetekben igaznak találták (ezekben a gondolat kísérletekben természetesen csakis műszeres megfigyelésről volt szó, személyek nem szerepeltek bennük).

Vigyáznunk kell arra, hogy a problémát ne próbáljuk körkörös érveléssel "megoldani". Az igaz, hogy ha — a Maxwell-démonhoz hasonlóan — *valóban* meg tudnánk figyelni egy S entrópiájú egyensúlyi állapotú termodinamikai rendszer valamelyik részleges egyensúlyi állapotát (például azt, amelyikben a molekulák mind az edény egyik felében tartózkodnak), akkor a megfigyelés utáni pillanatban a rendszer entrópiája S -nél lényegesen kisebb lenne. Erre két módon reagálhatunk. Elfogadhatjuk, hogy megfigyelésünk valóban entrópiacsökkenést eredményezett, tehát ilyen körülmények között a 2.Főtétel érvényét veszti. De kiindulhatunk abból a *hipotézisből* is, hogy a 2.Főtétel univerzális érvényességű. Ha ez a helyzet, akkor *fel kell tennünk*, hogy a megfigyelés során valahol megfelelő mértékű entrópiánövekedés következett be. Ez történhetett a környezetben, vagy saját szervezetünkben. A 2.Főtétel mellett azonban *nem érvelhetünk* azzal, hogy a megfigyelési folyamat mindig entrópiánövekedéssel jár. Ezt ugyanis magából a főtételből következtettük ki és ezért érvelésünk hibás körben mozog.

¹⁴Ez az ekvipartíció tétel következménye, amelyről a 4.54 fejezetben lesz szó.

4.26. Folyamatok hőtartályban

Vizsgáljuk meg a hengerbe zárt egyatomos ideális gáz térfogatváltozását abban az esetben, amikor a hengert T hőmérsékletű hőtartályba helyezzük. Dugattyú segítségével növeljük meg a gáz térfogatát V_A -ról V_B -re és tegyük fel, hogy a folyamat kezdetén (V_A -nál) és a végén (V_B -nél) a gáz egyensúlyba kerül a hőtartállyal (felveszi a T hőmérsékletet). A folyamat közbenső stádiumaiban azonban ezt nem követeljük meg. Számítsuk ki a gáz által végzett ΔW munkát.

Adott mennyiségű ideális gáz belső energiáját a hőmérséklet egyértelműen meghatározza, ezért a belső energia a folyamat kezdetén és a végén azonos. Ennek következtében az entrópiának csak a térfogati járuléka változik meg, pontosan úgy, mint a szabad tágulásnál (9.feladat). Ez az entrópiaváltozás $\Delta S = N \cdot \ln \frac{V_B}{V_A}$ -val egyenlő.

A folyamat közben a gáz ΔQ hőt von el a hőtartálytól és mivel belső energiája a folyamat elején és a végén ugyanaz, ezt alakítja át munkává: $\Delta W = \Delta Q$. A hőtartály entrópiája ennek következtében (49) alapján

$$\Delta S' = -\frac{\Delta Q}{T} = -\frac{\Delta W}{T}$$

-vel változik meg, mivel a hőtartály által *felvett* $\Delta Q'$ hőmennyiség a rendszer által felvett ΔQ hő negatívja. A hőtartályra nyugodtan alkalmazhatjuk az infinitezimális megváltozásokra érvényes (49)-t, ugyanis az a ΔQ hőmennyiség, ami a hengerbe zárt gáz szempontjából jelentős, a nagyméretű hőtartály belső energiájához képest infinitezimálisan kicsi.

A gáz, a munkagép és a hőtartály zárt rendszer, amelynek entrópiája nem csökkenhet. Ha a munkagép ideális mechanikai rendszer, amelynek az entrópiája nulla, ezt a feltételt a

$$\Delta S' + \Delta S \geq 0 \quad (61)$$

egyenlőtlenség fejezi ki. Az entrópiaváltozások értékét behelyettesítve kis átrendezés után azt találjuk, hogy

$$\Delta W \leq T \cdot \Delta S = TN \cdot \ln \frac{V_B}{V_A}. \quad (62)$$

Egyenlőséget csak akkor kapunk, ha az entrópiaváltozás zérus, vagyis a folyamat reverzibilis. A reverzibilitást azzal biztosíthatjuk, hogy a folyamat legyen kvázisztatikus, a gáz hőmérséklete az egész folyamat során csak nagyon kis mértékben legyen alacsonyabb T -nél. Röviden: *a maximális munkát a reverzibilis izoterm folyamatban kapjuk*. A ΔW értékét ebben az esetben a $VP = NT$ állapotegyenlet segítségével is meghatározhatjuk.

18.Feladat: Oldjuk meg a 13.feladatot abban az esetben, amikor a henger T hőmérsékletű hőtartályban van és a rendszer a folyamat kezdetén és végén egyensúlyban van a hőtartállyal.

Megoldás: Szószert megismételhetjük azt, amit az előbb a táguló gázzal kapcsolatban mondtunk. Az egyedüli különbség az, hogy a rendszer entrópiája nem a térfogati járulék, hanem a keveredési entrópia következtében nő meg: $\Delta S = \Delta S_{kev}$. Így

$$\Delta W \leq T \cdot \Delta S_{kev} = T \cdot \left(N_a \ln \frac{N}{N_a} + N_b \ln \frac{N}{N_b} \right).$$

A maximális munkát a reverzibilis izoterm folyamatban nyerjük ki.♣

Hogyan kellene módosítani a meggondolásunkat az általános esetben, pl. akkor ha a gáz nem tekinthetjük ideálisnak? Reális gáz belső energiája a hőmérsékleten kívül a térfogattól is függ (a molekulák közötti potenciális energia az átlagos molekuláris távolságtól függ, ez utóbbi pedig adott részecskeszámnál arányos a térfogattal). A hőtartályból nyert ΔQ -ból ezért le kell vonni a belső energia ΔU megnövekedését és csak ez a különbség fordítható munkavégzésre. Eszerint a korábbi meggondolásunkon csak annyit kell változtatni, hogy a $\Delta W = \Delta Q$ képlet helyett a $\Delta W = \Delta Q - \Delta U$ formulát alkalmazzuk. Ezt kapjuk:

$$\Delta W \leq T \cdot \Delta S - \Delta U. \quad (63)$$

Vegyük most figyelembe, hogy csak az olyan folyamatokra korlátozódunk, amelyeknek kezdetén és végén a rendszer T hőmérsékleten termikus egyensúlyban van. Ennek következtében célszerű bevezetni az

$$F = U - T \cdot S \quad (64)$$

(Helmholtz-féle) *szabadenergiát*, amely kizárólag a rendszerre vonatkozó adatokat tartalmaz (U , T , S a rendszer belső energiája, hőmérséklete és entrópiája). Az (64) nemcsak egyensúlyban határozza meg a szabadenergiát, hanem — az U és az S additivitása alapján — részleges egyensúlyban is, *feltéve*, hogy a hőmérséklet minden részrendszerben azonosan T .

A szabadenergia segítségével (63) a

$$\Delta W \leq -\Delta F \quad (65)$$

alakban írható, ugyanis — feltevésünk szerint — a relaxáció kezdetén és végén a rendszer hőmérséklete megegyezik a termosztátéval, ezért $\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S$.

Egy hőtartályban spontán lefolyó kiegyenlítődési folyamatból tehát maximálisan $\Delta W = -\Delta F$ munka nyerhető ki; ez az állítás a zárt rendszerekre érvényes $\Delta W = -\Delta U$ analogonja (4.21 fejezet). A maximális munkát akkor kapjuk, ha a képleteinkben \leq helyén mindenütt $=$ áll, vagyis ha $\Delta S + \Delta S' = 0$. A maximális munka tehát reverzibilis folyamatban nyerhető ki.

Tegyük fel most, hogy a rendszerhez nem csatlakoztatunk munkagépet. Az előző gondolatmenetben ekkor $\Delta W = 0$, és (65) a

$$\Delta F \leq 0 \quad (66)$$

egyenlőtlenségre redukálódik. A képlet az egyenlőtlenséget az (61) formulából örökölte. Ha a *rendszer + hőtartály* zárt rendszerben végbemegy spontán kiegyenlítődé, akkor (61)-ben határozottan a $>$ jel érvényes, ezért ekkor (66) szerint $\Delta F < 0$. Termosztátba helyezett rendszerben tehát a spontán kiegyenlítődési folyamatok a szabadenergia csökkenése irányában mennek végbe. Ez a törvény felel meg termosztátba helyezett rendszereknél az entrópia-növekedés törvényének, amely zárt rendszerben érvényes.

Mindebből következik, hogy a hőtartályba helyezett rendszer termodinamikailag stabil állapota az, amelyben a szabadenergia értéke a lehető legkisebb. Ez a követelmény fejezi ki a rendszerre vonatkozó adatokon keresztül azt, hogy termodinamikai egyensúlyban a *rendszer + hőtartály* zárt rendszer entrópiája maximális.

Az F szabadenergia a *rendszer állapotfüggvénye*, nincs benne utalás a termosztátra. A folyamatok irányának meghatározásánál, valamint a maximális munka kiszámításánál a benne szereplő T természetesen egyenlő a termosztát hőmérsékletével, de ez a T egyben a rendszer hőmérséklete is. A szabadenergia jelentősége abban van, hogy a segítségével egy termikus szempontból nyitott rendszer fontos tulajdonságait ki tudjuk fejezni egyedül a rendszerre vonatkozó információ segítségével.

19.Feladat: Az a -típusú és a b -típusú ideális gáz atomjai képesek $c = (ab)$ molekulát képezni (ϵ kötési energiával), és a c molekulák is ideális gázt alkotnak. Elegyítsünk T hőmérsékletű termosztátban helyezett V térfogatú edényben a , b és c típusú ideális gázt (molekulaszámok $N_0^{(a)}$, $N_0^{(b)}$, $N_0^{(c)}$). Határozzuk meg az $\bar{N}^{(a)}$, $\bar{N}^{(b)}$, $\bar{N}^{(c)}$ egyensúlyi molekulaszámokat!

Megoldás: A relaxáció során az a -típusú és a b -típusú atomok teljes száma változatlan:

$$\left. \begin{aligned} N^{(a)} + N^{(c)} &= N_0^{(a)} + N_0^{(c)} \\ N^{(b)} + N^{(c)} &= N_0^{(b)} + N_0^{(c)}. \end{aligned} \right\} \quad (67)$$

A részecskeszámok között ezért csak egy független van, legyen ez $N^{(c)}$.

Egyensúly azoknál a részecskeszámoknál lesz, amelyeknél a szabadenergia értéke az adott T és V mellett minimális. Elegyítéskor U is, S is additív, ezért $F = F_a + F_b + F_c$. Ezt az F -t (46) felhasználásával T -n, V -n és a részecskeszámokon keresztül kell kifejezni:

$$\left. \begin{aligned} F_a &= N^{(a)}T \left[\frac{3}{2} - \kappa_a - \frac{3}{2} \ln \frac{3}{2} - \frac{3}{2} \ln T - \ln V + \ln N^{(a)} \right] \\ F_b &= N^{(b)}T \left[\frac{3}{2} - \kappa_b - \frac{3}{2} \ln \frac{3}{2} - \frac{3}{2} \ln T - \ln V + \ln N^{(b)} \right] \\ F_c &= N^{(c)}T \left[\frac{5}{2} - \kappa_c - \frac{5}{2} \ln \frac{5}{2} - \frac{5}{2} \ln T - \ln V + \ln N^{(c)} \right] - N^{(c)}\epsilon. \end{aligned} \right\} \quad (68)$$

Csak az F_c utolsó tagja igényel magyarázatot. Ez a tag az $F_c = U_c - TS_c$ képlet U_c tagjából származik, és azt veszi figyelembe, hogy az összes molekula nyugszik, U_c nem válik zérussá, hanem $-N^{(c)}\epsilon$ -al egyenlő.

Az egyensúly feltétele konstans T és V mellett

$$\frac{\partial F}{\partial N^{(c)}} = \frac{\partial F_a}{\partial N^{(a)}} \cdot \frac{\partial N^{(a)}}{\partial N^{(c)}} + \frac{\partial F_b}{\partial N^{(b)}} \cdot \frac{\partial N^{(b)}}{\partial N^{(c)}} + \frac{\partial F_c}{\partial N^{(c)}} = 0,$$

ahol (67) szerint

$$\frac{\partial N^{(a)}}{\partial N^{(c)}} = \frac{\partial N^{(b)}}{\partial N^{(c)}} = -1.$$

A szabadenergiák egyszerű módon függenek a részecskeszámoktól, ezért ez utóbbiak szerinti deriválásuk eredményét az alábbi egyszerű képletek adják meg:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_a}{\partial N^{(a)}} &= \frac{F_a}{N^{(a)}} + T \\ \frac{\partial F_b}{\partial N^{(b)}} &= \frac{F_b}{N^{(b)}} + T \\ \frac{\partial F_c}{\partial N^{(c)}} &= \frac{F_c}{N^{(c)}} + T. \end{aligned}$$

Írjuk ezeket az egyensúly feltételébe:

$$\frac{F_a}{N^{(a)}T} + \frac{F_b}{N^{(b)}T} + 1 = \frac{F_c}{N^{(c)}T}.$$

Helyettesítsük ide be (68)-ból a szabadenergiák konkrét kifejezéseit. Összevonás után ezt kapjuk:

$$\begin{aligned} \ln \frac{\bar{N}^{(c)}}{\bar{N}^{(a)} \cdot \bar{N}^{(b)}} &= \ln \left[\frac{K}{V \cdot \sqrt{T}} e^{\epsilon/T} \right] \\ \left(\ln K = \frac{1}{2} - \kappa_a - \kappa_b + \kappa_c - 3 \ln \frac{3}{2} + \frac{5}{2} \ln \frac{5}{2} + 1 \right). \end{aligned}$$

A képlet egyensúlyra vonatkozik, ezért alkalmaztuk a felülhúzást.

A logaritmust természetesen el lehet hagyni. Célszerű bevezetni az

$$n^{(a)} = \frac{\bar{N}^{(a)}}{V} \quad n^{(b)} = \frac{\bar{N}^{(b)}}{V} \quad n^{(c)} = \frac{\bar{N}^{(c)}}{V}$$

egyensúlyi sűrűségeket, mert akkor a képletből eltűnik a térfogat. Végeredményben tehát ezt kapjuk:

$$\frac{n^{(c)}}{n^{(a)} \cdot n^{(b)}} = \frac{K}{\sqrt{T}} e^{\epsilon/T}. \quad (69)$$

Ez az egyenlet fejezi ki az adott feladatban a *tömeghatás törvényét*: a reakciótermékek és a reagensek egyensúlyi sűrűségeinek szorzatából képzett hányados

adott T -nél független a sűrűségek kezdeti értékétől. A (69) jobboldalán álló mennyiség a *kémiai egyensúlyi állandó*. Ha ezt ismerjük, a (69), valamint a (67)-ből kapható

$$\begin{aligned}n^{(a)} &= n_0^{(a)} + n_0^{(c)} - n^{(c)} \\n^{(b)} &= n_0^{(b)} + n_0^{(c)} - n^{(c)}\end{aligned}$$

lehetővé teszi, hogy az $n_0^{(a)}$, $n_0^{(b)}$, $n_0^{(c)}$ kezdeti koncentrációk alapján kiszámítsuk az egyensúlyi koncentrációkat (három egyenletünk van a három ismeretlenre).

Elemezzük (69)-t. Az egyensúlyi állandó növekedésével (csökkenésével) az egyensúly a c reakciótermék (a, b reagensek) felé tolódik el. Adott T -nél az ϵ kötési energia növekedésével az egyensúlyi állandó rohamosan nő, a reagensek egyre szivesebben képeznek molekulát. Ennek a tendenciának azonban ellene dolgozik a hőmozgás, mert T növekedésével az egyensúlyi állandó csökken.

A reakcióból kinyerhető maximális munka ($F - \bar{F}$)-el egyenlő, amely az egyensúlyi koncentrációk ismeretében kiszámítható.♣

4.27. A szabadenergia mint fundamentális függvény

Korábban láttuk (4.10 fejezet), hogy az $U(S, V, N^{(\cdot)})$ belső energia ismerete egyenértékű az $S(U, V, N^{(\cdot)})$ fundamentális függvény ismeretével, ezért joggal minősíthetjük $U(S, V, N^{(\cdot)})$ -t is fundamentális függvénynek. Ebben a fejezetben azt mutatjuk meg, hogy $F(T, V, N^{(\cdot)})$ hasonló értelemben szintén tekinthető fundamentális függvénynek.

Hangsúlyozzuk, az S , az U , vagy az F csak akkor fundamentális függvény, ha azoknak a *természetes változóknak* a függvényében írjuk fel őket, amelyeket az előző bekezdésben használtunk. Ennek az az oka, hogy csak ebben az esetben képezhetünk belőlük parciális deriválással $r + 2$ darab állapotegyenletet¹⁵. A továbbiakban az S -ről, az U -ról és az F -ről csak akkor mondjuk azt, hogy *ismerjük őket*, ha ismerjük a természetes változóikon keresztül kifejezett függvényalakjukat. Ez természetesen egyáltalán nem jelenti, hogy tilos lenne őket más változókon keresztül kifejezni.

Vizsgáljuk a szabadenergiát ebből a szempontból. Ha egy termodinamikai rendszer egyensúlyi állapotát infinitezimális módon megváltoztatjuk úgy, hogy egy másik — az előzőhöz közeli — egyensúlyi állapotra térünk át, akkor az F is változást szenved, mivel U -ból, T -ből és S -ből $U + dU$, $T + dT$, $S + dS$ lesz:

$$dF = dU - TdS - SdT.$$

A (19) alapján ez az egyenlet átírható a

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{j=1}^r \mu^{(j)} dN^{(j)}$$

¹⁵Ld. a (14) — (16), valamint a (22) — (24) egyenleteket.

alakba, amelynek alapján

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N^{(\cdot)}} \equiv S(T, V, N^{(\cdot)}) \quad (70)$$

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N^{(\cdot)}} \equiv P(T, V, N^{(\cdot)}) \quad (71)$$

$$\mu^{(j)} = \left(\frac{\partial F}{\partial N^{(j)}} \right)_{T, V, N^{(\cdot)}} \equiv \mu^{(j)}(T, V, N^{(\cdot)}). \quad (72)$$

Ezek az egyenletek mutatják, hogy az F természetes változói a hőmérséklet, a térfogat és a részecskeszámok. Ha ugyanis ismerjük F -t ezeknek a változóknak a függvényében, deriválással generálhatjuk az $r+2$ darab (70) — (72) állapotegyenletet, és segítségükkel az alábbi lépésekben meghatározhatjuk U -t és S -t:

a) A (70)-t megoldjuk T -re. Ezzel megkapjuk T -t az U természetes változóinak ($S, V, N^{(\cdot)}$) függvényében.

b) Ezt a T -függvényt behelyettesítjük (71) és (72) jobboldalába, és ezzel a nyomást és a kémiai potenciálokat is megkapjuk ugyanezen változók függvényében.

c) Mindezeket a függvényeket (32) jobboldalába írva megkapjuk az $U(S, V, N^{(\cdot)})$ fundamentális függvényt.

d) Az $U = U(S, V, N^{(\cdot)})$ egyenletet S -re megoldva kapjuk a fundamentális függvény eredeti, $S(U, V, N^{(\cdot)})$ alakját.

20. Feladat: Határozzuk meg az f -szabadsági fokú ideális gáz szabadenergiáját.

Megoldás: A (44) felhasználásával

$$F = U - TN \cdot \left[\kappa + \frac{f}{2} \ln U + \ln V - \frac{f+2}{2} \ln N \right].$$

Ezzel azonban még "nem ismerjük" a szabadenergiát (mint fundamentális függvényt), hiszen nem a T, V, N természetes változók függvényében adtuk meg. Elegendő azonban U -t $\frac{f}{2} NT$ -vel helyettesíteni:

$$F = NT \left[\frac{f}{2} - \kappa - \frac{f}{2} \ln \frac{f}{2} - \frac{f}{2} \ln T - \ln V + \ln N \right]. \quad (73)$$

Ezt a képletet a 19. feladatban valójában már alkalmaztuk. ♣

21. Feladat: Fejezzük ki a 19. feladat kémiai reakciójának egyensúlyi feltételét a komponensek kémiai potenciálján keresztül.

Megoldás: A (72) alapján

$$\frac{\partial F}{\partial N^{(a)}} = \frac{\partial F_a}{\partial N^{(a)}} = \mu^{(a)}, \quad \frac{\partial F}{\partial N^{(b)}} = \frac{\partial F_b}{\partial N^{(b)}} = \mu^{(b)}, \quad \frac{\partial F}{\partial N^{(c)}} = \frac{\partial F_c}{\partial N^{(c)}} = \mu^{(c)},$$

ezért az egyensúly feltétele a

$$\mu^{(c)} = \mu^{(a)} + \mu^{(b)} \quad (74)$$

alakban is megfogalmazható. Amikor $\mu^{(c)} < \mu^{(a)} + \mu^{(b)}$ több atom egyesül időegység alatt molekulává, mint amennyi disszociál, amikor viszont $\mu^{(c)} > \mu^{(a)} + \mu^{(b)}$, a helyzet fordított. A dinamikus egyensúlyt a (74) feltétel fejezi ki. A μ -t a kémiai reakciók leírásában betöltött fontos szerepe miatt nevezik *kémiai* potenciálnak.♣

22.Feladat: Igazoljuk, hogy a szabadenergia ismeretében a belső energiát a

$$U = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \quad (75)$$

képlet segítségével számíthatjuk ki, amely a belső energiát a szabadenergia természetes változóinak a függvényében adja meg.

Igazolás:

$$-T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) = -T^2 \left(\frac{1}{T} \frac{\partial F}{\partial T} - \frac{F}{T^2} \right) \stackrel{(70)}{=} -T^2 \left(-\frac{S}{T} - \frac{F}{T^2} \right) = F + TS = U. \clubsuit$$

Megjegyzés: A termodinamika *fenomenológiai elmélet*, nem foglalkozik konkrét fizikai rendszerek fundamentális függvényeinek meghatározásával. A statisztikus fizika feladatkörébe tartozik, hogy módszereket dolgozzon ki a fundamentális függvények kiszámítására az egyes fizikai rendszerek mikroszkópikus-molekuláris modellje alapján. A fundamentális függvények eddig tárgyalt három alakja közül erre a szabadenergia a legalkalmasabb, mivel természetes változói (a könnyen kezelhető részecskeszámokon kívül) a körülményekre jellemző T és V (nem pedig a rendszerre jellemző S vagy U , amelyek nem adhatók meg a körülmények alkalmas megválasztásával). Ez az oka annak, hogy a szabadenergia jelentősége nem korlátozódik az energetikai problémák tárgyalására.

4.28. Különféle "tartályok"

Ebben a részben a különféle "tartályokkal" kapcsolatos fogalmakat foglaljuk össze.

1)Hőtartály, vagy termosztát.

Jelöljük ΔQ -val azt a hőátadást, amelyik valamely folyamatban tipikusan fellép.

A folyamat szempontjából *hőtartálynak* nevezünk egy olyan testet, amelynek U belső energiája sokkal nagyobb ΔQ -nál: $U \gg \Delta Q$.

A ΔQ nagyságrendű hőmennyiség felvétele és leadása során a hőtartály hőmérséklete praktikusán nem változik meg (a hőtartálynak ezt a tulajdonságát emeli ki a *termosztát* elnevezés). A hőmérséklet ugyanis — mivel homogén nullad fokú (intenzív) mennyiség, — a fajlagos (egy részecskére jutó) mennyiségektől függ. Egykomponensű rendszernél pl. $T = T(U, V, N) = T(u, v)$. A belső energia egységnyi

megnövekedésénél a hőmérséklet megnövekedése ezért $\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{N} \frac{\partial T(u,v)}{\partial u}$, és ez a mennyiség konstans u, v mellett $N \rightarrow \infty$ -nél zérushoz tart. Ennek következtében a hőtartály kváziszztatikus hőfelvételénél a $dS = \frac{dQ}{T}$ relációt integrálhatjuk és az $1/T$ faktort kiemelhetjük az integráljel elé. Így

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \quad (\text{hőtartályra}), \quad (76)$$

ahol ΔQ és ΔS a hőtartály belső energiájának és entrópiájának *véges* megváltozása.

2) Térfogattartály, vagy barosztát.

Jelöljük ΔV -vel azt a térfogatváltozást, amelyik valamely adott folyamatban tipikusan fellép.

A folyamat szempontjából *térfogattartálynak* nevezünk egy olyan testet (gázt), amelynek V térfogata mellett ΔV elhanyagolhatóan kicsi: $\Delta V \ll V$.

A hőtartály esetéhez hasonlóan beláthatjuk, hogy tipikus térfogatváltozásnál a térfogattartály nyomása praktikusán állandó marad: ezt fejezi ki a *barosztát* elnevezés. Ezért térfogattartályra a $dW = PdV$ reláció véges, ΔV nagyságrendű térfogatváltozásnál is érvényben marad (feltéve, hogy a folyamat során a térfogattartály végig egyensúlyban van önmagával):

$$\Delta W = P \cdot \Delta V \quad (\text{térfogattartályra}). \quad (77)$$

3) Részecsketartály.

Jelöljük $\Delta N^{(j)}$ -vel azt a részecskeszám-változást, amelyik valamely adott folyamatban tipikusan fellép.

A folyamat szempontjából *részecsketartálynak* nevezünk egy olyan testet, amelyre $\Delta N^{(j)} \ll N^{(j)}$. A részecsketartály $\mu^{(j)}$ kémiai potenciálja praktikusán állandó marad a részecskeszám tipikus megváltozásánál, ezért ekkor

$$\Delta U = \mu^{(j)} \cdot \Delta N^{(j)} \quad (\text{részecsketartályra}) \quad (78)$$

(feltéve, hogy a folyamat során a részecsketartály végig egyensúlyban van önmagával).

4.29. A szabadentalpia

Hogyan lehet általánosítani az előző fejezetek megfontolásait olyan esetekre, amikor a relaxáló rendszer hőcserén kívül a térfogatát is tudja változtatni és ezáltal nemcsak a hőmérséklete, hanem a nyomása is be tud állni a környezet (léggör) által meghatározott értékre. Mint mindjárt látni fogjuk, ehhez elegendő, ha az U belső energiát a H entalpiával helyettesítjük.

Melegítsünk zárt edényben valamennyi vizet, ameddig teljes egészében gőzzé alakul (és tegyük fel, hogy az edény közben nem cserél hőt a környezetével). A melegítés során közölt ΔQ hő ekkor teljes egészében a gőz belső energiájává alakul át:

$\Delta Q = \Delta U$. Ha azonban ugyanezt a folyamatot *nyitott* edényben valósítjuk meg, a hő egy része a légkör belső energiáját fogja növelni. A gőz térfogata ugyanis nagyobb a vízénél, és a térfogatnövekedés munkavégzéssel jár: $\Delta Q = \Delta U + P \cdot \Delta V$. Ebben a képletben ΔQ a rendszerrel (a vízmolekulákkal) közölt hő, P a levegő nyomása, ΔU a rendszer belső energiájának, ΔV pedig térfogatának megnövekedése.

Az új $P \cdot \Delta V$ tag szükségessége különösen szembeötlő, ha a folyamatot két lépésben hajtjuk végre. Először könnyű dugattyúval lezárjuk az edényt, amely a gőz képződése során elmozdul úgy, hogy az edény térfogata ΔV -vel megnő. A légkör (barosztát) térfogata ugyanennyivel csökken és mivel a nyomás közben állandóan ugyanaz a P , a légkör belső energiája $P \cdot \Delta V$ -vel megnő: ennyi munkát végez az edénybe zárt gőz a légkörön. A melegítés befejezése és a dugattyú megállása után a külső és a belső légnyomás megegyezik egymással, ezért a dugattyút eltávolíthatjuk anélkül, hogy a mechanikai egyensúlyt megbontanánk. Ugyanahhoz a végállapothoz jutunk, mint ha az edény végig nyitott lett volna, de világosan látjuk, hogy a közölt ΔQ hőmennyiségből csak $\Delta Q - P \cdot \Delta V$ növelte a vízgőz belső energiáját.

Ennek a megfontolásnak az alapján célszerű bevezetni a

$$H = U + PV \quad (79)$$

entalpiát, amely a rendszer állapothatározóiból (U , P , V) felépülő állapotfüggvény. Amikor a rendszer P nyomású környezetben valamilyen kezdeti állapotból valamilyen meghatározott végállapotba relaxál, és az átalakulás során a belső energia $\Delta U = (U_v - U_k)$ -val, a térfogat $\Delta V = (V_v - V_k)$ -val változik meg, akkor az energiamérlegben ΔU és $P \cdot \Delta V$ *mindig együtt lép fel*. Ha az átalakulást melegítéssel hozzuk létre, akkor — mint láttuk — $\Delta Q = \Delta U + P \cdot \Delta V = \Delta H$, vagyis a felhasznált hő az entalpia megváltozásával egyenlő. Megjegyezzük, hogy a légkör barosztátnak tekinthető, a légnyomás ugyanis nem változik meg attól, hogy a rendszer térfogatváltozást szenved. Ezért a légkörön végzett munka (a légkör belső energiájának a térfogatváltozás következtében előálló megnövekedése) akkor is $P \cdot \Delta V$ -vel egyenlő, ha a rendszer nyomása csak a relaxáció kezdetén és végén egyezik meg a P külső nyomással.

Mindezek alapján világos, hogy a szabadenergia (64) képletére vezető gondolatmenetben figyelembe kell venni, hogy a ΔW kiszámításánál a hőtartályból nyert ΔQ -ból nemcsak a belső energia ΔU megnövekedését, hanem a rendszer által a környezeten végzett $P \cdot \Delta V$ "haszontalan" munkát is le kell vonni. Ennek következtében (63) jobboldalán még megjelenik a $-P \cdot \Delta V$ tag is:

$$\Delta W \leq T \cdot \Delta S - \Delta U - P \cdot \Delta V = T \cdot \Delta S - \Delta H. \quad (80)$$

A szabadenergia mintájára célszerű bevezetni a

$$G = H - TS = U + PV - TS \quad (81)$$

(Gibbs-féle) *szabadentalpiát*, amely a rendszer állapotfüggvénye. A szabadentalpia segítségével (80) a

$$\Delta W \leq -\Delta G \quad (82)$$

alakban írható, ugyanis — feltevés szerint — a relaxációs folyamat kezdetén és végén a hőmérséklet és a nyomás megegyezik a "termo-barosztát" hőmérsékletével és nyomásával.

A (82)-ből levonható következtetések hasonlóak ahhoz, amiket a szabadenergiával kapcsolatban állapítottunk meg:

1) Termo-barosztátba helyezett rendszerben a spontán kiegyenlítődési folyamatok a szabadentalpia csökkenése irányában folynak le.

2) A $-\Delta G$ maximális munka reverzibilis folyamatban nyerhető ki.

3) A rendszer termodinamikailag stabil állapota az, amelyben a szabadentalpia minimális.

4.30. A szabadentalpia mint fundamentális függvény

A tárgyalás a szabadenergiához hasonló.

$$\begin{aligned} dG &= dU + P \cdot dV + V \cdot dP - T \cdot dS - S \cdot dT = \\ &= -SdT + VdP + \sum_{j=1}^r \mu^{(j)} dN^{(j)}. \end{aligned} \quad (83)$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N^{(\cdot)}} \equiv S(T, P, N^{(\cdot)}) \quad (84)$$

$$V = + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, N^{(\cdot)}} \equiv V(T, P, N^{(\cdot)}) \quad (85)$$

$$\mu^{(j)} = \left(\frac{\partial G}{\partial N^{(j)}} \right)_{T, P, \bar{N}^{(\cdot)}} \equiv \mu^{(j)}(T, P, N^{(\cdot)}). \quad (86)$$

A szabadentalpia természetes változói a hőmérséklet, a nyomás és a molekulaszámok. Hasonlítsuk össze (81)-t (32)-vel. Ezt találjuk:

$$G = \sum_{j=1}^r \mu^{(j)} N^{(j)}. \quad (87)$$

A szabadentalpia eszerint a hőmérsékleten, a nyomáson és a molekulaszámokon keresztül kifejezett kémiai potenciálok molekulaszámokkal súlyozott összege. Speciálisan egykomponensű rendszerre

$$G = N \cdot \mu(T, P). \quad (88)$$

Ha ennek a képletnek a differenciálját vesszük, és összevetjük (83)-mal ($r = 1$ -nél), akkor a (33) Gibbs-Duhem relációra jutunk.

23.Feladat: Határozzuk meg az f -szabadsági fokú ideális gáz szabadentalpiáját.

Megoldás: A kémiai potenciál (40) kifejezésébe $U = \frac{f}{2}NT$ -t és $V = \frac{NT}{P}$ -t helyettesítve

$$G = -N \cdot T \cdot \left[\frac{f}{2} \ln \frac{f}{2} - \ln \alpha + \frac{f+2}{2} \ln T - \ln P \right] \quad (89)$$

$$= -N \cdot T \cdot \left[\kappa - \frac{f+2}{2} + \frac{f}{2} \ln \frac{f}{2} + \frac{f+2}{2} \ln T - \ln P \right] \quad (90)$$

4.31. Összefoglalás a folyamatok irányáról

”A szikla azért gördül le a hegyoldalon, mert a völgyben a helyzete ’energetikailag kedvezőbb’ (az energiája kisebb).”

”A hidrogén gáz és az oxigén gáz keveréke azért alakul át robbanásszerűen vízzé, mert ez ’energetikailag kedvező’ a számára (a víz belső energiája a kötés következtében alacsonyabb).”

Ezek a példák — amelyeknek a száma tetszés szerint szaporítható, — arra utalnak, hogy az olyan rendszerek, amelyeknek módjuk van energiát cserélni a környezetükkel, a lehetséges legkisebb energiájú állapot felé törekszenek. A látszat ellenére azonban a folyamatok irányának meghatározásában az energiának csak közvetett szerepe van.

Tekintsük először a mechanikai példákat. Ha szikla helyett egy labda esését vizsgáljuk, azt látjuk, hogy a talajról visszapattan, pedig ”energetikailag az lenne a legkedvezőbb” a számára, ha ott maradna. Egy idő után azonban a labda pattogása lelassul, és a végén valóban az alacsonyabb potenciális energián kerül nyugalomba.

A ΔU potenciális energia különbség a környezet és a labda anyagának belső energiájává alakul át. Amíg ez a ΔU a labda *mechanikai mozgásának* energiája volt, nem tartozott hozzá entrópia (a mechanikai rendszerek entrópiája zérus). A labda anyaga és a környezet azonban termodinamikai rendszer, ezért amikor belső energiájuk megnőtt, az entrópiájuk is szükségképpen megnőtt valamilyen ΔS értékkel (az entrópia a belső energia monoton növekvő függvénye). A *labda + környezet* rendszerben tehát a labda nyugalomba jutása irreverzibilis folyamat. Az energiamegmaradás megengedné, hogy a disszipálódott potenciális energia ”visszafókuszálódjon” a labdára, és újra az eredeti magasságba emelje. Ez a folyamat azonban ΔS nagyságú *entrópiacsökkenéssel* járna, amit az entrópia-elv nem enged meg.

A mechanikai folyamatok tehát azért történnek az energiacsökkenés irányában, mert

1) a mechanikai mozgáshoz tartozó entrópia független az energiától (mindig zérus), és

2) a súrlódással járó energiaveszteség növeli az entrópiát a környezetben és a rendszer anyagában.

Térjünk most át a kémiai folyamatokra. Az $A \rightarrow B$ folyamatban A jelöli összefoglalóan a reagenseket, B pedig a végtermékeket. A folyamat lejátszódhat visszafelé is ($A \leftarrow B$), ekkor a reagensek és a végtermékek szerepet cserélnek.

Melyik az "energetikailag kedvező" irány adott nyomáson és hőmérsékleten? Nyilván az, amelynél *hő szabadul fel* (a környezet belső energiája megnő, a rendszeré lecsökken). Az ilyen folyamatokat *exotermnek* vagy *exergonikusnak* nevezzük.

A feltételt az entalpia segítségével lehet tömören megfogalmazni. Ha $H_B < H_A$, akkor az $A \rightarrow B$ folyamatban a rendszer által elnyelt hő negatív ($\Delta Q = \Delta H = H_B - H_A < 0$), a rendszer energiát ad át a környezetnek, tehát az $A \rightarrow B$ az "energetikailag kedvező" (exoterm), $A \leftarrow B$ pedig az "energetikailag kedvezőtlen" (*endoterm* vagy *endergonikus*) irány. A tapasztalat szerint azonban nem igaz az, hogy a spontán átalakulások kivétel nélkül hőfelszabadulással járnak: megfigyelhetők olyan spontán folyamatok is, amelyek hőt vonnak el a környezettől.

Energetikailag kedvező irányú folyamatban a környezet entrópiája nő. Ezért, ha *csak a környezetnek* lenne entrópiája, akkor a spontán folyamatok mindig exoterm irányban történének. De ha az a rendszer, amelynek az átalakulását vizsgáljuk, maga is termodinamikai természetű (a kémiai reakciónál ez a helyzet), akkor neki is van entrópiája. Ez az entrópia viszont akkor nő, ha a rendszer hőt vesz föl (a folyamat "energetikailag kedvezőtlen"), és előfordulhat, hogy a rendszer entrópiájának ez a megnövekedése kompenzálja a környezet entrópiacsökkenését.

Összefoglalva: Exoterm folyamatokban a környezet entrópiája nő, a rendszeré csökken, endotermeknél a helyzet fordított. A folyamat aszerint fog exoterm ("energetikailag kedvező"), vagy endoterm ("energetikailag kedvezőtlen") irányban lezajlani, hogy a teljes entrópia melyik esetben növekszik.

A szabadentalpia lehetővé teszi a pontos kritérium megfogalmazását: $\Delta G = G_B - G_A < 0$ esetén $A \rightarrow B$, $\Delta G = G_B - G_A > 0$ -nál pedig $A \leftarrow B$ a spontán reakció iránya.

Amikor a hőmérséklet alacsony, a $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ különbségben általában az első tag dominál. Ekkor ΔG előjele megegyezik ΔH előjével, és a folyamat az "energetikailag kedvező" irányban megy végbe: a $|\Delta H| = |\Delta Q|$ hőt a környezet veszi föl, és az ezzel járó $\frac{|\Delta Q|}{T}$ entrópia növekedés meghaladja a rendszer $|\Delta S|$ entrópiacsökkenését, amely a belső energia csökkenésével jár együtt. A hőmérséklet emelkedésével azonban — a $|\Delta Q|$ reakcióhő állandóságát feltételezve, — a környezet entrópia-növekedése egyre kisebb, és elegendően magas hőmérsékleten már nem haladja meg a rendszer $|\Delta S|$ entrópia-csökkenését. Ez akkor következik be, amikor ΔG -ben a második tag — T növekedése miatt — nagyobbá válik, mint az első. Ettől a pillanattól kezdve az endoterm irány válik kedvezővé ($T\Delta S > \Delta H > 0$), ez lesz a spontán változás iránya.

Mint a 4.20 fejezet végén már szó volt róla, a térfogat növekedésével az entrópia még változatlan belső energia mellett is nő. Ebből már sejthető, hogy adott T -nél és P -nél a $T \cdot \Delta S$ tag akkor lehet jelentős, ha a reakció gázhalmazállapotú résztvevőinek mólszáma változik (ha nő, akkor $\Delta S > 0$, ha csökken, akkor $\Delta S < 0$). Ebből látszik, hogy — a tapasztalattal egyezően — a gázképződés az endoterm iránynak kedvez.

4.32. Az Ω potenciál

A fundamentális függvény még hiányzó alakját Ω potenciálnak nevezzük. Definíciója:

$$\Omega = F - \sum_{j=1}^r \mu^{(j)} N^{(j)} = U - TS - \sum_{j=1}^r \mu^{(j)} N^{(j)}. \quad (91)$$

A (91) összefüggést differenciálva a

$$d\Omega = -SdT - PdV - \sum_{j=1}^r N^{(j)} d\mu^{(j)}.$$

egyenlőségre jutunk, ahonnan

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu^{(\cdot)}} \equiv S(T, V, \mu^{(\cdot)}) \quad (92)$$

$$P = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu^{(\cdot)}} \equiv P(T, V, \mu^{(\cdot)}) \quad (93)$$

$$N^{(j)} = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu^{(j)}} \right)_{T, V, \mu^{(\cdot)}} \equiv N^{(j)}(T, V, \mu^{(\cdot)}). \quad (94)$$

Az Ω természetes változói tehát a hőmérséklet, a térfogat, valamint a kémiai potenciálok; a részecskeszám nincs közöttük.

A (91) és a (32) összevetéséből látjuk, hogy

$$\Omega = -P(T, V, \mu^{(\cdot)}) \cdot V, \quad (95)$$

ahonnan

$$S = V \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, \mu^{(\cdot)}} \quad N^{(j)} = V \left(\frac{\partial P}{\partial \mu^{(j)}} \right)_{V, T}. \quad (96)$$

24.Feladat: Határozzuk meg az f szabadsági fokú ideális gáz Ω potenciálját.

Megoldás: Oldjuk meg (90)-t P -re, és helyettesítsük a megoldásban G -t $N \cdot \mu$ -vel:

$$P = e^{\kappa - (f+2)/2} \left(\frac{f}{2} \right)^{f/2} T^{(f+2)/2} e^{\mu/T},$$

ahonnan

$$\Omega = -e^{\kappa - (f+2)/2} \left(\frac{f}{2} \right)^{f/2} V T^{(f+2)/2} e^{\mu/T}. \clubsuit \quad (97)$$

Az Ω -potenciált fogjuk használni az ideális gázok kvantumelméleti tárgyalására.

* * *

Ennél a pontnál lezárjuk az entrópia termodinamikában betöltött szerepének vizsgálatát, és áttérünk az entrópia mikrofizikai jelentésének tárgyalására.

4.33. Entrópia és információ

Az entrópia legkülönösebb tulajdonsága az, hogy a magukra hagyott (zárt) rendszerek entrópiája sohasem csökkenhet. Nehéz lenne még egy olyan alapvető fizikai mennyiséget találni, amely ehhez hasonló tulajdonsággal rendelkezik. Létezik azonban egy fontos fogalom, amely ebből a szempontból meglehetősen hasonlít az entrópiához: az *információ*, pontosabban az *információ-hiány*. Ha ugyanis egy rendszerről rendelkezünk valamekkora információval, majd magára hagyjuk, bizonyosak lehetünk benne, hogy a rendszerre vonatkozó információnk az idő haladtával csak csökkenhet, vagy — ami ugyanaz, — az információ-hiányunk növekedni fog vagy legfeljebb állandó marad.

Láttuk, hogy az ideális mechanikai rendszerek entrópiáját konstansnak kell tekintenünk. Ez nem egyszerű konvenció, hiszen számos esetben ki kell használni (mi csak a mechanikai egyensúly vizsgálatánál alkalmaztuk), és mindig a tapasztalattal egybehangzó következtetésekre vezet. Ezért az entrópia fizikai jelentésének tisztázásánál fontos szempontnak kell tekintenünk, hogy az ideális mechanikai rendszerek entrópiájáról *tudjuk*, hogy állandó.

De hol a határ az ideális mechanikai rendszerek és a termodinamikai objektumok között? Ha vennénk a fáradságot, az edénybe zárt egyatomos ideális gázt például tárgyalhatnánk ideális mechanikai rendszerként is. Ehhez "csupán" explicit módon figyelembe kellene venni mindegyik gázcsepeccé helyét és sebességét, például úgy, hogy meghatározott sugarú rugalmas golyócskáknak tekintjük őket ("golyómodell")¹⁶. Ebben a felfogásban azt kellene mondanunk, hogy a gáz, amely eredetileg az edény egy részébe volt bezárva, a fal eltávolítása után pedig kitölti az egész rendelkezésére álló térfogatot, a szabad tágulás során végig ugyanolyan entrópiájú. Ez a következtetésünk persze gyökeresen ellentmond a termodinamikából számítható entrópiaváltozásnak (9.feladat).

Viszont tökéletes harmóniában van azzal, hogy az entrópia az információ-hiánnyal függ össze! Ha ugyanis valóban minden molekula pályáját figyelembe vesszük, akkor elég a molekulák kezdőhelyzetét és kezdősebességét megadnunk ahhoz, hogy a rendszer állapotáról (Mechanika jegyzet 1.30 fejezet) minden későbbi időpillanatban pontos információval rendelkezzünk akkor is, ha egyáltalán nem nézünk közben a rendszerre. A Newton-egyenletek megoldása ugyanis helyettesíti a rendszer tényleges megfigyelését. Eszerint, ha az entrópiát azonosnak vesszük az információ-hiánnyal, akkor az ideális mechanikai rendszerhez nulla entrópiát kell rendelnünk (ahogy abban korábban már megállapodtunk), mivel elvi lehetőség van arra, hogy minden időpillanatban kimerítő információval rendelkezzünk a rendszer állapotáról.

Most már meg tudjuk mondani, mi a különbség az ideális mechanikai rendszer és a termodinamikai rendszer között. A különbség nem abszolút, hanem nézőpont kérdése: azon múlik, milyen módszerrel vizsgáljuk az adott rendszert. Ha figyelembe vesszük az összes szabadsági fokát, akkor a módszerünk mechanikai, és a rendszer

¹⁶A molekulák mozgását egyelőre a klasszikus mechanika szerint képzeljük el. Később természetesen át kell mennünk a kvantumelméleti tárgyalásra.

mechanikai rendszer (az "ideális" jelzőt a továbbiakban elhagyjuk). Ha a szabadsági fokok egy részét kizárjuk az explicit tárgyalásból, akkor a módszerünk termodinamikai, és a rendszert termodinamikai rendszernek tekintjük. Ez utóbbi esetben még elvi lehetőségünk sincs arra, hogy számítással követni tudjuk a rendszer időbeli változását.

A termodinamikában ténylegesen a szabadsági fokok óriási többségét ("Avogadro-számnyit") zárunk ki a tárgyalásból, hiszen pl. 1 mólnyi egyszerű egykomponensű rendszer egyensúlyi állapotát $3N_A$ szabadsági fok helyett három adattal jellemezzük. A "termodinamikai" jelzőbe általában ezt a tényt is bele szokás érteni. A mechanikai rendszer tehát az egyik szélső eset (egyetlen szabadsági fokot sem zárunk ki), a termodinamikai rendszer a másik (a szabadsági fokok döntő többségét kizárjuk). Világos, hogy a surlódás a mechanikai rendszerből termodinamikait csinál, hiszen azoknak a molekuláknak a mozgását, amelyek a surlódási hőt fölveszik, nem tárgyaljuk explicite.

Induljunk ki tehát abból a munkahipotézisből, hogy *az entrópia arányos a rendszerre vonatkozó információ-hiánnyal*. Ezzel természetesen nem állítjuk azt, hogy az entrópia-növekedés törvényét az információ csökkenése "magyarázza" (ld. a 4.42 fejezetet). Csupán arról van szó, hogy az entrópia-növekedés törvényében és az informáltság spontán csökkenésében világunk struktúrájának ugyanaz az — egyébként nehezen megfogható — sajátossága nyilvánul meg. Az entrópia összekapcsolása az információval mégis nagyon jelentős lépés. Az információ ugyanis közvetlenül az emberi gondolkodáshoz kötődő fogalom (szemben az entrópiával, amely a gázok fizikájához kötődik szorosan), ezért lehetőség van arra, hogy az információ elméletét — az információszerzés folyamatának analízise alapján — deduktív-matematikai úton felépítsük. Az továbbiakban ezt az utat követjük végig. Munkahipotézisünk megerősítését abban fogjuk megtalálni, hogy ezen az úton az empirikus állapotegyenletekre történő hivatkozás nélkül le tudjuk vezetni az ideális gáz entrópiájának (44) képletét (a konstans értékével együtt).

4.34. Makroállapotok és mikroállapotok

Ha egy rendszer állapotát pontosan ismerjük, akkor azt mondjuk, hogy ismerjük a rendszer aktuális *mikroállapotát*. A mikroállapot konkrét természete függ attól, hogy a tárgyalásunk a klasszikus-, vagy a kvantummechanikát követi. Klasszikus nézőpontból a mikroállapot egy pont a rendszer fázisterében, vagyis a q_i koordináták és a p_i impulzusok összesége (Mechanika jegyzet, 1.30 fejezet). A kvantummechanika szerint a mikroállapot a rendszer egy konkrét kvantumállapota.

Látni fogjuk, hogy ritka gázok esetében — és egyelőre ezt az esetet tartjuk elsősorban szem előtt, — a két felfogásmód között nincs akkora különbség, mint ahogy várnánk: a kvantummechanika valójában *pontosítja* a klasszikus tárgyalást. Ennek az az oka, hogy a gázmolekulák makroszkópikus méretű edényben mozognak. A kvantummechanika ebben az esetben arra vezet, hogy a mikroállapotot jellemző fázispont mintegy *elmosódik*: a mikroállapot továbbra is elképzelhető fázispontként, bár van valamikor kiterjedése (*fáziscella*).

Vegyünk most valamilyen egyensúlyi izolált állapotú gázt (az egyszerűség kedvéért egykomponensűt). Ha egy adott pillanatban sikerülne megfigyelni a molekulák helyzetét és sebességét, akkor a megfigyelés eredménye egy fázispont lenne, vagyis megtudnánk, melyik mikroállapotban volt a gáz a megfigyelés pillanatában.

A megfigyelést az adott egyensúlyi állapotban sokszor megismételve természetesen mindig más és más mikroállapotot kapnánk eredményül. Ennek az az oka, hogy az egyensúlyi állapotot jellemző három adat (az U , a V és az N) rengeteg különböző mikroállapottal fér össze. Az U' , V , N paraméterű másik egyensúlyi állapothoz is rengeteg mikroállapot tartozik, noha $U' \neq U$ miatt a két egyensúlyi állapot egyetlen mikroállapota sem közös (az U' energiájú egyensúlyi állapotban az U energiájú egyensúlyhoz tartozó mikroállapotok találati valószínűsége zérus, és viszont).

Nyilvánvaló, hogy az egyensúlyi állapotok meghatározzák azoknak a mikroállapotoknak a körét, amelyek hozzájuk tartoznak, és azt a valószínűséget is, amellyel az egyes mikroállapotokat megtaláljuk, amikor a hipotetikus részletes megfigyelésnek vetjük alá a rendszert. Ugyanezt feltételezhetjük a részleges egyensúlyi állapotokról is. *Ebből a nézőpontból* az egyensúlyi, valamint a részleges egyensúlyi állapotokat *makroállapotoknak* tekintjük. A makroállapotokat eszerint azzal az alaptulajdonságukkal jellemezhetjük, hogy a rendszer részletes megfigyelésekor a különféle mikroállapotokat meghatározott valószínűséggel kapjuk eredményül (speciálisan nulla valószínűséggel kapjuk azokat, amelyek energetikai, vagy más okból ki vannak zárva az adott makroállapotból).

Térjünk most vissza az entrópiára. Tekintsünk egy határozott makroállapotú — mondjuk hőszigetelt, egyensúlyi állapotban lévő — egykomponensű gázt. Ha ismerjük a gáz belső energiáját, térfogatát és a részecskeszámot, akkor ismerjük a gáz makroállapotát. A gáz azonban minden pillanatban határozott mikroállapotban van, amely pillanatról pillanatra változik: a gázmolekulák összességét jellemző (kissé kiterjedt) fázispont kusza görbét ír le a fázistérben. A mikroállapotra nézve tehát információ-hiányban (bizonytalanságban) szenvedünk. Ennek az információ-hiánynak a mértéke nyilván megegyezik azzal az *információ-nyereséggel*, amelyre akkor teszünk szert, amikor *megtudjuk*, hogy pillanatnyilag melyik mikroállapotban tartózkodik a rendszer.

Azt mondhatjuk tehát, hogy *az adott makroállapot entrópiája arányos azzal az információ-nyereséggel, amelyre akkor tennénk szert, ha sikerülne megtudni a rendszer aktuális mikroállapotát.*

Ahhoz, hogy ezt az elképzelést formulává alakítsuk, szükségünk van egy képletre, amely az információ mennyiségét fejezi ki. A 40-es évek végén a távközléssel foglalkozó mérnökök a Bell Laboratóriumban kidolgozták az információelméletet, amely egy ilyen összefüggésen — a Shannon-formulán — alapul. A következő fejezetben ezt a képletet diszkutáljuk.

4.35. Az információ-mennyiség

Tegyük fel, hogy egy bizonyos ügyben n egymást kizáró lehetőség valósulhat meg, amelyeknek csak a p_1, p_2, \dots, p_n valószínűségeit ismerjük. Mekkora (milyen mennyiségű) információ birtokába jutunk, amikor megtudjuk, hogy a lehetőségek közül melyik valósult meg?

A keresett információ-mennyiséget jelöljük $I(p_1, p_2, \dots, p_n)$ -el, vagy röviden I -vel. Azt a képletet keressük, amelynek segítségével a megadott valószínűségek alapján kiszámíthatjuk I -t.

Egy közlésben meglévő információ mennyiségét annak a bizonytalanságnak a mértéke jellemzi, amelyet megszüntet. Az így értelmezett információ-mennyiség nem függ attól, hogy az információ melyik konkrét lehetőség megvalósulásáról ad hírt: hiszen akármelyik lehetőség vált valóra, ugyanakkora bizonytalanságot szüntetett meg. Így például az a közlés, hogy nem húzták ki a sorsjegyet, ugyanolyan mennyiségű információt tartalmaz, mint az, hogy kihúzták. Egy idegen ezen valószínűleg nem ütközne meg, de *számomra* a két információ tartalmi különbsége óriási. Az információ *mennyisége* azonban a tartalmi különbségekre érzéketlen, és mivel mindkét közlés ugyanazt a bizonytalanságot szünteti meg, ugyanakkora (ugyanolyan mennyiségű) információt hordoz. Az is világos, hogy ez az információ-mennyiség az adott példában nagyon kicsi, hiszen alig lehetett kételyem a sorshúzás kimenetele felől.

Nem számíthatunk arra, hogy az információ-mennyiség képletét bármiből is *levezethessük*: mindenképpen *posztulálnunk* kell. De ezt úgy kell megtennünk, hogy összhangban legyünk "információ" fogalmunk intuitív sajátosságaival (figyelembe véve, hogy kizárólag az információ mennyiségére vagyunk kíváncsiak, a tartalmától teljesen függetlenül.)

Olyan formulát keresünk, amely rendelkezik az alábbi négy tulajdonsággal:

A). Ha egy kivételével mindegyik p_i zérus, akkor $I = 0$. Ebben az esetben ugyanis előre bizonyosak vagyunk a közlés tartalmában, ezért amikor meg is kapjuk azt, az informáltságunk egyáltalán nem nő meg.

Az információ-mennyiség praktikusán nulla marad, ha egy kivételével az összes többi valószínűség nagyon kicsi. Ez akkor is igaz, ha a közlés valamelyik kis valószínűségű esemény bekövetkeztéről tudósít (tehát váratlan).

B). Adott n -nél I akkor maximális, amikor a lehetőségek egyenlően valószínűk ($p_i = 1/n$). A maximális érték legyen annál nagyobb, minél nagyobb n .

C). Független közlésekre nézve I legyen additív. Ha az egyik közleménynek n , a másiknak m lehetséges kimenetele van, és valószínűségeik p_1, p_2, \dots, p_n -el, ill. q_1, q_2, \dots, q_m -el egyenlők, akkor annak valószínűsége, hogy az első esetben az i -ik, a másodikban a j -ik lehetőség valósul meg, $p_i \cdot q_j$ -vel szorzattal egyenlő. Az additivitás feltétele tehát a következő:

$$I(p_1 q_1, \dots, p_n q_m) = I(p_1, \dots, p_n) + I(q_1, \dots, q_m). \quad (98)$$

D). Az információmennyiség az *egyszerű alternatíva* esetében legyen egységnyi: $I(1/2, 1/2) = 1 \text{ bit}$. A **C.** figyelembevételével azt találjuk, hogy n független egyszerű alternatíva információmennyisége $n \text{ bit}$.

25. Feladat: Intuíciónk alapján rendezzük csökkenő sorba az alábbi közlések során nyert információ-mennyiséget:

- 1) Kockán ötöst dobunk (I_1)
- 2) Kártyapakliból zöldet húzunk (I_2)
- 3) Piros alsót húzunk (I_3)
- 4) Pénzfeldobásnál fej jön ki (I_4)
- 5) Kockán páros számot dobunk (I_5)
- 6) Grammólyni gáz összes atomját az edény bal felében találjuk (I_6).

Megoldás:

$$I_6 \gg I_3 > I_1 > I_2 > I_4 = I_5 = 1.$$

Megjegyzés: Az I_1 -n kívül mindegyik információmennyiséget ki lehet számítani csupán a **C)** alaptulajdonság ismeretében. Az I_2 pl. 2-vel egyenlő, ugyanis két független egyszerű alternatívára vezethető vissza: előbb választani kell aközött, hogy a szín a zöld-piros vagy a tők-makk pár egyikéhez tartozik, utána pedig a kiválasztott páron belül kell a színt megadni. Ugyanezzel a gondolatmenettel látható, hogy $I_3 = 5$, $I_4 = I_5 = 1$, $I_6 = N_A$. Az első feladat azonban nem vezethető vissza egész számú egyszerű alternatívára: két alternatíva kevés, három viszont sok. Ennek alapján várható, hogy $2 < I_1 < 3$. A Shannon-formulából (ld. lentebb) $I_1 = \log_2 6 = 2,59$.♣

Most Shannon nyomán posztuláljuk az információmennyiség képletét:

$$I = - \sum_{i=1}^n p_i \log_2 p_i = - \frac{1}{\ln 2} \sum_{i=1}^n p_i \ln p_i. \quad (99)$$

Könnyen meggyőződhetünk róla, hogy az egyszerű alternatívához valóban 1 bit információ tartozik. Ellenőrizzük az **A**, **B**, **C** feltételek teljesülését.

A). Legyen $p_1 = 1$, $p_2 = \dots = p_n = 0$. Mivel $\log_2 1 = 0$ és $\lim_{x \rightarrow 0} x \log_2 x = 0$, ezért $I = 0$.

B). A feladat az, hogy megtaláljuk a (99) függvény maximumát a $\sum_{i=1}^n p_i = 1$ feltétel teljesülése mellett.

Az I szélsőértékéhez tartozó valószínűségeket úgy kaphatjuk meg, hogy az I -t a *független* p_i -k szerint parciálisan deriváljuk, a deriváltakat nullával tesszük egyenlővé és ezt az egyenletrendszert a $\sum_{i=1}^n p_i = 1$ feltétellel együtt megoldjuk a p_i valószínűségekre.

Tekintsük függetlennek az első $n-1$ darab p_i -t. Akkor az ezek szerinti deriválásnál figyelembe kell venni, hogy $p_n = 1 - p_1 - \dots - p_{n-1}$ következtében a p_n is függ az

első $n - 1$ valószínűségtől. Így pl.

$$\frac{\partial I}{\partial p_1} = -\frac{1}{\ln 2} \left[\ln p_1 + 1 + \underbrace{\frac{\partial p_n}{\partial p_1} \ln p_n}_{-1} + \underbrace{\frac{\partial p_n}{\partial p_1}}_{-1} \right] = 0,$$

ahonnan $p_1 = p_n$. A többi független p_i -t is figyelembe véve arra jutunk, hogy I -nek a **B)** követelménnyel összhangban valóban ott van szélső értéke, ahol $p_1 = \dots = p_n = 1/n$. Az is belátható, hogy ez a szélső érték maximum. A nagysága nyilván $I_{max} = \log_2 n$, ami n növekedésével nő.

C). Az additivitás bizonyítása behelyettesítéssel történik:

$$\begin{aligned} I(p_1 q_1, \dots, p_n q_m) &= -\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m p_i q_j \cdot \log_2(p_i q_j) = \\ &= -\sum_{i=1}^n p_i \log_2 p_i \cdot \sum_{j=1}^m q_j - \sum_{j=1}^m q_j \log_2 q_j \cdot \sum_{i=1}^n p_i = I(p_1, \dots, p_n) + I(q_1, \dots, q_m) \end{aligned}$$

helyesen.

Most alkalmazzuk (99)-t a 25.feladatra:

$$1. \ n = 6, p_i = 1/6; I_1 = -\sum_{i=1}^6 \frac{1}{6} \log_2 \frac{1}{6} = \log_2 6 = 2.59.$$

$$2. \ n = 4, p_i = 1/4; I_2 = \log_2 4 = 2.$$

$$3. \ n = 32, p_i = 1/32; I_3 = \log_2 32 = 5.$$

$$4. \ n = 2, p_i = 1/2; I_4 = 1.$$

$$5. \ n = 2, p_i = 1/2; I_5 = 1.$$

$$6. \ \text{Egy atomra } I = 1, \text{ az additivitás következtében } N_A \text{ atomra } I_6 = N_A.$$

Ezekben a feladatokban az információ-mennyiség mindig maximális ($p_i = 1/n$). Vegyünk most olyanokat, amelyek ebből a szempontból általánosabbak.

26.Feladat: Mekkora információhoz jutunk, ha két kockával dobva 12-t kapunk?

Megoldás: Az információ mennyisége független a kijött pontértéktől, amely 2 és 12 között változhat: $2 \leq i \leq 12$. A helyes kérdésfeltevés ezért a következő: mekkora információhoz jutunk azzal, hogy a pontértékeknek (csak) az összegét tudjuk meg?

Jelöljük n_i -vel az i összegre vezető különböző *elemi események* számát:

$$\begin{aligned} n_2 &= n_{12} = 1, \\ n_3 &= n_{11} = 2, \\ n_4 &= n_{10} = 3, \\ n_5 &= n_9 = 4, \\ n_6 &= n_8 = 5, \\ n_7 &= 6. \end{aligned}$$

Az elemi események teljes száma $n = \sum_{i=2}^{12} n_i = 36$. Ezek egyenlően valószínűek, ezért $p_i = n_i/n$:

$$\begin{aligned} p_2 &= p_{12} = 1/36, \\ p_3 &= p_{11} = 2/36 = 1/18, \\ p_4 &= p_{10} = 3/36 = 1/12, \\ p_5 &= p_9 = 4/36 = 1/9, \\ p_6 &= p_8 = 5/36, \\ p_7 &= 6/36 = 1/6, \end{aligned}$$

amelyek alapján $I \approx 3.27 \text{ bit}$ ♣.

27.Feladat: Mekkora információhoz jutunk, ha megtudjuk, melyik két szám jött ki?

Megoldás: Az olyan kimenetek valószínűsége, amelyekben a két szám egyforma, $1/36$ -al, az olyanoké, amelyekben különböző $2/36$ -al egyenlő. Az előző eset 6-szor, az utóbbi 15-ször fordul elő. Így

$$I = -6 \cdot \frac{1}{6} \log_2 \frac{1}{36} - 15 \cdot \frac{2}{36} \log_2 \frac{2}{36} \approx 4.34 \text{ bit}$$
♣

28.Feladat: A két kocka legyen jól megkülönböztethető, mondjuk különböző színű. Mekkora információhoz jutunk, amikor megtudjuk, hogy melyik színű kockán milyen szám jött ki?

Megoldás:

$$I = -36 \cdot \frac{1}{36} \log_2 \frac{1}{36} \approx 5.17 \text{ bit}.$$

Megjegyzés: Ez az információmennyiség a 25.feladat I_1 információmennyiségének kétszerese. Ez következik az információmennyiség **C.** tulajdonságából. Ebből az is látható, hogy a 27.feladat viszont *nem* értelmezhető két *független* kísérletként, amelyeket egy-egy kockával végzünk el, és ez magyarázatot igényel. Legyen pl. p annak

a valószínűsége, hogy bármelyik kockával 5-t, q pedig annak valószínűsége, hogy egy 5-től különböző számot, mondjuk 6-t dobunk. Akkor annak valószínűsége, hogy a két kockán egy 5-s és egy 6-s jött ki, a $p \cdot q + q \cdot p$ *összeggel* egyenlő. Ez az esemény tehát nem két valószínűség szorzata, márpedig a **C.** tulajdonság igazolásánál — helyesen — abból indultunk ki, hogy a független események valószínűségei az egyes események valószínűségeinek szorzatával egyenlő.

Másrészt a 28.feladatban így okoskodhatunk: legyen p annak valószínűsége, hogy a piros kockával 5-t, q pedig annak valószínűsége, hogy a zöld kockával 6-t dobunk. Akkor annak valószínűségét, hogy a piros kockán 5-s, a zöldön pedig 6-s jöjjön ki, nyilván a $p \cdot q$ szorzat adja meg.♣

4.36. A maximális információ-hiány elve

A Shannon-formula birtokában térjünk vissza a mikroállapotokhoz. A feladat az, hogy meghatározzuk azt az információ-mennyiséget, amelyre akkor teszünk szert, amikor megtudjuk, hogy az adott makroállapothoz tartozó mikroállapotok melyikében tartózkodik éppen a rendszer. Ezt az információ-mennyiséget adja meg a Shannon-képlet, *de csak akkor, ha meg tudjuk mondani, hogy a különböző mikroállapotokhoz milyen valószínűségek tartoznak.*

A makroállapotot jellemző néhány paraméter (egykomponensű gáznál pl. U , V és N) azonban semmilyen támpontot sem nyújt ezeknek a valószínűségeknek a meghatározására. De ha komolyan vesszük, hogy ezeken az állapotjelzőkön kívül semmiféle információ sincs a rendszerről (*az információ-hiányunk maximális*), akkor a mikroállapotok valószínűségét úgy kell megválasztanunk, hogy a mikroállapot megfigyeléséből nyerhető információ a lehető legnagyobb legyen. A Shannon-formula tehát azt is lehetővé teszi, hogy meghatározhassuk azokat a valószínűségeket, amelyeket be kell helyettesíteni a képletbe ahhoz, hogy az adott makroállapot entrópiáját meghatározhassuk.

4.37. A mikrokanonikus eloszlás

A mikroállapotoknak azt a valószínűségi eloszlását, amely egy izolált rendszerhez (mint makroállapothoz) tartozik, *mikrokanonikus eloszlásnak* nevezzük.

Legyen a vizsgált rendszerünk egykomponensű izolált ideális gáz, amelynek állapotát a belső energia, a térfogat és a részecskeszám jellemzi. Célszerű figyelembe vennünk, hogy a belső energiát valójában sohasem ismerjük egész pontosan; engedjük meg, hogy az értéke az $(U - \delta U, U)$ intervallumban legyen. Ezt a feltevést az entrópia-számítási módszerünk követeli meg (a térfogatnál és a részecskeszámnál kezdettől fogva megengedhetjük azt az idealizációt, hogy pontosan ismerjük őket). Látni fogjuk azonban, hogy a végeredményként előálló entrópia-képletből δU kiesik, és ezért a belső energiát is tekinthetjük praktikusán rögzítettnek.

Az U , δU , V , N paraméterekkel jellemzett makroállapothoz jól meghatározott mikroállapotok tartoznak. Ezek a $6N$ dimenziós fázistérnek azon pontjai, amelyekhez

az $(U - \delta U, U)$ intervallumba eső kinetikus energia tartozik (itt használjuk ki, hogy a gáz ideális), és amelyeknek a koordinátái a V térfogaton belül vannak. Nevezzük ezt a tartományt a fázistér *megengedett* tartományának. A megengedett tartományon kívül eső fázispontok valószínűsége az adott makroállapotban zérus.

A megengedett tartományon belüli fázispontok valószínűségét a maximális információhiány elve alapján határozzuk meg. Az információ-mennyiség B) tulajdonsága szerint egy mikroállapot megfigyelésekor abban az esetben jutunk a maximális lehetséges információhoz, ha a megengedett tartományba eső mikroállapotok valószínűségei egyformák. Jelöljük a megengedett tartományba eső mikroállapotok számát (ezt később határozzuk meg) Γ -val. Akkor

$$p_i = \frac{1}{\Gamma} \quad (i = 1, 2, \dots, \Gamma)$$

Az i a megengedett mikroállapotokat indexeli. Ezt a valószínűségi eloszlást nevezik mikrokanonikusnak.

A mikrokanonikus eloszlásoz tartozó

$$I = -\frac{1}{\Gamma} \sum_{i=1}^{\Gamma} \log_2 \frac{1}{\Gamma} = \log_2 \Gamma.$$

információmennyiség a mikroállapotok számának 2-es alapú logaritmusával egyenlő.

Alapfeltevésünk szerint az izolált ideális gáz entrópiája ezzel az információ-mennyiséggel arányos¹⁷:

$$S = K \cdot \ln \Gamma. \quad (100)$$

Ez a képlet a nevezetes *Boltzmann-formula*¹⁸. Az a feladatunk, hogy kiszámítsuk a benne szereplő Γ -t.

4.38. A mikroállapotok száma

A klasszikus mechanika felfogása szerint a fázistér megengedett tartományában minden fázispont egy-egy lehetséges mikroállapot. Ezeknek a száma nyilván végtelen, de itt jön segítségünkre a kvantumelmélet: a mikroállapotok nem kiterjedés nélküli pontok, hanem van valamekkora térfogatuk. Ezeket a kiterjedéssel bíró elemi fázistér tartományokat nevezik fáziscelláknak. A Γ tehát nem más, mint a fáziscellák száma a fázistér megengedett tartományában.

Legyen a fázistér megengedett tartományának "fázistérfogata" $\Delta\Omega$ (dimenziója [impulzus]^{3N} × [koordináta]^{3N}), az egyes fáziscellák térfogata pedig legyen σ^{3N} (később megmutatjuk, hogy $\sigma = h = 2\pi\hbar$). Akkor nyilván

¹⁷Felhasználtuk, hogy Γ 2-s alapú logaritmusa a természetes logaritmusával arányos.

¹⁸Boltzmann a valószínűségekkel operált, az információ fogalmát nem használta, és amit mi maximális információ-hiányként határozunk meg, ő maximális rendezetlenségnek tekintette.

$$\Gamma = \frac{\Delta\Omega}{\sigma^{3N}} \quad (\text{nem végleges}). \quad (101)$$

A $\Delta\Omega$ kiszámítása a háromdimenziós térfogat kiszámítására szolgáló

$$V = \int dx \cdot dy \cdot dz$$

képlet analogonja:

$$\Delta\Omega = \int dq_1 dp_1 \cdot dq_2 dp_2 \cdots dq_{3N} dp_{3N}. \quad (102)$$

Ezeket az integrálokat arra térrészre, vagy fázistér-részre kell elvégezni, amelynek a térfogatát ki akarjuk számítani. Ideális gáz esetében ennek a térfogatrésznek a kijelölése a következő módon történik.

Először is a q -k és a p -k helyett használjuk a feladathoz jobban simuló $x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N, p_{1x}, p_{1y}, p_{1z}, \dots, p_{Nx}, p_{Ny}, p_{Nz}$ jelöléseket. A fázistérnek azok a pontjai tartoznak a megengedett tartományba, amelyekre

$$\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i) \in V \quad (i = 1, 2, \dots, N),$$

valamint

$$U - \delta U \leq \frac{1}{2m}(p_{1x}^2 + p_{1y}^2 + p_{1z}^2 + \dots + p_{Nx}^2 + p_{Ny}^2 + p_{Nz}^2) \leq U. \quad (103)$$

Az első feltétel azt fejezi ki, hogy mindegyik molekula legyen benne az edényben, a második pedig azt, hogy a belső energia — amely ideális gáznál a kinetikus energiával egyezik meg, — legyen az $(U - \delta U, U)$ tartományban.

Világos, hogy az adott esetben (102)-ben a koordináták szerinti integrálás triviális, és V^N -re vezet. Az impulzusok szerinti integrál pedig egy olyan $3N$ -dimenziós gömbhéj térfogata, amelynek külső sugara $P = \sqrt{2m\bar{U}}$, belső sugara pedig $P - \delta P = \sqrt{2m(\bar{U} - \delta U)}$ (ekkor írható ugyanis az impulzusokra vonatkozó feltétel

$$(P - \delta P)^2 \leq (p_{1x}^2 + p_{1y}^2 + p_{1z}^2 + \dots + p_{Nx}^2 + p_{Ny}^2 + p_{Nz}^2) \leq P^2$$

alakban).

Egy n -dimenziós R -sugarú gömb térfogata $c_n R^n$ -el egyenlő, ahol c_n egy meghatározott (π -t tartalmazó) dimenziótlan konstans. Ezért a fázistérfogat a következő kifejezéssel egyenlő:

$$\Delta\Omega = c_{3N} [P^{3N} - (P - \delta P)^{3N}] \cdot V^N. \quad (104)$$

Ezt a kifejezést azonban korai lenne behelyettesíteni (101)-be, mert ez utóbbiból — mint a következő fejezetben megmutatjuk, — még hiányzik egy lényeges elem.

4.39. Az entrópia additivitása és a Gibbs-faktoriális

Az entrópia additivitása abban nyilvánul meg, hogy $S = N \cdot s$, ahol s az egy részecskére jutó entrópia, amely már csak $v = V/N$ és $u = U/N$ fajlagos mennyiségektől függ, N -től külön nem. Valóban, az $S(U, V, N)$ homogén elsőfokú függvény, ezért átírható $N \cdot S(U/N, V/N, 1) \equiv N \cdot s(u, v)$ alakba. A (100) Boltzmann-formula akkor teljesíti ezt a követelményt, ha a Γ kizárólag a hatványkitevőben tartalmazza N -t, azaz γ^N alakú és γ csak v , u függvénye. A (101) Γ -ja azonban a $\Delta\Omega$ (104) képlete alapján nem ilyen.

Első ránézésre a $\Delta\Omega$ -beli $c_{3N} [P^{3N} - (P - \delta P)^{3N}]$ tényező látszik problematikusnak, de nem itt van a baj: A következő fejezetben megmutatjuk, hogy ez a tényező a kívánt (N -től független valami) ^{N} alakú.

A problémát a V^N tényező jelenti. A V ugyanis maga arányos N -el ($V = N \cdot v$), ezért ennek a tényezőnek köszönhetően Γ tartalmaz egy N^N szorzót, és ez az, ami az entrópia additivitását elrontja.

Gibbs jött rá arra, hogy ez a probléma megszűnik, ha feltételezzük, hogy *azok a fázispontok, amelyek csupán az egymástól megkülönböztethetetlen részecskék felcserélésében (számozási sorrendjében) különböznek egymástól, ugyanazt a mikroállapotot határozzák meg*, ezért a mikroállapotok leszámolásánál csak egyszer kell figyelembe venni őket. Ez a hipotézis azzal a következménnyel jár, hogy (101) nevezőjébe még be kell írni egy $N!$ -t (*Gibbs-faktoriális*). Egy N egymástól megkülönböztethetetlen részecskét tartalmazó gázban ugyanis $N!$ módon lehet az $1, 2, \dots, N$ indexet kiosztani a részecskék között.

A mikroállapotok számát meghatározó képlet korrekt alakja tehát a következő:

$$\Gamma = \frac{\Delta\Omega}{N! \cdot \sigma^{3N}}. \quad (105)$$

Most még meg kell mutatni hogy a Gibbs-faktoriális valóban kompenzálja a V^N -ből származó N^N -t. Erről a *Stirling-formula* segítségével győződhetünk meg, amely azt mondja ki, hogy nagy n -re (praktikusan $n > 100$ -ra)

$$n! = \left(\frac{n}{e}\right)^n \quad \ln n! = n \cdot \ln\left(\frac{n}{e}\right) = n(\ln n - 1).$$

A Gibbs-faktoriális a $\Delta\Omega$ -beli V^N -el együtt γ^N alakú kifejezésre vezet, amely összhangban van az entrópia additivitásával. Valóban, a Stirling-formula első alakjából következik, hogy $\frac{V^N}{N!} = \frac{e^N V^N}{N^N} = (e \cdot v)^N$, és ez csak a hatványkitevőben tartalmazza N -t.

Több különböző fajta részecskéből álló rendszer esetében a Gibbs-faktoriális alakja értelemszerűen módosul. Így ha a gáz a és b típusú molekulákból áll, amelyek kísérletileg megkülönböztethetők egymástól, akkor a mikroállapotok száma Γ -ról Γ' -re változik:

$$\Gamma' = \frac{\Delta\Omega}{N_a! N_b! \cdot \sigma^{3N}} \quad (N = N_a + N_b),$$

hiszen csak az egymástól megkülönböztethetetlen részecskék felcserélése nem vezet új mikroállapotra.

Eddigi képleteink már elegendők ahhoz, hogy a keveredési entrópiát kiszámíthassuk és egyben jobban megérthessük az eredetét. Ha Γ -ban és Γ' -ben $\Delta\Omega$ és N ugyanaz, akkor a belső energia, a térfogat és a részecskeszám mindkét esetben ugyanaz, és az $S = K \cdot \ln \Gamma$ entrópia csupán azért különbözik $S' = K \cdot \ln \Gamma'$ -től, mert az első esetben a gáz egykomponensű, a másodikban pedig két komponens elegye. Ennek következtében az $S = K \ln \Gamma$ és az $S' = K \ln \Gamma'$ fogalmilag azonos a 4.20 fejezetben használt S és S' entrópiával, ezért jelölhettük őket ugyanúgy. Teljesülnie kell tehát a

$$\Delta S_{kev} \equiv S' - S = K \ln N! - K \ln(N_a! \cdot N_b!)$$

relációnak.

Azonos-e ez a képlet (53)-al? A Stirling-formula alapján a következő alakban írható:

$$\Delta S_{kev} = K \cdot [N \ln N - N_a \ln N_a - N_b \ln N_b] = K \cdot \left[N_a \ln \frac{N}{N_a} + N_b \ln \frac{N}{N_b} \right].$$

Ahogy vártuk, a K faktortól eltekintve ez a kifejezés valóban megegyezik a 4.20 fejezetben a keveredési entrópiára felírt (53) képlettel. Használjuk fel ezt a "majdnem egyezést" a mindeddig szabadon hagyott K megválasztására: legyen $K = 1$, vagy — ami ugyanaz, — a Boltzmann-formulából hagyjuk el a K -t. A Boltzmann-formula ennek következtében az

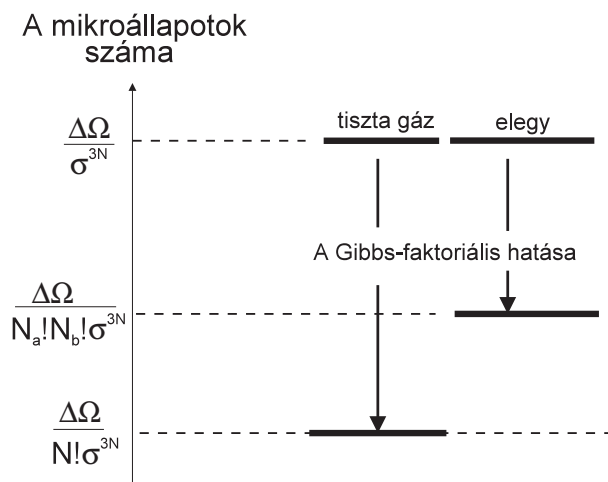
$$S = \ln \Gamma \tag{106}$$

(végleges) alakot ölti, $(\ln \Gamma' - \ln \Gamma)$ pedig faktorokig bezárólag egyenlő lesz a keveredési entrópiával.

Az információ-mennyiség egységét célszerű újradefiniálni úgy, hogy a lehető legjobban simuljon az entrópiához. Ennek érdekében az egyszerű alternatívához tartozó információmennyiséget a továbbiakban nem 1-el, hanem $\ln 2$ -vel vesszük egyenlőnek. Ehhez csupán annyi szükséges, hogy a Shannon-képletben a kettes alapú logaritmust

természetes logaritmussal helyettesítsük: $I = - \sum_{i=2}^n p_i \ln p_i$. Ilyen választás mellett az entrópia *egyenlő* (nem pedig arányos) a maximális információhiánnyal: $S = I_{max}$.

A keveredési entrópia oka az, hogy — azonos U, V, N mellett — az elegynek több mikroállapota van, mint a homogén (egykomponensű) gáznak; de ez csak azért van így, mert a megkülönböztethetetlen részecskék felcserélése nem ad új mikroállapotot. Ha új állapotot adna, a Gibbs-faktoriállal nem kellene osztanunk, és tiszta gáz és az elegy entrópiája megegyezne egymással (de ez az entrópia nem lenne additív). A keveredési entrópia annak következtében jön létre, hogy tiszta gáznál nagyobb Gibbs-faktoriállal kell osztanunk, mint elegynél (21.ábra).



21. ábra

4.40. Az ideális gáz entrópiája a Boltzmann-formula alapján

A (104) mutatja, hogy $\Delta\Omega$ kiszámítása érdekében foglalkoznunk kell az n -dimenziós, R sugarú gömb térfogatával. Dimenzió-okokból ez bizonyosan $V_n = c_n R^n$ alakú. Megmutatható, hogy

$$c_n = \begin{cases} \frac{(2\pi)^{n/2}}{n(n-2)\dots 4\cdot 2} = \frac{\pi^{n/2}}{\left(\frac{n}{2}\right)!} & n \text{ páros} \\ \frac{2^{(n+1)/2} \cdot \pi^{(n-1)/2}}{n(n-2)\dots 3\cdot 1} & n \text{ páratlan.} \end{cases}$$

Csak az az eset érdekel bennünket, amikor n nagyon nagy ("Avogadro számnyi"). Ekkor elűnik a különbség páros és páratlan dimenzió között, és a Stirling-formula alapján

$$c_n = \frac{\pi^{n/2}}{\left(\frac{n}{2e}\right)^{n/2}} = \frac{(2e\pi)^{n/2}}{n^{n/2}}.$$

Ezért $n \rightarrow \infty$ -nél az n -dimenziós gömb térfogata

$$V_n = \left[2\pi e \cdot \frac{R^2}{n} \right]^{n/2}.$$

A (104)-ben egy gömbhéj térfogata szerepel, vizsgáljuk meg ezért a gömbhéj térfogatának

$$\delta V_n = c_n \cdot [R^n - (R - \delta R)^n]$$

képletét nagy n -nél. Nyilván

$$\delta V_n = V_n \cdot \left[1 - \left(\frac{R - \delta R}{R} \right)^n \right].$$

Mivel $\frac{R - \delta R}{R} < 1$, n növekedésével $\delta V_n \rightarrow V_n$: akármilyen kicsi legyen is δR , ha n elég nagy, a δR vastagságú felületi réteg térfogata lényegében kimeríti a gömb egész térfogatát.

Az n -dimenziós gömbnek ez a furcsa tulajdonsága az oka annak, hogy az önkényesen választott δU kiesik az entrópia képletéből — a mikroállapotok száma a részecskék rendkívülien nagy száma (a fázistér rendkívül magas dimenziója) miatt egyszerűen nem érzékeny arra, hogy a (103)-ben definiált gömb felületi tartományát konkrétan milyen δU vastagságúra választjuk. A (104) szögletes zárójelében a magas dimenziószám miatt a második tagot egyszerűen el lehet hagyni. A V^N -t szorzó tényező ezért a $P^2 = 2mU$ egyenlőség felhasználásával a

$$c_{3N} P^{3N} = \left[2\pi e \cdot \frac{P^2}{3N} \right]^{3N/2} = \left[2\pi e \cdot \frac{2m}{3} u \right]^{3N/2}$$

kifejezésre redukálódik, ami az additivitáshoz szükséges (N -től független valami) ^{N} alakú.

* * *

Összegyűjtve eddigi eredményeinket a mikroállapotok számára a következő képletet kapjuk:

$$\begin{aligned} \Gamma &= \frac{\Delta\Omega}{N! \sigma^{3N}} = \frac{\left[2\pi e \cdot \frac{2m}{3} u \right]^{3N/2} \cdot (ev)^N}{\sigma^{3N}} = \\ &= \left[\frac{(2\pi/3)^{3/2} \cdot e^{5/2} \cdot (2m)^{3/2}}{\sigma^3} \cdot u^{3/2} \cdot v \right]^N = [e^\kappa \cdot u^{3/2} \cdot v]^N, \end{aligned} \quad (107)$$

ahonnan

$$S = N \left[\kappa + \ln(u^{3/2} v) \right], \quad (108)$$

$$\kappa = \ln \frac{(2\pi/3)^{3/2} \cdot e^{5/2} \cdot (2m)^{3/2}}{\sigma^3} = \frac{5}{2} - \ln \left[\left(\frac{3}{4\pi m} \right)^{3/2} \sigma^3 \right] \equiv \frac{5}{2} - \ln \alpha.$$

Ezzel megkaptuk az entrópiára ugyanazt a képletet, amelyet korábban az empirikusan ismert állapotegyenletekből vezetünk le. A levezetés a κ -t is megadta, ebből leolvashatjuk annak az α paraméternek az értékét is, amelyet a 4.17 fejezetben a kémiai potenciállal kapcsolatban vezetünk be:

$$\alpha = \left(\frac{3}{4\pi m} \right)^{3/2} \cdot \sigma^3 = \left(\frac{3\pi\hbar^2}{m} \right)^{3/2}. \quad (109)$$

Mint már jeleztük (és a következő fejezetben be is bizonyítjuk) a σ a h Planck-állandóval egyenlő és annak következtében kerül be az entrópia (és a kémiai potenciál) képletébe, hogy a kvantummechanika szerint az állapotok nem matematikai értelemben vett pontok a fázistérben, hanem kiterjedt cellák, amelyek mérete a kvantumelmélet alapján határozható meg.

4.41. A fáziscellák fázistérfogata

Tekintsünk egy V térfogatba bezárt tömegpontot, és a σ -t ismertnek tételezve fel számítsuk ki, hány fáziscella van a részecske fázisterének abban a tartományában, amelyben az energiája kisebb, mint egy megadott ϵ . Jelöljük az ilyen fáziscellák számát $n_c(\epsilon)$ -al.

A 6 dimenziós ($N = 1$) fázistér azon pontjai, amelyek ϵ -nál kisebb energiájú mozgásállapotokhoz tartoznak, egy $\frac{4\pi p^3}{3} \cdot V = \frac{4\pi}{3}(2m\epsilon)^{3/2} \cdot V$ fázistérfogatú tartományt töltenek ki (az ϵ -hoz $p = \sqrt{2m\epsilon}$ impulzus tartozik). Ha ezt elosztjuk σ^3 -el, a mikroállapotok tényleges számát, $n_c(\epsilon)$ -t kapjuk eredményül:

$$n_c(\epsilon) = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{(2m\epsilon)^{3/2}}{\sigma^3} \cdot V. \quad (110)$$

Tekintsük most ugyanezt a feladatot a kvantummechanika szempontjából. A kvantummechanika szerint a V térfogatba zárt tömegpont energiája kvantált. Jelöljük az ϵ -nál kisebb energiájú kvantumállapotok számát $n_q(\epsilon)$ -al. A Kvantummechanika-jegyzet 2. és 68. feladatában láttuk, hogy a dobozba zárt tömegpont energianívóit az

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots)$$

képlet határozza meg (az a, b, c számok a doboz x, y, z irányú élhosszúságai).

A keresett $n(\epsilon)$ nyilván azon pozitív egész számhármassok számával egyezik meg, amelyekhez ϵ -nál kisebb energia tartozik, vagyis amelyek kielégítik az

$$\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \leq \frac{2m}{\pi^2 \hbar^2} \epsilon \quad (n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots) \quad (111)$$

feltételt.

Az

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = \frac{2m}{\pi^2 \hbar^2} \epsilon \quad (112)$$

egyenlet ellipszoidot határoz meg, amelynek féltengelyei

$$A = a \cdot \sqrt{\frac{2m}{\pi^2 \hbar^2} \cdot \epsilon} \quad B = b \cdot \sqrt{\frac{2m}{\pi^2 \hbar^2} \cdot \epsilon} \quad C = c \cdot \sqrt{\frac{2m}{\pi^2 \hbar^2} \cdot \epsilon}.$$

Ezek dimenziótlan mennyiségek. A (111)-t kielégítő $x = n_x$, $y = n_y$, $z = n_z$ pontok a derékszögű koordináta-rendszer azon rácspontjai, amelyek az ellipszoidon belül (vagy az ellipszoid felületén) fekszenek, és a pozitív térnyolcadban helyezkednek el. Az ilyen rácspontok száma megegyezik az $1 \times 1 \times 1$ -es elemi kockák számával ugyanebben a tartományban, azaz az ellipszoid térfogatának egyenlőségével és ez egyben a keresett $n_q(\epsilon)$ is:

$$n_q(\epsilon) = \frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi \cdot ABC}{3} = \frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot \left(\frac{2m\epsilon}{\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} \cdot abc = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{(2m\epsilon)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \cdot V.$$

Ez a képlet majdnem pontosan megegyezik az $n_c(\epsilon)$ (110) képletével. Az egyedüli különbség az, hogy $2\pi\hbar = h$ áll a σ helyén. Ez az egyezés nem lehet véletlen: arra utal, hogy a fáziscellák és az energiaszintek kölcsönösen megfeleltethetők egymásnak, amiből pedig egyenesen következik a

$$\sigma = 2\pi\hbar = h$$

egyenlőség, amint arra már korábban utaltunk. Ez az egyáltalán nem nyilvánvaló egybeesés biztosítja a korrespondencia elv (Kvantummechanika, 3.14 fejezet) teljesülését a klasszikus- és a kvantum-statisztikus fizika határán.

A továbbiakban tehát nem szükséges megkülönböztetnünk $n_c(\epsilon)$ -t $n_q(\epsilon)$ -től, ezért az ϵ -nál kisebb energiájú fáziscellák vagy kvantumállapotok számára az index nélküli $n(\epsilon)$ jelölést fogjuk használni:

$$n(\epsilon) = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{(2m\epsilon)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \cdot V. \quad (113)$$

Megjegyzés: Az $n_q(\epsilon)$ számításánál hallgatólagosan feltettük, hogy az a felületi réteg, amelyben bizonytalan, hogy egy adott (n_x, n_y, n_z) koordinátájú pont az ellipszoidon belülre vagy kívülre esik, elhanyagolható térfogatú az egész ellipszoidhoz képest. Ez nyilván annál inkább igaz, minél több $1 \times 1 \times 1$ -es elemi kocka fér el a (112) ellipszoid belsejében, azaz minél jobban teljesül az $n(\epsilon) \gg 1$ egyenlőség. Az $n(\epsilon)$ becslését végezzük — mondjuk, — szobahőmérsékletnek megfelelő energiánál ($\epsilon \sim 10^{-21} J$), m pedig legyen a hidrogénatom tömege ($m \sim 10^{-27} kg$). Ekkor $n(\epsilon) \sim 10^{30} \cdot V$, ahol V -t m^3 -ben kell kifejezni. Mint látjuk, az $n(\epsilon) \gg 1$ reláció még $1 \mu m^3$ nagyságú térfogatban is nagyon jól teljesül.

29.Feladat: Határozzuk meg egy V térfogatú dobozba zárt részecske olyan energia-sajátállapotainak számát, amelyeknek energiája az $(\epsilon, \epsilon + d\epsilon)$ intervallumba esik.

Megoldás: A (113) differenciálása alapján

$$dn(\epsilon) = \frac{(2m)^{3/2} \cdot V}{4\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\epsilon} \cdot d\epsilon. \clubsuit \quad (114)$$

4.42. Termodinamikai-mechanikai parallelizmus

Az entrópia értelmezése az információ fogalmán keresztül sikeresnek mondható, mivel természetes módon elvezetett az ideális gáz fundamentális függvényéhez. Ez az értelmezés abból *indult ki*, hogy az entrópia spontán változása — az információhiányhoz hasonlóan, — csak a növekedés lehet. Feltehető azonban a kérdés, igaz-e, hogy a Boltzmann-formula által meghatározott entrópia az ismert fizikai törvények alapján zárt rendszerek esetében sohasem csökken.

A kérdésre a (kvantum)mechanikától várjuk a választ. Láttuk ugyanis (4.33 fejezet), hogy ha az összes szabadsági fokot figyelembe vesszük, a gáz mechanikai rendszerré válik. Ezért elvárható, hogy a termodinamikai (statisztikus) törvények *ne mondjanak ellent* a mechanika törvényeinek, sőt, legyenek ez utóbbiak következményei. Ezt az elvárást nevezzük termodinamikai-mechanikai parallelizmusnak.

Az 1.Főtétel jól mutatja, hogyan működik ez a parallelizmus. A termodinamikában hőátadásról beszélünk, de állításainkat ki tudnánk fejezni a molekulák mechanikai energiáján keresztül is. Ezért hasonlítható össze a hőátadás nagysága a rendszer által végzett mechanikai munkával.

A 2.Főtétel esetében a parallelizmus igazolása lényegesen nehezebb, és nem tekinthető teljesen elintézettnek. Mindenekelőtt fogalmazzuk meg a feladatot a lehető legegyszerűbb esetre: a rendszer legyen V térfogatba zárt izolált ideális gáz, a molekulák legyenek kis, klasszikusan mozgó golyócskák, amelyek kizárólag rugalmas ütközéssel hatnak kölcsön egymással (golyómodell).

Adjuk meg $t = 0$ -ban a rendszer pontos kezdőállapotát (az összes golyó helyét és sebességét), amely egy pont a rendszer $6N$ dimenziós fázissterében. A kezdőfeltételek tetszőlegesen választhatók. A szabad tágulásnak például az felel meg, hogy a kezdőkoordináták mind az edény egy részéhez — mondjuk az egyik feléhez — tartoznak.

$t > 0$ -ban a rendszer állapotát jellemző fázispont a fázistér megengedett tartományában (ld. a 4.37 fejezetet) meghatározott fázistrajektóriát ír le. Ezt a pályát a kezdőállapot és a rugalmas ütközés (a mechanika) törvényei egyértelműen meghatározzák. Azt várjuk azonban, hogy bizonyos idő eltelte után beáll a termodinamikai egyensúly, amelyben a fázispont találati valószínűsége a megengedett tartomány összes fáziscellájában ugyanakkora (mikrokanonikus eloszlás). De ez csak abban az esetben következik be, ha a fázistrajektória tetszőleges kezdőállapot¹⁹ esetén egyenle-

¹⁹Valójában ez túl erős követelmény. Ha pl. az összes molekula kezdősebessége pontosan merőleges az edény alaplapjára, és a molekulák alaplapra vetett árnyékai sehohsem fedik át egymást, akkor ez a helyzet minden későbbi időpillanatban fennmarad. De ha ezeket a feltételeket tetszőlegesen kis

tes sűrűséggel tölti ki a fázistér megengedett tartományát, és a fázispont a megengedett tartomány egyenlő fázistérfogatú részeiben azonos időt tölt (*ergod hipotézis*).

A kérdés most már nagyon egyszerűen föltehető: érvényes-e az ergod-hipotézis? Ha érvényes, akkor — legalább is a tárgyalt modellben, — az entrópia növekedés törvénye a mechanika következménye. Adott U , V (és N) mellett ugyanis nincs olyan részleges egyensúlyi állapot, amelyhez több fáziscella tartozna, mint amennyit a fázistér egész megengedett tartománya tartalmaz.

Amilyen egyszerű a kérdés, olyan nehéz a válasz. A matematikának külön ága — az u.n. ergodelmélet — foglalkozik vele már évtizedek óta. Sinai nevéhez fűződik a 60-as évek fontos eredménye, amely szerint a golyómodell *csaknem minden kezdőfeltételre* ergodik.

A fizikust nem nagyon zavarja, hogy a kezdőfeltételek közül ki van zárva egy megszámlálhatóan végtelen számú elemből álló halmaz (ezt jelenti a "csaknem minden" kitétel). A reális esetekben a kezdőfeltételek úgysem abszolút pontosak, és ha a tétel majdnem minden kezdőfeltételre igaz, akkor végtelen sok olyan pontra igaz, amelyet a véges pontosságú kezdőfeltétel tartalmaz. Az is lehet, hogy a 2.Főtétel tapasztalati érvényességében lényeges, hogy teljesen zárt rendszer valójában nem létezik. Ha ez a helyzet, akkor a matematikai modellekbe bele kellene venni valamilyen véletlenszerű kis külső behatást. Ezt — valószínűleg — azért nem teszik szívesen, mert magában hordja a hibás kör veszélyét: a külső hatás véletlenszerűsége egyenértékű feltevésnek bizonyulhat az entrópia-elvvel, amelyet igazolni akarunk.

* * *

A termodinamikai-mechanikai parallelizmus nevezetes problémája a *reverzibilitási paradoxon*.

A mechanika és a kvantummechanika invariáns az időtükrözéssel szemben (Kvantummechanika jegyzet 3.41 fejezet). Ennek az a következménye, hogy ezekben az elméletekben az izolált rendszerek állapotait nem jellemezheti olyan fizikai mennyiség, amely a mozgás során csak növekedhet. Ha lenne ilyen, akkor egy véges ideig tartó mozgás végállapotának és kezdőállapotának felcserélésével nem kaphatnánk újra lehetséges mozgást, márpedig az időtükrözési invariancia lényegében ezt engedi meg. Hogyan lehetséges az, hogy a termodinamikában, amelynek törvényei a mechanikán alapulnak, mégis van ilyen "egyirányban változó" fontos mennyiség? Ezt a problémát nevezik reverzibilitási paradoxonnak.

Ha az ergodicitás általános bizonyítást nyerne, a reverzibilitás problémája is megoldódna. Jelöljük a $t = 0$ -beli kezdőállapotot A -val. Elegendően hosszú idő múlva, amikor a rendszer már egyensúlyban van, (hipotetikus) részletes megfigyelést végzünk a rendszeren, és azt találjuk, hogy mikroállapota B . Addigra azonban a fázispont már sűrűn bejárta a fázistér megengedett tartományát (ezt jelenti az, hogy kialakult az egyensúly), és más megfigyelési időpontokat választva a többi mikroállapotot ugyanilyen valószínűséggel találhattuk volna.

mértékben megsértjük, a mozgás ergodikussá válhat.

Indítsuk most a $t = 0$ -ban a rendszert B időtükrözöttjéből (az időtükrözött állapot fázispontjának koordinátáit úgy kapjuk, hogy az eredeti fázispont impulzuskoordinátáinak előjelét megváltoztatjuk). Ha ugyanannyi idő elteltével meghatározzuk, melyik mikroállapotban van éppen a rendszer, a mechanika időtükrözési invarianciája miatt A időtükrözött állapotát találjuk. De erre az időre a fázispont újra sűrűn bejárta a fázistér megengedett tartományát, tehát ugyanaz az egyensúlyi állapot alakult ki, mint előbb.

Ha pl. az A állapot olyan, hogy a molekulák mind az edény egyik felében vannak, a fázispont hamar olyan tartományába kerül a fázistérnek, amely egyenletesebb térbeli eloszlású állapotokat tartalmaz. Azoknak a részleges egyensúlyi állapotoknak a fázistérfogata ugyanis, amelyek egyre kevésbé homogén térbeli eloszlásnak felelnek meg, rohamosan csökken. Márpedig ha az ergodicitás teljesül, teljesül a mikrokanonikus eloszlás is, amelyben az ilyen részleges egyensúlyi állapotok valószínűsége nagyon kicsi. De nagyon ritka fluktuációként még a rendkívül inhomogén eloszlások is megvalósulhatnak. Ezért nem jelent problémát, hogy a B időtükrözöttjéből indítva a rendszert (ami nagy valószínűséggel homogén térbeli eloszlásnak felel meg), a fázispontnak át kell haladni A időtükrözöttjén (amelyben a molekulák az edény egyik felében vannak). Amíg ugyanis újra egy ilyen helyzet áll elő, csillagászati idő telik el.

Mindez persze csak akkor érvényes, ha a mozgás ergodikus. De ha a klasszikus mechanikában ezt be is lehetne látni, még mindig kérdés, igaz marad-e a kvantumelméletben.

4.43. A kanonikus eloszlás

Láttuk, hogy az U , V , N paraméterekkel jellemzett zárt rendszer mikroállapotai meghatározott tartományt foglalnak el a fázistérben, ezért a mikroállapotok Γ száma arányos ennek a tartománynak a fázistérfogatával. A maximális információ-hiány elve alapján minden ide tartozó mikroállapot valószínűsége ugyanakkora, vagyis $1/\Gamma$ -val egyenlő (mikrokanonikus eloszlás). Ebből már következik az entrópiára a Boltzmann-formula.

Termosztátba helyezett rendszernél ez a gondolatmenet nem megy. A rendszer ugyanis energiát tud cserélni a termosztáttal, és közben bármilyen nagy energiára szert tehet. Ennek következtében az egész fázistér megengedett, fázistérfogata végtelen, és ha a mikroállapotokat egyenlő valószínűségűnek akarnánk tekinteni, nulla valószínűséget kapnánk.

Nem is lenne azonban logikus az a gondolat, hogy T hőmérsékletű termosztátba helyezett rendszer minden mikroállapota egyenlő valószínűségű. Nyilvánvaló, hogy a termosztát hőmérséklete valamilyen módon kitünteti a T -hez közeli energiájú állapotokat, és ezt a mikroállapotok valószínűségi eloszlásában valahogy figyelembe kell venni.

Ezt a következő módon tehetjük meg: amikor a maximális információ hiány elvének megfelelően megkeressük azokat a valószínűségeket, amelyek I -t maxima-

lizálják, a

$$\sum_i p_i - 1 = 0$$

normálási feltétel mellett még azt is előírjuk, hogy a gáz *átlagenergiája* legyen egy meghatározott U -val egyenlő:

$$\sum_i E_i p_i - U = 0,$$

ahol E_i az i -k mikroállapot energiája (a képletek egyszerűsítése érdekében diszkrét energiaspektrumot képzelünk el és majd utóbb térünk át a folytonos energiákra).

A mikrokanonikus és a kanonikus eloszlásban tehát közös, hogy az entrópiát abból a feltevésekből kiindulva határozzuk meg, hogy az U -n, a V -n és az N -n kívül semmilyen más információnk sincs a rendszerről (információ-hiányunk maximális). A két eloszlás között a különbség az U értelmezésében van. A mikrokanonikus eloszlásban $U = \mathcal{U}$, a kanonikusban $U = \langle \mathcal{U} \rangle$.

Mivel az entrópia nem más, mint a maximális információhiány ($S = I_{max}$), ezért a feladat az, hogy a fenti két kényszerfeltétel mellett megkeressük azokat a p_i -ket, amelyek az $I = -\sum_i p_i \ln p_i$ információ-mennyiséget maximalizálják.

A feltételes szélsőérték számítás szabályai szerint (ld. a Függelék) a

$$\Phi = -\sum_i p_i \ln p_i - \lambda_1 \left(\sum_i p_i - 1 \right) - \lambda_2 \left(\sum_i E_i p_i - U \right)$$

feltétel nélküli szélsőérték problémáját kell megoldani:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial p_i} = -\ln p_i - 1 - \lambda_1 - \lambda_2 E_i = 0,$$

ahonnan

$$p_i = \frac{e^{\lambda_2 E_i}}{Z} \quad Z = e^{(\lambda_1 + 1)}.$$

A λ_1 -t helyettesítő Z -t az első kényszerfeltételből lehet meghatározni:

$$Z = \sum_i e^{-\lambda_2 E_i}.$$

A λ_2 termodinamikai jelentése a Függelék (8) képlete alapján állapítható meg. Mivel a feltételes maximumban I értéke az entrópiával egyezik meg, ezért

$$\lambda_2 = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}.$$

A keresett valószínűségi eloszlás végleges alakja tehát a következő:

$$p_i = \frac{1}{Z} e^{-E_i/T}, \quad (115)$$

amelyben

$$Z = \sum_i e^{-E_i/T}. \quad (116)$$

Ezt a valószínűségi eloszlást nevezzük *kanonikus-*, vagy *Gibbs-eloszlásnak*. A Z neve: *statisztikus összeg*.

A mikroállapotok valószínűségeinek ismeretében felírhatjuk a T -hőmérsékletű termostátba helyezett rendszer entrópiáját. Az $S = -\sum_i p_i \ln p_i$ képletben a logaritmus alatti valószínűséget helyettesítsük a (115) alapján:

$$S = -\sum_i p_i \left(-\frac{E_i}{T} - \ln Z \right) = \frac{1}{T} \sum_i p_i E_i + \ln Z \cdot \sum_i p_i.$$

A kényszerek kihasználásával innen azt találjuk, hogy

$$S = \frac{U}{T} + \ln Z.$$

Ez a képlet sugallja, hogy célszerű áttérni a szabadenergiára:

$$F = U - TS = -T \ln Z = -T \ln \sum_i e^{-E_i/T}. \quad (117)$$

Az E_i energiák (a termodinamikai szempontból fontos mennyiségek közül) a térfogattól és a részecskeszámától függenek, ezért (117)-ből a szabadenergiát a T, V, N természetes változók függvényében kapjuk meg. Deriválással származtathatjuk az állapotegyenleteket és velük a rendszer egész termodinamikáját. A (117) képlet tehát (az egyik) híd, amely lehetővé teszi, hogy a rendszer mikroszkópikus sajátosságai alapján kiszámíthassuk a termodinamikai jellemzőket. A mikroszkópikus és a termodinamikai (makroszkópikus) tulajdonságok között a statisztikus összeg kiszámításával lehet megtalálni a kapcsolatot.

A klasszikus mechanikában az energia lehetséges értékei folytonosak, ezért a statisztikus összeg ilyenkor valójában integrálást tartalmaz (a következő fejezetben erre látunk példát). A kvantumelmélet szerint azonban az energiaspektrum lehet diszkrét, ilyenkor a statisztikus összeg valóban összeg.

4.44. A Maxwell-Boltzmann eloszlás

Ebben a fejezetben az egyatomos ideális gázt vizsgáljuk a kanonikus eloszlás segítségével. Számozzuk meg gondolatban a molekulákat. Az ideális gáznak mint egésznek a kvantumállapotait jellemző i index nem más, mint az egyes molekulák kvantumállapotait meghatározó indexek összesége: $i \equiv j_1, j_2, \dots, j_N$. Ez a jelölés azt fejezi ki, hogy a gáz i indexű állapota az, amelyben az 1.számú molekula az ϵ_{j_1} , a 2.számú az ϵ_{j_2} s í.t. energiájú kvantumállapotban van. Ez utóbbi kvantumállapotok a V térfogatú dobozba zárt részecske egy-egy lehetséges energia-sajátállapota, amelyekről a 4.37 fejezetben

volt szó. A Kvantummechanika-jegyzet 2. és 68. feladata szerint a j_1, j_2 stb. indexek mindegyike valójában három pozitív egész számot helyettesít: pl. $j_1 \equiv n_{1x}, n_{1y}, n_{1z}$.

A molekulák függetlensége miatt $E_i = \epsilon_{j_1} + \dots + \epsilon_{j_N}$, ezért a (116)-beli összeg minden tagja szorzattá alakul:

$$e^{-E_i/T} = e^{-\epsilon_{j_1}/T} \cdot e^{-\epsilon_{j_2}/T} \dots e^{-\epsilon_{j_N}/T},$$

és az összegzést az egymástól független j_1, j_2, \dots, j_N szerint kell elvégezni:

$$\sum_i e^{-E_i/T} = \sum_{j_1} e^{-\epsilon_{j_1}/T} \cdot \sum_{j_2} e^{-\epsilon_{j_2}/T} \dots \sum_{j_N} e^{-\epsilon_{j_N}/T}.$$

A jobboldalon az egyes összegek csak az összegző index *jelölésében* különböznek egymástól, ezért valójában mindegyik pontosan ugyanaz az összeg:

$$\sum_i e^{-E_i/T} = \left(\sum_j e^{-\epsilon_j/T} \right)^N = Z_1^N, \quad Z_1 = \sum_j e^{-\epsilon_j/T}.$$

Ez a képlet azonban nem veszi figyelembe Gibbs hipotézisét (4.39 fejezet), mert a jobboldalon külön tagot adnak azok az esetek, amikor ugyanazokat az $\epsilon_1, \dots, \epsilon_N$ energiákat másképpen osztjuk ki a részecskék között, vagy — ami ugyanaz, — a részecskéket cseréljük fel egymás között. A hibát úgy lehet kiküszöbölni, hogy a jobboldalt elosztjuk az $N!$ Gibbs-faktoriállal. Így végeredményben

$$Z = \frac{1}{N!} \cdot (Z_1)^N = \left(e \frac{Z_1}{N} \right)^N.$$

A Z második alakját a Stirling-formula alapján írhattuk fel.

Mint látjuk, az ideális gáz statisztikus összegének kiszámítása a Z_1 kiszámítására redukálódik. A Z_1 annak a V térfogatú "ideális gáznak" a statisztikus összege, amely egyetlen molekulát tartalmaz. Mivel V makroszkópikus méretű, a kvantumállapotok olyan sűrűn helyezkednek el, hogy az energiaspektrum folytonosnak tekinthető. Ennek következtében a sajátenergiák szerinti összeg integrálként fogható fel, feltéve, hogy az integráljel alatt egy $g(\epsilon)$ tényező segítségével figyelembe vesszük, hogy a Z_1 összegben $g(\epsilon)d\epsilon$ olyan tag van, amelyben ϵ_j az $(\epsilon, \epsilon + d\epsilon)$ intervallumba esik:

$$Z_1 = \sum_j e^{-\epsilon_j/T} = \int_0^\infty e^{-\epsilon/T} g(\epsilon) d\epsilon.$$

A $g(\epsilon)$ függvény neve: *statisztikus súly*. A $g(\epsilon)d\epsilon$ szorzat nem más, mint az $(\epsilon, \epsilon + d\epsilon)$ intervallumba eső energianívók száma és ez a szám azonos a 29.feladatban kiszámított $dn(\epsilon)$ -al, amelyet (114) ad meg. Ennek alapján

$$Z_1 = \frac{(2m)^{3/2} \cdot V}{4\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty d\epsilon \cdot \sqrt{\epsilon} \cdot e^{-\epsilon/T} = \frac{(2m)^{3/2} \cdot V}{4\pi^2 \hbar^3} T^{3/2} \int_0^\infty dt \cdot t^{1/2} e^{-t}.$$

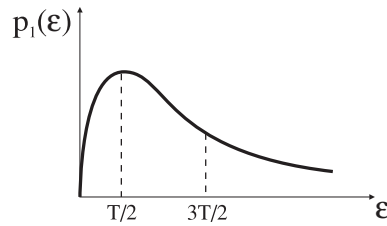
A határozott integrál értéke $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$, ezért

$$Z_1 = V \cdot \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2},$$

ahonnan

$$Z = \left(e \frac{Z_1}{N} \right)^N = \left(konst \cdot \frac{VT^{3/2}}{N} \right)^N.$$

Az $F = -T \ln Z$ képlet segítségével innen könnyen megkaphatjuk az ideális gáz már korábban más módon levezetett szabadenergiáját (20.feladat). Az ideális gáz most ismertetett példája világosan illusztrálja a standard eljárást, amely a molekuláris modellből kiindulva a kanonikus összegen keresztül vezet a szabadenergiához és rajta keresztül az állapotegyenletekhez.

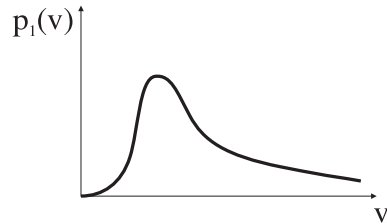


22. ábra

Számítsuk most ki a kanonikus eloszlás alapján annak $p_1(\epsilon)d\epsilon$ valószínűségét, hogy az ideális gáz valamely molekulájának energiája az $(\epsilon, \epsilon + d\epsilon)$ intervallumba essen. Nyilván

$$p_1(\epsilon) = \frac{1}{Z_1} e^{-\epsilon/T} g(\epsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi T^3}} \sqrt{\epsilon} \cdot e^{-\epsilon/T}. \quad (118)$$

A (118) eloszlást a 22.ábrán rajzoltuk fel. Maximuma $T/2$ -nél, átlaga $3T/2$ -nél van.



23. ábra

30.Feladat: Határozzuk meg a molekulák átlagos energiáját T hőmérsékleten

Megoldás: Az átlagérték definíciója alapján

$$\bar{\epsilon} = \int_0^{\infty} d\epsilon \cdot \epsilon \cdot p_1(\epsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi T^3}} \int_0^{\infty} d\epsilon \cdot \epsilon^{3/2} \cdot e^{-\epsilon/T} = \frac{2T}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dt \cdot t^{3/2} \cdot e^{-t}.$$

A határozott integrál értéke $\frac{3\sqrt{\pi}}{4}$, ezért $\bar{\epsilon} = \frac{3}{2}T$, ami nem más, mint az egyatomos ideális gáz $\frac{U}{N} = \frac{3}{2}T$ jól ismert állapotegyenlete.♣

31.Feladat: Határozzuk meg a molekulák $p_1(v)$ sebességeloszlását.

Megoldás: A $p_1(v)$ -t a $p_1(v)dv = p_1(\epsilon)d\epsilon$ egyenlőségből határozhatjuk meg $\epsilon = \frac{mv^2}{2}$ és $d\epsilon = mv \cdot dv$ helyettesítéssel:

$$p_1(v) = \sqrt{\frac{2m^3}{\pi T^3}} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2T}} \cdot v^2. \clubsuit$$

32.Feladat: Mi a valószínűsége annak, hogy egy molekula sebessége adott $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ közelébe essen?

Megoldás:

$$p_1(v_x, v_y, v_z) \cdot dv_x dv_y dv_z = \frac{1}{Z_1} e^{-\frac{m}{2T}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} \cdot g(v_x, v_y, v_z) \cdot dv_x dv_y dv_z,$$

amelyben $g(v_x, v_y, v_z)$ a \vec{v} sebességű mikroállapotok statisztikus súlya, a $g(v_x, v_y, v_z) \cdot dv_x dv_y dv_z$ szorzat pedig a

$$(v_x - \frac{1}{2}dv_x, v_x + \frac{1}{2}dv_x) \quad (v_y - \frac{1}{2}dv_y, v_y + \frac{1}{2}dv_y) \quad (v_z - \frac{1}{2}dv_z, v_z + \frac{1}{2}dv_z)$$

sebességtartományba eső mikroállapotok száma. Mivel $\vec{p} = m\vec{v}$, ezért

$$\frac{V \cdot dp_x dp_y dp_z}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{V \cdot m^3}{(2\pi\hbar)^3} \cdot dv_x dv_y dv_z \equiv g(v_x, v_y, v_z) \cdot dv_x dv_y dv_z,$$

ahonnan leolvasható a $g(v_x, v_y, v_z)$ függvény. A keresett valószínűségi eloszlás tehát a következő:

$$p_1(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2T}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}.$$

Megmutatható, hogy ez a sebességeloszlás általánosan érvényes, nem korlátozódik ideális gázokra.♣

A (118) eloszlást és a sebességeken keresztül kifejezett változatait nevezzük *Maxwell-Boltzmann eloszlásnak*.

33.Feladat: Hány molekula verődik vissza másodpercenként a fal egységnyi felületéről?

Megoldás: A felület legyen az xy síkkal párhuzamos fedőlap. A \vec{v} sebességű molekulák közül azok ütköznek a következő másodpercben a falnak, amelyek v_z sebességkomponense pozitív, és v_z -nél közelebb vannak a falhoz.

Ha a molekulák sűrűsége $n = N/V$, akkor adott v_z sebességkomponensű molekulák sűrűsége $n \cdot p_1(v_z)$, ahol²⁰

$$p_1(v_z) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} p_1(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y = \sqrt{\frac{m}{2\pi T}} v_z e^{-\frac{m}{2T} v_z^2}$$

annak valószínűségi sűrűsége, hogy egy molekula sebességének z -komponense éppen v_z -vel egyenlő. Ha $v_z > 0$, akkor az ilyen molekulák

$$\nu(v_z) = n \cdot p_1(v_z) \cdot v_z = \frac{N}{V} \sqrt{\frac{m}{2\pi T}} v_z e^{-\frac{m}{2T} v_z^2}$$

ütközést idéznek elő a fedőlap egységnyi felületén. Az egységnyi felületen másodpercenként bekövetkező ütközések teljes számát (ν -t) úgy kapjuk meg, hogy ezt a kifejezést integráljuk minden pozitív v_z -re. Az integrálás könnyen elvégezhető, mert az integrandus teljes derivált:

$$\nu = \int_0^{\infty} \nu(v_z) dv_z = \frac{N}{V} \sqrt{\frac{T}{2\pi m}} = \frac{P}{\sqrt{2\pi m T}} \clubsuit$$

4.45. A nagy kanonikus eloszlás

Ez az eloszlás egy olyan rendszer mikroállapotainak valószínűségét adja meg, amely T hőmérsékletű hőtartállyal és μ kémiai potenciálú részecsketartállyal van egyensúlyban. A mikrokanonikus és a kanonikus eloszlás rögzített részecskeszámra vonatkozott ($\mathcal{N} = N$). Most azonban csak annyit tehetünk fel, hogy a részecskeszám *átlagértéke* rögzített: $\langle \mathcal{N} \rangle = N$.

Az $I = -\sum_i p_i \ln p_i$ maximumát ezért a három

$$\begin{aligned} \sum_i p_i - 1 &= 0 \\ \sum_i E_i p_i - U &= 0 \\ \sum_i N_i p_i - N &= 0 \end{aligned}$$

²⁰A $p_1(v_x, v_y, v_z)$ 1-re normált, ezért minhárom azonos típusú tényezőjének integrálja 1-el egyenlő.

kényszerfeltétel figyelembevételével kell kiszámítani. A mikroállapotot jellemző i index — az E_i energián kívül — most magában foglalja az N_i részecskeszámot is az adott mikroállapotban. A mikroállapotot tehát nem tekinthetjük egy (kiterjedt) pontnak valamilyen *adott* dimenziójú fázistérben. Az i -be beleértett N_i értéke mondja meg, hány részecskét tartalmazó mikroállapotról van szó, és — ennek megfelelően — milyen $6N_i$ dimenziójú fázistér pontjaként kell a mikroállapotot elképzelnünk.

A mikrokanonikus, a kanonikus és a nagy kanonikus eloszlásban közös, hogy az U -n, a V -n és az N -n kívül semmilyen más információnk sincs a rendszerről (információ hiányunk maximális). Az eloszlások közötti különbség U és N értelmezésében van: a mikrokanonikus eloszlásban $U = \mathcal{U}$, $N = \mathcal{N}$, a kanonikus eloszlásban $U = \langle \mathcal{U} \rangle$, $N = \mathcal{N}$, a nagy kanonikus eloszlásban pedig $U = \langle \mathcal{U} \rangle$, $N = \langle \mathcal{N} \rangle$.

Ezután már mechanikusan alkalmazhatjuk a feltételes szélsőérték számítás technikáját.

$$\Phi = - \sum_i p_i \ln p_i - \lambda_1 \left(\sum_i p_i - 1 \right) - \lambda_2 \left(\sum_i E_i p_i - U \right) - \lambda_3 \left(\sum_i N_i p_i - N \right).$$

A megoldandó egyenletek a kényszerfeltételek, valamint a

$$\frac{\partial \Phi}{\partial p_i} = \ln p_i - 1 - \lambda_1 - \lambda_2 E_i - \lambda_3 N_i = 0$$

egyenlet. Ez utóbbiból

$$p_i = \frac{1}{\mathcal{Z}} \cdot e^{(-\lambda_2 E_i - \lambda_3 N_i)} \quad \mathcal{Z} = e^{(1 + \lambda_1)}.$$

$$\begin{aligned} \lambda_2 &= \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} \\ \lambda_3 &= \frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T} \end{aligned}$$

Mindezek alapján

$$p_i = \frac{1}{\mathcal{Z}} \cdot e^{-(E_i - \mu N_i)/T} \quad (119)$$

A \mathcal{Z} -t a normálási feltételből kapjuk meg:

$$\mathcal{Z} = \sum_i e^{-(E_i - \mu N_i)/T}. \quad (120)$$

A (119)-t *nagy kanonikus eloszlásnak*, a \mathcal{Z} -t pedig *nagy statisztikus összegnek* nevezzük.

A következő lépés az entrópia meghatározása, vagyis a $-\sum_i p_i \ln p_i$ információmennyiség értékének kiszámítása a maximumban. Megint célszerű csak a logaritmus alatti p_i -t

behelyettesíteni:

$$S = - \sum_i p_i \left(-\frac{E_i - \mu N_i}{T} - \ln \mathcal{Z} \right) = \frac{U - \mu N}{T} + \ln \mathcal{Z}.$$

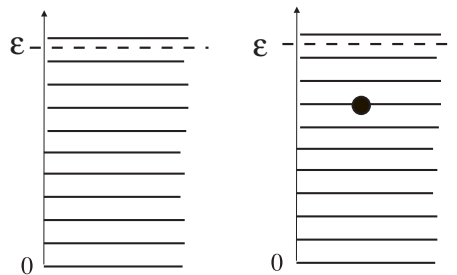
Ez a képlet könnyen átalakítható az Ω -potenciálra vonatkozó összefüggéssé:

$$\Omega = U - TS - \mu N = -T \cdot \ln \mathcal{Z}. \quad (121)$$

Ez a képlet is alkalmas arra, hogy a termodinamikai mennyiségeket kifejezzük a mikrofizikai tulajdonságokon keresztül. Az összekötő láncszem ezúttal a nagy statisztikus összeg. Most rátérünk az ideális gázok pontos kvantummechanikai tárgyalására, amely legegyszerűbben a (121) alapján történhet.

4.46. A Gibbs-faktoriális érvényességének korlátai

A kvantummechanikában láttuk, hogy az energia-sajátállapotokat célszerű nívóséma segítségével ábrázolni (24.ábra). A baloldali ábra a részecske *lehetséges* kvantumállapotainak sematikus ábrázolása (nívóséma). A jobboldali ábra azt mutatja meg, hogy a részecske a lehetséges állapotok közül melyikben van (melyiket "tölti be"). Ezt úgy ábrázoljuk, hogy az illető nívó vonalára pöttyöt rajzolunk.



24. ábra

$N = 1$ -nél a nívóséma minden vonala a "rendszer" egy mikroállapota. Egyetlen részecske energiaszintjeit ábrázoló nívóséma azonban jól használható az egynél több részecskét tartalmazó rendszerek mikroállapotainak szemléltetésére is, noha az ilyen rendszerek mikroállapotai már nem azonosíthatók az egyrészecske-rendszer egy-egy nívójával.

Legyen pl. $N = 2$, és a két molekula legyen különböző típusú. Akkor minden mikroállapotot egy olyan nívóséma jellemez, amelynek valamelyik két nívója "be van töltve" a két molekula által (ld. a 25.ábrát). Ideális gázban a molekulák nem hatnak kölcsön egymással, ezért a két molekulából álló "rendszer" energiája megegyezik a két betöltött nívóhoz tartozó energiasajátérték összegével. Mivel a molekulák különböző

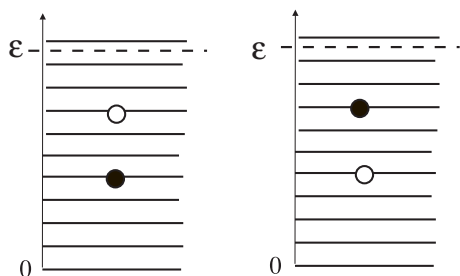
fajtájúak, a baloldali és a jobboldali mikroállapot — amelyek csak a molekulák felcserélésében különböznek egymástól, — két *különböző* mikroállapot, amelyekhez azonban ugyanaz az energia tartozik (az energiasajátérték elfajult).

A mikroállapotoknak ez a leszámplálási módja azonban érvénytelenné válik, ha a molekulák azonos típusúak. Ekkor ugyanis mindkét rajz egy és ugyanazon mikroállapotot ábrázolja, amelyet a 26. ábra mutat be.

A megkülönböztethető és a megkülönböztethetetlen részecskéknél a jelzett okból a mikroállapotok számában — és ennek következtében a valószínűségében is — lényeges különbség van. A különbség jól illusztrálható a kockadobás példáján.

Ha két kockával dobunk²¹, 36 elemi eseményünk (lehetőségünk) van, amelyeknek egyenlő a valószínűsége (1/36). Ha a kockák különböző színűek, akkor az elemi események jól megkülönböztethetők egymástól.

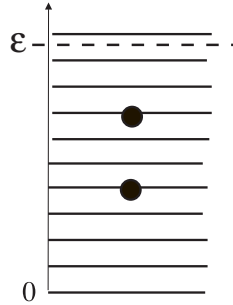
Ha azonban a kockákat nem tudjuk megkülönböztetni, az elemi események száma ugyan továbbra is 36 marad, de csak 21 eseményt tudunk elkülöníteni egymástól: 6 olyat, amelyben a pontszámok azonosak (ezek mindegyike 1/36 valószínűségű), és 15



25. ábra

olyat, amelyekben a pontszámok különbözők (ezek valószínűsége 2/36). Az eseményeknek és a valószínűségeknek ez a leszámplálási módja a mikroállapotok olyan leszámplálásának felel meg, amikor a Gibbs-hipotézist még nem vesszük figyelembe ((101) képlet). A példában a Gibbs-hipotézis figyelembevétele azt jelentené, hogy minden lehetséges kimenetelt egyformán *egyetlen* elemi eseménynek tekintünk függetlenül attól,

²¹Egy másik — gyakrabban felhasznált — szemléltetés az urnamodellen alapul. Minden energianívónak feleltessünk meg egy-egy urnát, a részecskéknek egy-egy golyót. Ha például hat urnánk van és két golyónk, akkor a számszerű viszonyok ugyanolyanok, mint amikor két kockával dobunk. Két valóságos golyó esetében az elemi események száma 36, akármennyire hasonlítanak is a golyók egymáshoz. Ha azonban az elemi eseményeket ugyanúgy kellene leszámplálnunk, mint a Gibbs-hipotézis alapján a mikroállapotokat, akkor az elemi események száma csak $6 + 30/2 = 21$ volna. A Gibbs-faktoriállal történő számítás 21 helyett 18-t ad.



26. ábra

hogy a két kockán a pontszám egyforma vagy különböző. Ekkor a $6 + 15 = 21$ darab eseményt kellene egyenlő $1/21$ valószínűségű elemi eseménynek tekinteni. A kockák esetében ez természetesen hibás számolás volna, amint arról empirikusan könnyen meg lehet győződni.

A megkülönböztethető és a megkülönböztethetetlen részecskékből álló rendszerek mikroállapotainak számában meglévő különbséget a Gibbs-faktoriális hivatott figyelembe venni, de ezt nem teszi egész pontosan. Azok a mikroállapotok ugyanis, amelyekben a két molekula ugyanazon a nívón "ül", még abban az esetben is csak egyetlen mikroállapot, amikor a molekulák különbözők. A Gibbs-faktoriálissal történő osztás azonban az ilyen mikroállapotok számát is redukálja, pedig erre nincs szükség.

A hiba jellege újra csak a kockadobás példáján mutatható be. Ha a példában a Gibbs-hipotézist a Gibbs-faktoriálissal (az adott esetben ez $2! = 2$) történő osztás segítségével vesszük figyelembe, akkor $36/2 = 18$ elemi eseményt kapunk. Fentebb azonban tisztáztuk, hogy az elemi események száma ekkor 21. A hiba oka az, hogy azoknak az elemi eseményeknek a számát (a 6-t) is elosztottuk a Gibbs-faktoriálissal, amelyeket nem kellett volna.

A Gibbs-hipotézisnek (a részecskék megkülönböztethetlenségének) Gibbs-faktoriálissal történő figyelembe vétele tehát szigorúan véve hibás, és ezért hibás a (105) képlet is. Amikor azonban a hőmérséklet elég magas, a képlet praktikusán mégis érvényes: az ideális gáz (magas hőmérsékleten érvényes) entrópiáját pl. helyesen kaptuk meg belőle. A magyarázat az, hogy T növekedésével a molekulák számára energetikailag hozzáférhető energiaszintek száma (az $n(\epsilon)$ effektív értéke) nő, és szobahőmérséklet közelében már sokkal nagyobb, mint az N részecskeszám. Ezért nagyon kicsi annak valószínűsége, hogy egy adott nívó egyáltalán be legyen töltve, és még sokkal kisebb annak a valószínűsége, hogy egy nívón egynél több molekulát találjunk. Ilyen körülmények között a Gibbs-faktoriálissal történő osztás megfelelő mód a részecskék megkülönböztethetlenségének a figyelembevételére. Ezért bizonyul sikeresnek a (105)-n alapuló klasszikus (nem kvantum) statisztikus fizika a nem túl alacsony hőmérsékletű gázok tárgyalásában.

A továbbiakban — ideális Fermi- és Bose-gáz címen — megadjuk az ideális gázok olyan kvantummechanikai tárgyalását, amely az abszolút nulla hőmérsékletig bezárólag

érvényes. Ebben a tárgyalásban már nem tehetjük fel, hogy egy kvantumnívón praktikusan sohasem található egynél több részecske, ezért olyan tárgyalási módot kell kidolgoznunk, amely elkerüli a Gibbs-faktoriális alkalmazását. Amikor egy nívót több részecske is betölthet, működésbe lép a Pauli-elv, ami a kvantummechanikai szimmetriaposztulátum következménye (Kvantummechanika jegyzet, 3.61 fejezet). Ez az elv csak a szigorúan kvantummechanikai értelemben vett azonos részecskékre érvényes, a hasonló részecskékre azonban nem²². Erre a megkülönböztetésre eddig nem kellett ügyelnünk, a hasonló és az azonos részecskéket egyformán megkülönböztethetlenné tekinthettük. Mostantól kezdve azonban a szó pontos értelmében vett azonos részecskékből álló ideális gázokról lesz szó.

4.47. A mikroállapotok indexelése betöltési számokkal

Az előző fejezetben láttuk, hogy egy N részecskéből álló ideális gáz mikroállapotait úgy adhatjuk meg, hogy mindegyik részecskéről sorban megmondjuk, melyik nívón foglal helyet. A mikroállapot i indexe tehát összetett, és a j_1, j_2, \dots, j_N sorozatot foglalja magába, amelyben j_l annak a nívónak az indexe, amelyet az l -ik részecske foglal el. Ugyanezt az indexelési módot néha így írják fel:

$$i \equiv 1^{j_1} 2^{j_2} \dots N^{j_N},$$

ahol az $1, 2, \dots, N$ számok *részecskeindexek* ("nevek").

Ezt az indexelési módot alkalmaztuk a 4.44 fejezetben az ideális gáz statisztikus összegének kiszámítására. Láttuk, hogy a gáznak, mint egésznek a Z statisztikus összegét a

$$Z = \frac{1}{N!} Z_1 \cdot Z_2 \cdots Z_N$$

szorzat adja, amelyben Z_l az l -ik részecske statisztikus összege:

$$Z_l = \sum_j e^{-\epsilon_j/T}.$$

Mivel mindegyik részecskének ugyanez a statisztikus összege, a szorzat hatványá alakul:

$$Z = \frac{1}{N!} \cdot Z_1^N.$$

²²Az azonos és a hasonló részecskék fogalmáról, valamint a szimmetriaposztulátumról ld. a Kvantummechanika jegyzet 3.61 fejezetét. A szimmetriaposztulátum azt mondja ki, hogy egy olyan rendszer állapota, amely azonos részecskéket tartalmaz, nem változik meg attól, ha két részecskét egymással felcserélünk. A részecskék számának nem kell nagyra lennie, a posztulátum már két részecskét tartalmazó rendszerek esetében is működik. Termodinamikai határesetben (4.47 fejezet) következményként magában foglalja a Gibbs-hipotézist, de csak szigorúan *azonos* részecskékből álló rendszerekre vonatkozóan. Az entrópiának azonban hasonló részecskékből álló termodinamikai rendszerekben is additívna kell lennie, ezért a Gibbs-hipotézis ez utóbbi esetben is érvényes.

A Gibbs-faktoriálisra azért van szükség, mert a mikroállapotoknak ez az indexelése külön állapotnak tekinti azokat, amelyek csak a részecskék felcserélésében különböznek egymástól. $N = 3$ -nál például az $1^a 2^b 3^c$ és az $1^b 2^a 3^c$ két különböző index (a, b, c három különböző nívó), pedig csak abban különböznek egymástól, hogy az 1. és a 2. részecske az a és a b nívót más-más sorrendben tölti be. A Gibbs-faktoriálissal ezt a hibát korrigáljuk, de — mint láttuk, — nem teljesen pontosan.

Létezik azonban a mikroállapotoknak olyan indexelési módja is, amely pontosan, a Gibbs-faktoriális igénybevétele nélkül képes eleget tenni a kvantummechanika szimmetriaposztulátumának, vagyis annak a követelménynek, hogy a rendszer kvantumállapota ne változzon meg attól, ha két azonos részecskét felcserélünk egymással. Annak érdekében, hogy az indexek zsúfolódását elkerüljük, a nívókat jelöljük a, b, c, \dots -vel. Az új index is összetett, és a következőképpen néz ki:

$$i \equiv a^{\mathcal{N}_a} b^{\mathcal{N}_b} c^{\mathcal{N}_c} \dots$$

Az index úgy értendő, hogy az általa kijelölt mikroállapotban az a nívót \mathcal{N}_a darab, a b -t \mathcal{N}_b darab s í.t. részecske tölti be. Az indexet alkotó lánc elvben az *összes* nívót tartalmazza, azokat is, amelyeken nincs részecske; a hatványkitevőbe ekkor nullát kell írni. Az $a^2 b^1 c^0 d^0 \dots$ mikroállapot pl. az, amelyikben az a nívón 2, a b -n egy részecske tartózkodik, és az összes többi nívó betöltetlen (a pontok betöltetlen nívókat helyettesítenek).

A számok, amelyek ebben az indexelési módban fellépnek, nem részecskéket jelölnek, hanem *betöltési számok*: azt mutatják meg, *hány* részecske található az adott nívón, függetlenül attól, hogy melyek ezek. Ez az oka annak, hogy a betöltési számokon alapuló minden különböző index az azonos részecskékből álló rendszer különböző mikroállapotát jelöli: ennél az indexelési módnál nem számozzuk meg a részecskéket, ezért nem is kell Gibbs-faktoriálissal osztani²³.

A betöltési számok használatakor nem az egyes részecskékből, hanem az egyes nívókból kiindulva kaphatjuk meg a gáznak, mint egésznek a nagy statisztikus összegét. Ez utóbbit a (120) definiálja, amelyben az i összegzési index a betöltési számokat tartalmazó komplex szimbólum, és az összegzés maga a betöltési számokra történik. Az adott szimbólumhoz tartozó mikroállapot energiája a nívókat betöltő részecskék energiáinak

$$E_i = \epsilon_a \mathcal{N}_a + \epsilon_b \mathcal{N}_b + \epsilon_c \mathcal{N}_c + \dots$$

összegével, a mikroállapothoz tartozó részecskeszám pedig az

$$N_i = \mathcal{N}_a + \mathcal{N}_b + \mathcal{N}_c + \dots$$

összeggel egyenlő. Ennek következtében a (120) minden tagja szorzattá alakul, amelyben minden nívónak megfelel egy tényező:

$$e^{-(E_i - \mu N_i)/T} = e^{(\mu - \epsilon_a)\mathcal{N}_a/T} \cdot e^{(\mu - \epsilon_b)\mathcal{N}_b/T} \cdot e^{(\mu - \epsilon_c)\mathcal{N}_c/T} \dots$$

²³Ez a megfontolás egykomponensű gázra vonatkozik. Kétkomponensű gázelegynél a "hatványkitevők" természetesen megduplázódnak. Az \mathcal{N}_a helyén pl. $\mathcal{N}_{1a}\mathcal{N}_{2a}$ fog állni.

Ezt a kifejezést kell behelyettesítenünk (120)-ba.

Az i szerinti összegzés betöltési számok szerinti összegezést jelent. Ha a rendszerben a részecskék száma egy meghatározott N érték volna, akkor teljesülnie kellene az $N = \mathcal{N}_a + \mathcal{N}_b + \mathcal{N}_c + \dots$ relációnak és az egyes betöltési számokra történő összegzést nem lehetne egymástól függetlenül elvégezni. Ez az a pont, ahol a nagy kanonikus eloszlásra alapozott tárgyalás előnye nyilvánvalóvá válik. Ebben a felfogásban az egyes mikroállapotokban a részecskék száma tetszőleges lehet és ennek az a következménye, hogy \mathcal{Z} számításánál a különböző betöltési számokra vonatkozó összegzéseket egymástól függetlenül lehet elvégezni, aminek következtében a nagy statisztikus összege szorzattá alakul:

$$\mathcal{Z} = \mathcal{Z}_a \cdot \mathcal{Z}_b \cdot \mathcal{Z}_c \dots$$

A szorzatban minden nívónak egy külön tényező felel meg: Az a nívónak megfelelő tényező pl. a következő:

$$\mathcal{Z}_a = \sum_{\mathcal{N}_a=0}^{\infty} e^{(\mu - \epsilon_a)\mathcal{N}_a/T}.$$

Mint látjuk, a gáz \mathcal{Z} nagy statisztikus összege *pontosan* kifejezhető az egyes energianívókhoz tartozó statisztikus összegek szorzatával, vagyis olyan ideális gázok \mathcal{Z}_a , $\mathcal{Z}_b \dots$ nagy statisztikus összegeinek a kiszámítására vezethető vissza, amelyekben minden molekula ugyanazt a kvantumállapotot tölti be és a molekulák száma tetszőleges lehet (a nullát is beleértve).

A \mathcal{Z} egyes nívókhoz tartozó tényezői nem egyenlők, ugyanis a nívók energiái általában különböznek egymástól. A gáz Ω potenciálját ezért a (121) felhasználásával az

$$\Omega = \Omega_a + \Omega_b + \Omega_c + \dots$$

összeg alakjában kapjuk meg, amelyben az egyes tagok az ϵ_a , ϵ_b , ϵ_c, \dots energiájú nívókat betöltő részecskékből álló rendszerek Ω -potenciáljai: $\Omega_a = -T \ln \mathcal{Z}_a$ stb.

Láthatjuk, hogy a részecskék azonosságának pontos figyelembevételét a nagy kanonikus eloszlás teszi lehetővé. Ez az eloszlás abban az esetben érvényes, amikor a gáz mint egész rögzített T hőmérsékletű és rögzített μ kémiai potenciálú "tartályban" van. A valóságban ez a feltétel ritkán teljesül. A tipikus eset az, hogy a részecskeszám fix, vagyis a rendszer nincs "részecsketartályban". Ebben az esetben azonban nem a nagy kanonikus eloszlás, hanem a kanonikus eloszlás írja le helyesen a mikroállapotok valószínűségeit.

Megmutatható azonban, hogy a *makroszkópikus rendszerek termodinamikai állapotegyenletei szempontjából* tökéletesen közömbös, hogy a gáznak mint egésznek a mikroállapotok szerinti valószínűségeit a mikrokanonikus, a kanonikus vagy a nagy kanonikus eloszlás alapján adjuk meg. Egy adott típusú makroszkópikus rendszerrel mindegyik eljárás ugyanazokra az állapotegyenletekre és fundamentális függvényekre vezet²⁴. Ez azon-

²⁴Ezt hallgatólag eddig is feltételeztük. Az ideális gáz $PV = NT$ állapotegyenletét pl. érvényesnek tekintettük hőszigetelt gázra éppúgy, mint T hőmérsékletű termosztáttal egyensúlyban lévő gázra.

ban csak a *termodinamikai határesetben* ($N \rightarrow \infty$) van így. Kiszámú részecskéből álló rendszerek valószínűségi eloszlásainál egyáltalán nem mindegy, hogy a vizsgált rendszer milyen "tartályban" van. Az ideális gáz klasszikus tárgyalásánál (4.44 fejezet) például a Z_1 kizárólag a kanonikus eloszlás alapján számítható: a mikrokanonikus eloszlásnak $\epsilon = konst$ felelne meg, ami nyilván nem igaz. A gázmolekulák rendkívüli nagy száma miatt azonban a gáznak mint egésznek az állapotegyenletei már nem érzékenyek arra, hogy a gázt milyen "tartályban" képzeljük el (vagy akár izoláljuk).

Az ideális gáz pontos kvantummechanikai tárgyalása — mint láttuk, — olyan "ideális gáz" nagy statisztikus összegének a kiszámítására vezethető vissza, amelynek minden részecskéje egy és ugyanazon kvantumnívón "ül". A részecskeszám ekkor határozatlan és lehet akármilyen kicsi (nulla is). Az ilyen rendszerek valószínűségi eloszlását csakis a nagy kanonikus eloszlás adja helyesen. A gáznak mint egésznek az állapotegyenletei azonban a "tartály" konkrét tulajdonságaira nem érzékenyek. Ezért használhatjuk nyugodtan a nagy kanonikus eloszlást az egyes nívókat betöltő részecskék valószínűségi eloszlásainak meghatározására akkor is, amikor az egész gázban a részecskék száma határozott (de nagyon nagy).

4.48. Az ideális Bose- és Fermi-gáz

Mint láttuk, a nagy kanonikus eloszlás lehetővé teszi, hogy úgy számítsuk ki az ideális gáz mikroállapotainak valószínűségi eloszlását, hogy pontosan számításba vegyük a részecskék azonosságát és ne kövessünk el olyan hibát, mint amikor a Gibbs-faktoriállissal osztunk.

A különböző mikroállapotokat indexeljük az a, b, c, \dots kis latin indexszel, és az alrendszer, amelyet vizsgálunk, álljon azokból a részecskékből, amelyek egy adott nívón — mondjuk az a indexűn — foglalnak helyet (a nívó energiája ϵ_a). A gáz többi részecskéje a T hőmérsékletű hőtartály és a μ kémiai potenciálú részecsketartály szerepét tölti be ehhez a kiválasztott rendszerhez viszonyítva, hiszen az így értelmezett rendszer energiája és részecskeszáma egyaránt határozatlan (fluktuál).

Kiválasztott rendszerünknek minden \mathcal{N}_a részecskeszámnál egyetlen mikroállapota van, amelynek energiája $\mathcal{N}_a \epsilon_a$ -val egyenlő. Ezeknek a mikroállapotoknak a valószínűsége a nagy kanonikus eloszlás szerint a

$$p_a(\mathcal{N}_a) = \frac{1}{\mathcal{Z}_a} \cdot e^{-\frac{\mu \mathcal{N}_a - \epsilon_a \mathcal{N}_a}{T}} = \frac{1}{\mathcal{Z}_a} e^{-\left(\frac{\mu - \epsilon_a}{T}\right) \mathcal{N}_a} = \frac{1}{\mathcal{Z}_a} \cdot \left[e^{-\frac{\mu - \epsilon_a}{T}} \right]^{\mathcal{N}_a} \quad (122)$$

kifejezéssel egyenlő. A \mathcal{Z}_a értékét a normálási feltételből kell meghatározni.

Ezen a ponton a gondolatmenet három részre ágazik el.

1) A 4.16 fejezetben láttuk, hogy szobahőmérsékleten a kémiai potenciál "nagy negatív érték" ($\mu/T \approx -10$). Ideális gázban ϵ_a sohasem negatív, mert kinetikus

energia. Ezért megállapíthatjuk, hogy szobahőmérsékleten (és annál magasabb hőmérsékleteken)

$$p \equiv e^{\frac{\mu - \epsilon_a}{T}} \ll 1, \quad (123)$$

és ennek a kifejezésnek magasabb hatványai még sokkal kisebbek. Ezért nagy pontossággal igaz, hogy²⁵

$$\left. \begin{aligned} p_a(0) &= 1/\mathcal{Z}_a \approx 1 \\ p_a(1) &= p/\mathcal{Z}_a \ll 1 \\ p_a(2) &\approx p_a(3) \approx \dots \approx 0. \end{aligned} \right\} \quad (124)$$

Ezek az összefüggések pontosan azt a helyzetet tükrözik, amelyet a 4.46 fejezet végén írtunk le: praktikusán sohasem fordul elő, hogy ugyanazon a nívón egynél több részecske tartózkodna. Ezért lehet ilyen körülmények között a részecskék azonosságát a Gibbs-faktoriális segítségével figyelembe venni.

2) Tegyük fel most, hogy a részecskék azonos fermionok²⁶. A Pauli-elv következtében (Kvantummechanika jegyzet, 3.61 fejezet) egy nívón nem lehet egynél több részecske, ezért kiválasztott rendszerünkben a részecskeszám csak $\mathcal{N}_a = 0, 1$ lehet. Ennek következtében

$$\mathcal{Z}_a = \sum_{\mathcal{N}_a=0}^1 p^{\mathcal{N}_a} = 1 + p, \quad (125)$$

ahonnan (121) szerint

$$\Omega_a = -T \ln(1 + p) = -T \ln \left[1 + e^{\frac{\mu - \epsilon_a}{T}} \right]. \quad (126)$$

A (94) alapján az a indexű nívón az átlagos részecskeszám (a nívó átlagos betöltöttsége) ezért a következő ekvivalens módokon írható fel:

$$N_a = -\frac{\partial \Omega_a}{\partial \mu} = \left\{ \begin{aligned} &\frac{e^{(\mu - \epsilon_a)/T}}{1 + e^{(\mu - \epsilon_a)/T}} \\ &\frac{p}{1 + p} \\ &\frac{1}{e^{(\epsilon_a - \mu)/T} + 1} \end{aligned} \right. \quad (127)$$

²⁵ Ebben a fejezetben p mindenütt a (123)-beli exponens rövidítésére szolgál. A képletek jobb áttekinthetősége érdekében a p -n nem jelöltük, hogy értéke minden nívón más és más.

²⁶ Amikor a részecskék spinje nem zérus, a mikroállapot a indexébe bele kell érteni a spinvetületet is.

Mint azt az előző fejezetben megállapítottuk, a gáznak mint egésznek az Ω potenciálja az $\Omega = \sum_a \Omega_a$ összeggel egyenlő. A kémiai potenciál értékét az

$$N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \sum_a N_a = \sum_a \frac{1}{e^{(\epsilon_a - \mu)/T} + 1}$$

képlet határozza meg, amelyet a μ -re vonatkozó egyenletnek tekintünk. A valóságban ugyanis a gáz, mint egész, nincs részecsketartályban, hanem a részecskék száma állandó benne. Ezért van szükség egy olyan egyenletre, amelynek segítségével ki tudjuk számítani μ -t az N ismeretében.

A (122) alapján a mikroállapotok valószínűsége az adott esetben a következő

$$p_a(\mathcal{N}_a) = \begin{cases} \frac{1}{1+p} & \mathcal{N}_a = 0 \\ \frac{p}{1+p} & \mathcal{N}_a = 1 \\ 0 & \mathcal{N}_a > 1. \end{cases} \quad (128)$$

(Vegyük észre, hogy $N_a = p_a(1)$, ami $\mathcal{N}_a = 0, 1$ egyenes következménye.) Ezt az eloszlást nevezzük *Fermi-eloszlásnak*, a Fermi-eloszlást követő ideális gázt pedig *Fermi-gáznak*. Megmutatható, hogy magas hőmérsékleten a kémiai potenciál nagy negatív értéket vesz föl, a (123) teljesül, a Fermi-eloszlás a (124) képletbe megy át, és a Fermi-gáz klasszikus ideális gázzá válik.

3) Tegyük fel végül, hogy az ideális gáz azonos bozonokból áll. Ekkor nincs Pauli-elv, ezért (feltéve, hogy $p < 1$)

$$\mathcal{Z}_a = \sum_{\mathcal{N}_a=0}^{\infty} p^{\mathcal{N}_a} = \frac{1}{1-p}. \quad (129)$$

A p akkor kisebb 1-nél, ha $\mu < \epsilon_a$, és mivel ϵ_a tetszőlegesen kis pozitív szám lehet, ezért a kémiai potenciál nem lehet pozitív. Ezt meg kell követelnünk, különben a nagy statisztikus összeg végtelenné válna.

A (121) szerint

$$\Omega_a = -T \ln \frac{1}{1-p} = +T \ln \left[1 - e^{\frac{\mu - \epsilon_a}{T}} \right], \quad (130)$$

és az a -indexű nívó átlagos betöltöttsége

$$N_a = -\frac{\partial \Omega_a}{\partial \mu} = \begin{cases} \frac{e^{(\mu - \epsilon_a)/T}}{1 - e^{(\mu - \epsilon_a)/T}} \\ \frac{p}{1 - p} \\ \frac{1}{e^{(\epsilon_a - \mu)/T} - 1}. \end{cases} \quad (131)$$

A gáznak, mint egésznek az Ω -potenciálja most is az Ω_a -k összege, és a kémiai potenciált az

$$N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \sum_a N_a = \sum_a \frac{1}{e^{(\epsilon_a - \mu)/T} - 1}$$

összefüggés rögzíti.

A jobboldali összeg a (114) felhasználásával most is integrállá alakítható. Az így kapható képlet analíziséből kiderül, hogy az egyenletet kielégítő kémiai potenciál csak egy bizonyos kritikus T_0 -nál magasabb hőmérsékleten negatív, a T_0 hőmérsékleten nullává, ennél alacsonyabb hőmérsékleteken pedig pozitívvá válik. A T_0 -ról azonban belátható, hogy az $n = N/V$ részecskesűrűség $2/3$ -ik hatványával arányos, ezért ha a gázban a molekulák száma valamilyen módon kellő mértékben lecsökken, akkor a T_0 az aktuális T hőmérséklet alá kerül. Ezért $T < T_0$ -nál a gázmolekulák egy része (N' molekula) a legalacsonyabb, $\epsilon = 0$ energiájú nívón gyűlik össze (*Bose-Einstein kondenzáció*), és csak $N - N'$ molekula képez Bose-gázt. Az $(N - N')$ -t abból lehet kiszámítani, hogy ennek a "maradék" Bose-gáznak a kémiai potenciálja a lehetséges legnagyobb értékkel, nullával egyenlő (az előző képlet integrális alakjában $N \rightarrow N - N'$ és $\mu = 0$ helyettesítendő). Abszolút nulla fokon minden molekula a legalsó nívóra kerül ($N' = N$). A gáz entrópiája ekkor nyilván nulla.

A Bose-gázban a mikroállapotok valószínűségére a következő képletet kapjuk:

$$p_a(\mathcal{N}_a) = (1 - p) \cdot p^{\mathcal{N}_a}. \quad (132)$$

Ez a *Bose-eloszlás*. A Bose-eloszlást követő ideális gáz a *Bose-gáz*. Bose-gázra is igaz, hogy — olyan speciális eseteket kivéve, mint a fotongáz (4.53 fejezet), — a kémiai potenciál magas hőmérsékleten a klasszikus ideális gázokra jellemző nagy negatív értéket vesz föl.

4.49. Az elektrongáz fémekben

Az elektronok között Coulomb-erő hat, ezért a vákuumban az elektrongáz nem ideális gáz. A fémekben azonban az atommagok pozitív töltése közelítően kompenzálja az elektronok töltését. Ez lehetővé teszi, hogy a vezetési elektronokat közelítően ideális Fermi-gázként tárgyaljuk.

Legyen $N_\epsilon \cdot d\epsilon$ a V térfogatban az olyan elektronok száma, amelyek energiája az $(\epsilon, \epsilon + d\epsilon)$ intervallumba esik. A (127) utolsó egyenlete szerint

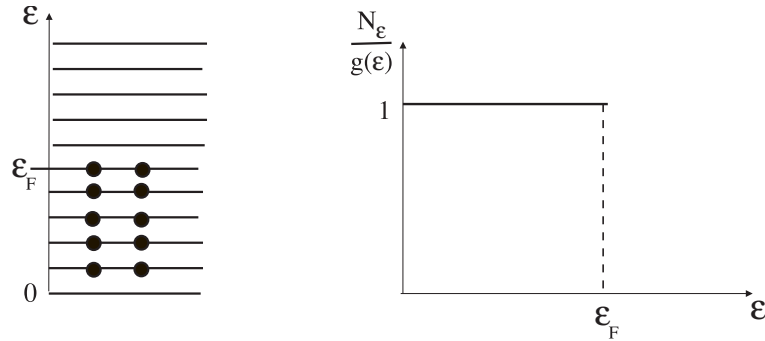
$$N_\epsilon \cdot d\epsilon = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/T} + 1} \cdot g(\epsilon) \cdot d\epsilon,$$

ahol $g(\epsilon) \cdot d\epsilon$ az elektron mikroállapotainak száma az $(\epsilon, \epsilon + d\epsilon)$ intervallumban. A (114) szerint

$$g(\epsilon)d\epsilon = 2 \cdot dn(\epsilon) = \frac{(2m)^{3/2} \cdot V}{2\pi^2\hbar^3} \sqrt{\epsilon} \cdot d\epsilon.$$

A 2-s faktor a spinvetület két lehetséges értékét veszi figyelembe. Így

$$N_\epsilon = V \cdot \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \cdot \frac{\sqrt{\epsilon}}{e^{(\epsilon - \mu)/T} + 1}. \quad (133)$$



27. ábra

Mindenekelőtt vizsgáljuk meg, mi a helyzet abszolút zérus fokon.

$$\lim_{T \rightarrow 0} e^{(\epsilon - \mu)/T} = \begin{cases} \infty & \text{ha } \epsilon > \mu \\ 0 & \text{ha } \epsilon < \mu. \end{cases} \quad (134)$$

Ennek következtében $T = 0$ -n N_ϵ csak $\epsilon < \mu$ -nél különbözik zérustól, ahol

$$N_\epsilon = g(\epsilon) = V \cdot \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \sqrt{\epsilon} \quad (\epsilon < \mu). \quad (135)$$

Ha abból indulunk ki, hogy $T = 0$ -ban a rendszer a lehető legalacsonyabb energiájú kvantumállapotban van, akkor nem is várhatunk mást. A (135) ugyanis azt fejezi ki, hogy minden $\epsilon < \mu$ energiájú nívón a Pauli-elv által megengedett maximális számú (két különböző spinvetületű) elektron ül, az $\epsilon > \mu$ energiájú nívók pedig betöltetlenek.

Grafikusan ezt két módon szokás ábrázolni (27.ábra). A baloldali ábrázolás nagyon szemléletes, de pontatlan: nem veszi figyelembe, hogy a nívók nemcsak a spinvetület miatt elfajultak. A különböző irányú, de azonos sebességű mozgásoknak megfelelő nívók energiája szintén ugyanaz. A jobboldali ábrázolás ezt helyesen tükrözi annak következtében, hogy a függőleges tengelyre az $N_\epsilon/g(\epsilon)$ arányt mérjük föl.

A maximális energiájú betöltött nívó energiáját *Fermi-energiának* nevezzük, és ϵ_F -el jelöljük. Az ϵ_F nem más, mint speciális elnevezés és jelölés a kémiai potenciálra abszolút nulla fokon. Gyakran célszerűbb az ϵ_F -t joule helyett Kelvin-fokban megadni: $T_F = \epsilon_F/k$. A T_F -t Fermi-hőmérsékletnek hívják.

A μ értékét — mint tudjuk, — a részecskeszám rögzíti az

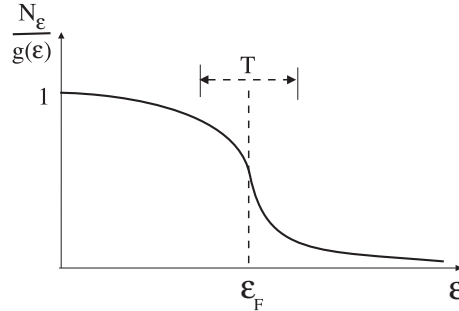
$$\int_0^\infty N_\epsilon \cdot d\epsilon = N \quad (136)$$

egyenleten keresztül. Speciálisan $T = 0$ -nál az integrandust (135) adja meg, ezért

$$V \cdot \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^{\epsilon_F} \sqrt{\epsilon} \cdot d\epsilon = V \cdot \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \cdot \frac{2}{3} \cdot \epsilon_F^{3/2} = N,$$

ahonnan

$$\epsilon_F = (3\pi^2)^{2/3} \cdot \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}. \quad (137)$$



28. ábra

Mint látjuk, a Fermi-energiát a sűrűség egyértelműen meghatározza. Az állapotsűrűséget a Fermi-energián keresztül a

$$g(\epsilon) = \frac{3}{2} \cdot \frac{N}{\epsilon_F^{3/2}} \cdot \sqrt{\epsilon}$$

képlet fejezi ki.

Amikor a hőmérséklet nullától különböző de nem túl magas ($T \ll T_F$), a nívók betöltöttsége "fellazul" (28.ábra). Az ilyen elektrongázt *elfajult elektrongáznak* nevezzük²⁷. Ha T_F -t (137) segítségével az $N/V \approx N_A$ becslés alapján kiszámítjuk, kb. 10^5 K-t kapunk. Ez a szám mutatja, hogy a fémekben az elektrongáz gyakorlatilag mindig elfajult.

A várható részecskeszám a Fermi-szint körüli kb. T -szélességű tartományban esik le az 1-hez közeli értékről a 0-hoz közelire. Az elfajult elektrongáznak ez a tulajdonsága nyilvánul meg abban, hogy a tapasztalat szerint a vezetési elektronok járuléka a fémek fajhőjéhez arányos az abszolút hőmérséklettel. Kvalitatíve ez így érthető meg: A klasszikus elektrongáz hőkapacitásához minden egyes részecske azonos járulékot ad, mert egyenlően részesül a betáplált hőenergiából. A Pauli-elv következtében azonban az elfajult elektrongáz elektronjai közül csak azok képesek arra, hogy energiafelvétellel magasabb energiaállapotba kerüljenek, amelyek a Fermi-eloszlás "felszínén", a $\sim T$ szélességű sávban helyezkednek el. Ezek hányada a hőmérséklet növelésekor T -vel arányosan nő és ennek következtében nő ugyancsak T -vel arányosan a fajhő.

A kémiai potenciál $T \neq 0$ -n is (136)-ból számítható ki, de benne N_ϵ -t most (133) határozza meg. Az integrál csak numerikusan vizsgálható. Kiderül, hogy T növekedésével μ csökken, egy bizonyos hőmérséklettől kezdve negatív, és elég magas hőmérsékleten fölveszi a klasszikus gázokra jellemző nagy negatív értéket²⁸. Az eloszlásból ekkorra eltűnik a kezdeti vízszintes jellegű szakasz, és a mindenütt exponenciálisan csökkenő²⁹ Maxwell-Boltzmann eloszlásra jutunk.

A termodinamikára az Ω segítségével térünk át:

$$\Omega = \int_0^\infty \Omega_\epsilon \cdot g(\epsilon) \cdot d\epsilon.$$

A (126) szerint

$$\Omega_\epsilon = -T \ln \left[1 + e^{(\mu - \epsilon)/T} \right].$$

Így

$$\Omega = -\frac{3N}{2\epsilon_F^{3/2}} \cdot T \int_0^\infty \sqrt{\epsilon} \cdot \ln \left[1 + e^{(\mu - \epsilon)/T} \right] d\epsilon. \quad (138)$$

A belső energiát az

$$U = \int_0^\infty \epsilon \cdot N_\epsilon \cdot d\epsilon = \frac{3N}{2\epsilon_F^{3/2}} \cdot \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2}}{e^{(\epsilon - \mu)/T} + 1} \cdot d\epsilon \quad (139)$$

²⁷ $T = 0$ -n az elektrongázt teljesen elfajultnak nevezik.

²⁸Ez a hőmérséklet sokkal nagyobb, mint T_F . A vezetési elektronok esetében tehát nem igaz, hogy a betöltési számok már szobahőmérsékleten nagyon kicsik. A (137)-ből látható, hogy ez az elektronok kis tömegének és nagy sűrűségének együttes következménye (a molekuláris gázok megfelelő paramétereikhez képest).

²⁹A 22.ábrán $p_1(\epsilon)$ -t rajzoltuk fel. Ez N_ϵ -nak felel meg, nem pedig $N_\epsilon/\sqrt{\epsilon}$ -nak. A $p_1(\epsilon)/\sqrt{\epsilon}$ görbe mindenütt exponenciálisan csökken.

képlet adja meg.

Hajtsunk végre (138)-ban parciális integrálást:

$$\begin{aligned} \sqrt{\epsilon} \cdot \ln \left[1 + e^{(\mu - \epsilon)/T} \right] &= \frac{2}{3} \frac{d\epsilon^{3/2}}{d\epsilon} \cdot \ln \left[1 + e^{(\mu - \epsilon)/T} \right] = \\ &= \frac{2}{3} \frac{d}{d\epsilon} \left\{ \epsilon^{3/2} \cdot \ln \left[1 + e^{(\mu - \epsilon)/T} \right] \right\} + \frac{2}{3T} \cdot \frac{\epsilon^{3/2}}{e^{(\epsilon - \mu)/T} + 1}. \end{aligned}$$

A kiintegrált rész a határokon eltűnik: $\epsilon \rightarrow \infty$ -nél ugyanis $e^{(\mu - \epsilon)/T} \ll 1$ és a $\ln(1 + x) = x + o(x^2)$ kifejtés alapján

$$\epsilon^{3/2} \ln \left[1 + e^{(\mu - \epsilon)/T} \right] \approx \epsilon^{3/2} \cdot e^{(\mu - \epsilon)/T} \rightarrow 0.$$

A (138) és a (139) összehasonlításával azt találjuk, hogy

$$\Omega = -\frac{2}{3}U. \quad (140)$$

A (95) szerint azonban $\Omega = -PV$, ezért

$$PV = \frac{2}{3}U. \quad (141)$$

Ez az elektrongáz egyik állapotegyenlete, amely érvényes a klasszikus ideális gázokra is. Az $U = \frac{3}{2}NT$ klasszikus állapotegyenlet helyébe a (139) kifejezés lép, amelyet azonban nem lehet általános formában kiintegrálni.

Az ideális Fermi-gáz a feles spinű részecskékből álló ideális gáznak olyan elméleti modellje, amely az abszolút nulla foktól kezdve a teljes hőmérsékleti tartományban képes leírni a nemkölsönható fermionokból álló rendszereket. A modell meglepően eredményesen alkalmazható a fémek vezetési elektronjainak a tárgyalására. Egy bizonyos nagyon alacsony kritikus hőmérséklet alatt azonban, amelynek a nagysága anyagról anyagra változik, az elektronok eloszlása éles változást szenved és nem követi tovább a Fermi-eloszlást. A változás az elektronok közötti speciális kölcsönhatásra vezethető vissza, amelyet a kristályrác közvetít. Az elektroneloszlás átstrukturálódásának legfeltűnőbb jele a szupravezetés megjelenése.

4.50. A hőmérsékleti sugárzás

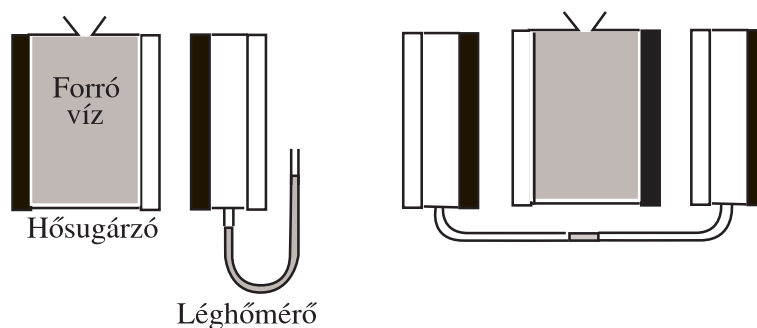
A testek töltött részecskékből vannak összetéve, amelyek — ha gyorsulnak — sugároznak. A sugárzásnak több fajtája ismeretes: kísérhet sugárzás kémiai folyamatokat (korhadás), a test besugárzása után létrejöhet fotolumineszcencia. Izolált rendszerekben ezek előbb-utóbb lecsengenek, és valamilyen hőmérsékleten termikus egyensúly alakul ki. Az elektromágneses sugárzás azonban ekkor sem tűnik el, a hőmozgást kísérő

u.n. *hőmérsékleti sugárzás* megmarad. Amikor például különböző testeket tükröző belső felületű vákuumedényben (üregben) szigetelünk el a környezettől, a hőmérsékleti egyensúly kialakul közöttük annak ellenére, hogy a vákuum látszólag egymástól is elszigeteli őket. A hőmérsékleti sugárzás azonban, amely üreget kitölti, lehetővé teszi a testek közvetett hőcseréjét az elektromágneses mezőn keresztül.

Amikor egy testet elég magas hőmérsékletre melegítünk fel, a hőmérsékleti sugárzás láthatóvá válik, a sugárzás spektrumában megjelennek a látható fény frekvenciái. A spektrális összetétel változása a hőmérséklet növelésével minden anyagnál más és más, de a tapasztalat szerint azok az anyagok, amelyek valamilyen frekvenciatartományban intenzíven sugároznak ugyanebben a tartományban jó fényelnyelők is (Prévost törvénye, 1809).

A 29.ábra baloldalán annak a kísérletnek az elrendezését vázoltuk, amelynek segítségével Prévost-törvénye demonstrálható. A sugárzó test egy forró vízzel megtöltött edény, amelynek két szemközti fala különböző felületű: az egyiket fényesre polírozták, hogy a fényt jól visszaverje, a másikat fekete oxidréteggel borították a fényelnyelés növelése érdekében. A kisugárzott hő léghőmérő méri, amelynek a szemközti falai ugyanúgy különböző felületűek, mint a hősugárzóé. A hősugárzóból kisugárzott és a hőmérő által elnyelt hő mennyiségét a vízoszlop emelkedési sebessége méri. Ez akkor a legnagyobb, amikor mindkét edény a sötét oldalával fordul egymás felé és akkor a legkisebb, amikor a polírozottal.

A jobboldali ábra a kísérlet differenciális formáját mutatja be. A két hőmérő közül a baloldali többet nyel el a ráeső sugárzásból, de kevesebbet kap, a jobboldali kevesebbet nyel el, de több esik rá. Végeredményben mindkét hőmérő ugyanakkora hősugárzást regisztrál, és a csepp az összekötő csőben helyben marad.



29. ábra

Ha veszünk egy átlátszatlan falú üreget, amelyben vákuum van, és a falait T hőmérsékleten tartjuk, hőmérsékleti sugárzás alakul ki benne, amelynek energiasűrűségét w -vel jelöljük (az elektrodinamikában ugyanis ezzel a betűvel jelöltük a térenergia sűrűségét, ld. a 2.32 fejezetet). Ez felel meg a gázoknál az U/V -nek. De ugyanúgy, ahogy a gázoknál az U a legkülönbözőbb sebességű molekulák energiájából tevődik

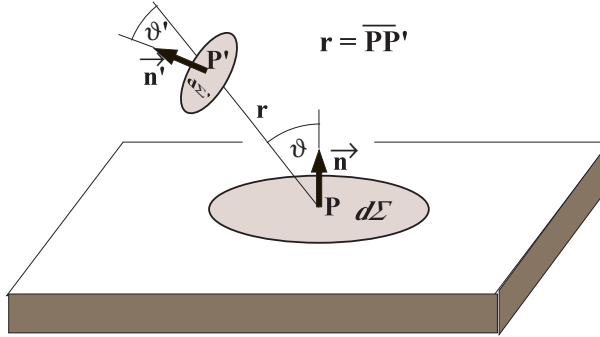
össze ("sebességspektrum"), a w a legkülönbözőbb körfrekvenciájú és irányú *síkhullámok* (spektrális komponensek) energiasűrűségeinek az összege (integrálja):

$$w = \int_0^\infty d\omega \cdot w_\omega, \quad (142)$$

amelyben a w_ω *spektrális sűrűség* maga még a különböző irányban terjedő ω körfrekvenciájú síkhullámok energiasűrűségéből áll.

Adjuk meg szavakban is w_ω fizikai jelentését: $w_\omega \cdot d\omega$ a tér adott pontja körül az $(\omega, \omega+d\omega)$ frekvenciaintervallumba eső frekvenciájú spektrális komponensek (síkhullámok) energiasűrűsége. A w_ω függvény tölti be a hőmérsékleti sugárzásnál azt a szerepet, amit az energia szerinti Maxwell-Boltzmann eloszlás a molekuláris gázoknál.

A Maxwell-egyenletek linearitása miatt a különböző spektrális komponenseknek megfelelő síkhullámok egyáltalán nem hatnak kölcsön egymással, ezért a w_ω -t a falak emissziós, abszorpciós és tükrözési tulajdonságai határozzák meg. A molekuláris gáz és a hőmérsékleti sugárzás között ebből a szempontból igen nagy különbség van. A Maxwell-Boltzmann spektrumot a molekulák egymás közötti ütközése alakítja ki, ezért természetes, hogy ez a spektrum egyáltalán nem függ az edény falának anyagi minőségétől. A hőmérsékleti sugárzásnál ezzel szemben a fal különböző felületelemei által kibocsátott hullámvonulatok akadálytalanul eljutnak a falig, ahol — mivel a fal átlátszatlan, — vagy elnyelődnek, vagy visszaverődnek. A következő fejezetben megmutatjuk, hogy ennek a képnek az alapján ki is tudjuk fejezni a w_ω függvényt a fal ún. emisszióképességén és abszorpcióképességén keresztül.



30. ábra

4.51. A Kirchhoff-tétel

Abból a feltevésekből indulunk ki, hogy a fal $d\Sigma$ felületeleméről kiinduló sugárzás következtében az üregeben elhelyezett $d\Sigma'$ felületelemen időegységenként

$$\frac{\text{konst}}{r^2} \cdot (d\Sigma \cdot \cos \vartheta) \cdot (d\Sigma' \cdot \cos \vartheta') \quad (143)$$

sugárzási energia halad keresztül (30.ábra³⁰) Ez a sugárzás adott ω frekvencián értendő, az $(\omega, \omega + d\omega)$ frekvenciasávban kisugárzott energiát ezért (143)-ból $d\omega$ -val történő szorzással kapjuk. Az alább következő képleteket mind ugyanígy kell érteni.

A (143) jelentésének megállapítása érdekében vezessük be a

$$do' = \frac{d\Sigma_{\perp}}{r^2} = \frac{\cos \vartheta' \cdot d\Sigma'}{r^2} \quad (144)$$

elemi térszöget, amely alatt $d\Sigma'$ a P -ből látható ($d\Sigma'_{\perp}$ a $d\Sigma'$ vetülete a $\vec{P}\vec{P}'$ -re merőleges síkra). A do' segítségével (143)-t az ekvivalens

$$\text{konst} \cdot d\Sigma \cdot \cos \vartheta \cdot do' \quad (145)$$

formában írható fel, amely azt fejezi ki, hogy időegység alatt egységnyi felületről a felület normálvektorával ϑ szöget bezáró irány körüli egységnyi térszögben kiáramló energia a sugárzó felületnek a megfigyelési irányból látható területével (azaz $d\Sigma \cdot \cos \vartheta$ -val) arányos³¹.

A $d\Sigma$ felületelemről az üreg belseje felé időegységenként kiáramló energiát úgy kapjuk meg, hogy (145)-t az üreg belsejébe mutató összes $\vec{P}\vec{P}'$ irányra integráljuk. Eszerint a $d\Sigma$ -ról az energia

$$\text{konst} \cdot d\Sigma \cdot \int_{\text{féltér}} \cos \vartheta \cdot do' \quad (146)$$

sebességgel áramlik az üreg belseje felé.

Képzeljünk el egy P origójú XYZ Descartes-rendszert, amelynek z -tengelye \vec{n} irányú és a do' -t vegyük fel a $do' = \sin \vartheta \cdot d\vartheta \cdot d\varphi$ alakban. A (146) ekkor a következő

$$\text{konst} \cdot d\Sigma \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \cos \vartheta \sin \vartheta \cdot d\vartheta = \pi \cdot \text{konst} \cdot d\Sigma. \quad (147)$$

A képletből leolvasható, hogy egységnyi felületről időegység alatt $\pi \cdot \text{konst}$ energia áramlik az üregbe.

Helyezzük a P' pontot is az üreg belső falára úgy, hogy $d\Sigma'$ is a fal felületeleme legyen, és számítsuk ki, mennyi energia esik időegység alatt a P' körüli $d\Sigma'$ felületelemre. Most rögzített P' mellett a P helyzetére kell integrálnunk és ehhez (143)-ban a

$$\frac{\cos \vartheta \cdot d\Sigma}{r^2} = \frac{d\Sigma_{\perp}}{r^2} \equiv do \quad (148)$$

elemi térszöget célszerű bevezetni, amely alatt P' -ből a P körüli $d\Sigma$ látszik.

A $d\Sigma'$ -re eső energiát a

$$\text{konst} \cdot d\Sigma \cdot \int_{\text{féltér}} \cos \vartheta' \cdot do$$

³⁰Az ábrán \vec{n} és \vec{n}' a $d\Sigma$ és a $d\Sigma'$ felületelemek normálvektorai.

³¹Az optikában az ilyen fényforrást Lambert-féle sugárzónak hívják.

képlet adja meg. A P' pontban vegyünk fel olyan $X'Y'Z'$ Descartes-rendszert, amelynek z' -tengelye \vec{n}' irányú. Ekkor $do = \sin \vartheta' \cdot d\vartheta' \cdot d\varphi'$ és az integrálás elvégzése után a

$$\pi \cdot \text{konst} \cdot d\Sigma'$$

kifejezésre jutunk. Megállapíthatjuk tehát, hogy az időegység alatt egységnyi felületre eső energia mennyisége ugyancsak $\pi \cdot \text{konst}$ -al egyenlő.

Legyen P' újra az üreg belső pontja. A (143) képlet azt a sugárzási energiát fejezi ki, amely a P körüli $d\Sigma$ -ről kiindulva időegység alatt áthalad $d\Sigma'$ -n. Ez a mennyiség az \vec{S} *energiaáramsűrűség*

$$(\vec{S} \cdot \vec{\nu}) \cdot d\Sigma' = S \cdot d\Sigma' \cdot \cos \vartheta' \quad (149)$$

fluxusaként is felfogható (a $\vec{\nu}$ a \vec{PP}' irányába mutató egységvektor), ugyanis a P' pontban az áramsűrűség iránya \vec{PP}' , nagysága pedig az időegység alatt az erre az irányra merőleges helyzetű egységnyi felületen áthaladó energiával egyenlő.

Az elektrodinamikából tudjuk (Elektrodinamika-jegyzet, 48.feladat), hogy a sugárzási tér energiaáramsűrűsége a w energiasűrűség c -szerese ($S = cw$). A (149) — vagyis a (143), — ezért a

$$c \cdot dw_\omega \cdot d\Sigma' \cdot \cos \vartheta' \quad (150)$$

alakban is írható. Az energiasűrűséget azért írtuk differenciális mennyiségként, mert a (150)-beli energiasűrűség csak a P -körüli $d\Sigma$ -ról kisugárzott járuléka w_ω -hoz, a P' -beli teljes w_ω -t a

$$w_\omega = \oint_{\Sigma} dw_\omega$$

integrál adja meg.

A (143) és a (150) összevetéséből azt találjuk, hogy

$$dw_\omega = \frac{\text{konst}}{c} \cdot \frac{d\Sigma \cdot \cos \vartheta}{r^2} = \frac{\text{konst}}{c} \cdot do. \quad (151)$$

Mint látjuk, az energia áramlása az üreg minden pontjában izotróp, mert azonos térszögben azonos mennyiségű energia halad a térszöget meghatározó kúp helyzetétől függetlenül.

A dw_ω kifejezését az előző képletbe írva azt találjuk, hogy

$$w_\omega = \frac{\text{konst}}{c} \oint_{\Sigma} do = \text{konst} \cdot \frac{4\pi}{c}. \quad (152)$$

Mivel P' az üreg belső pontja, az integrálás a teljes 4π térszögre terjed ki. Mint tudjuk, $\pi \cdot \text{konst}$ a fal egységnyi felületére egységnyi idő alatt eső energia. Ezért képletünkből leolvasható, hogy *adott w_ω mellett egységnyi falfelületre időegység alatt $\frac{c}{4}w_\omega$ energia esik.*

Vezessük most be a fal anyagi minőségére jellemző $E(\omega)$ *emisszióképességet* (emissziós konstans) a következő definícióval: Ha (143)-ban a konst helyébe $E(\omega)$ -t írjuk, akkor képletünk az *emisszió* következtében létrejövő sugárzást írja le. A (147) alapján megállapíthatjuk, hogy $E(\omega)$ emisszióképességű fal egységnyi felületéről időegységenként $\pi E(\omega)$ energia emittálódik az üreg belseje felé.

A $d\Sigma$ -ról kiinduló energia azonban csak részben származik emisszióból. A $d\Sigma$ -ra eső energia egy része ugyanis általában reflektálódik és a $d\Sigma$ -ról kiáramló energia számításánál az emisszió mellett a reflexió járulékát is figyelembe kell venni.

A reflektált energia azonban általában nem követi a (143) által kifejezett irány szerinti eloszlást. Megmutatható azonban, hogy ha a reflexió szöge megegyezik a beesési szöggel (és a reflexió során a frekvencia sem változik), akkor (143) helyesen tükrözi a reflektált sugárzás szögeloszlását is, ezért a konst megfelelő megválasztása mellett ez a képlet érvényes lesz a $d\Sigma$ -ról kiinduló emittált és reflektált sugárzás együttes leírására is. Mivel (143) egyenértékű (145)-el, azt kell belátnunk, hogy ez utóbbi képlet érvényes a reflektált sugárzásra.

Helyezzük a P' pontot megint az üreg falára és vizsgáljuk meg, mennyi energia esik a P' körüli $d\Sigma'$ felületelemre egy olyan irányból, amelyik az \vec{n}' normálvektorral valamilyen megadott ϑ' szöget zár be. A kiválasztott irány meghatározza azt a P pontot az üreg falán, amelynek a környezetéből származik a kérdéses sugárzás. A sugárzás mennyiségét (143) adja meg, amelyet most (148) felhasználásával a

$$\text{konst} \cdot d\Sigma' \cdot \cos \vartheta' \cdot do$$

alakban írhatunk fel. Ezzel a mennyiséggel lesz arányos a visszavert sugárzás, éspedig úgy, hogy az arányossági tényező minden P' pontban a fal anyagi minőségére jellemző azonos érték.

Feltevés szerint a visszavert sugárzás iránya olyan, hogy a beesési szöggel azonos ϑ' szöget zár be a P' -beli $-\vec{n}'$ belső normálissal. A reflexió során az elemi térszög nagysága sem változhat, ezért a reflektált sugárzás is a beesés térszögével azonos nagyságú do térszögben halad. Így arra jutunk, hogy időegység alatt egységnyi felületről a felületelem normálvektorával ϑ' szöget bezáró irány körüli egységnyi térszögben reflektált sugárzás mennyisége $\text{konst} \cdot \cos \vartheta'$ -vel egyenlő. Ez valóban pontosan ugyanaz a szabály, amit a (145) képlettel kapcsolatban az emisszióról állapítottunk meg. Ennek alapján (143) és a belőle levont következtetések arra az esetre is érvényesek, amikor a (143)-beli konstans az emisszió és a reflexió együttes hatását veszi figyelembe. Így speciálisan érvényes marad az a következtetésünk, hogy adott w_ω mellett egységnyi felületre időegységenként $\frac{c}{4}w_\omega$ energia esik.

Most figyelembe kell vennünk, hogy termikus egyensúlyban időegység alatt egységnyi frekvenciatartományban a fal minden eleme által emittált energiának meg kell egyeznie az ugyanezen elem által elnyelt (abszorbeált) energiával³².

³²Már korábbról tudjuk, hogy a felületegységre ráeső és a róla kiáramló teljesítmény megegyezik egymással (mindkettő $\pi \cdot \text{konst}$ -al egyenlő). A reflexió miatt azonban külön biztosítani kell, hogy az elnyelt energia legyen egyenlő a kisugárzott energiával.

Vezessük be a fal anyagi minőségére jellemző $A(\omega)$ *abszorpcióképességet* (abszorpciókonstanst), ami azt mutatja meg, hogy a falra eső energiának hányad részét nyeli el a fal ($0 \leq A(\omega) \leq 1$). Eszerint hőmérsékleti sugárzás esetében a fal egységnyi felülete időegység alatt $A(\omega) \cdot \frac{c}{4} w_\omega$ energiát nyel el. (A maradék $(1 - A(\omega)) \cdot \frac{c}{4} w_\omega$ rész a beesési szöggel egyenlő alatt változatlan frekvenciával visszaverődik).

Mint mondtuk, termikus egyensúlyban az abszorbeált és az emittált energiának egyenlőnek kell lennie egymással, vagyis teljesülnie kell a

$$\pi E(\omega) = A(\omega) \cdot \frac{c}{4} w_\omega$$

egyenlőségnek, amelynek az energiasűrűségre megoldott alakja a következő:

$$w_\omega = \frac{4\pi}{c} \cdot \frac{E(\omega)}{A(\omega)}. \quad (153)$$

Mint látjuk, adott hőmérsékleten valóban a falak emissziós és abszorpció tulajdonsága határozza meg a hőmérsékleti sugárzás spektrális összetételét. Mivel az emisszióképesség és az abszorpcióképesség erősen függ az anyagi minőségtől, megerősítve látjuk azt a várakozásunkat, hogy w_ω függ az üreg falának anyagi minőségétől. A Prévost-szabály azonban azt mutatja, hogy a jobban abszorbeáló (nagyobb $A(\omega)$ -jú) felület jobban emittál (az $E(\omega)$ -ja is nagyobb), tehát az $E(\omega)/A(\omega)$ *arány* anyagfüggése már gyengébb. Ennél azonban több is igaz. A termodinamika 2.Főtétele alapján ugyanis megmutatható, hogy *az $E(\omega)/A(\omega)$ arány a hőmérséklet és a körfrekvencia univerzális (a falak anyagi minőségétől független) függvénye* (Kirchhoff-tétel, 1859).

A Kirchhoff-tétel bizonyítása a következő:

Az olyan testeket, amelyek a felületükre eső összes sugárzást elnyelik ($A(\omega) = 1$), *abszolút fekete testnek* nevezzük. Az abszolút fekete test emisszióképességét $e(\omega)$ -val fogjuk jelölni.

Készítsünk üreget abszolút fekete testből. A fal hőmérséklete mindenütt legyen T . Az egyes fal-elemek sugárzás útján (is) cserélhetnek energiát, de ez úgy történik, hogy a hőmérsékleti egyensúly fennmarad. Vagyis, bármely $d\Sigma$ (belső) felületelemre érvényes, hogy a felületelem által egységnyi idő alatt emittált $\pi e(\omega) \cdot d\Sigma$ energia megegyezik azzal az energiával, amennyit ez a kiszemelt felületelem a fal többi részétől sugárzás formájában kap.

Cseréljük most le ezt a kiszemelt fal-elemet másik anyagra, amely már nem abszolút fekete (emisszió- és abszorpció-képessége $E(\omega)$, illetve $A(\omega)$), de a hőmérséklete ugyancsak T . A 2.Főtétel szerint nem jöhet létre spontán hőmérséklet-különbség a fal különböző anyagból álló részei között, mert ez az entrópia spontán növekedését jelentené (4.11 fejezet), ezért az új fal-elemnek szintén ugyanannyi energiát kell kisugároznia, mint amennyit elnyel. De a ráeső sugárzást a fal többi része határozza meg, ezért ez változatlanul $\pi e(\omega) \cdot d\Sigma$ -val egyenlő. Az anyagi minőség megváltozása miatt azonban az új elem ennek csak $A(\omega)$ -szorosát nyeli el és sugározza vissza, ezért

$\pi E(\omega) = A(\omega) \cdot \pi e(\omega)$, ahonnan

$$\frac{E(\omega)}{A(\omega)} = e(\omega).$$

Az $E(\omega)/A(\omega)$ arány tehát valóban független a felület anyagi minőségétől és megegyezik az abszolút fekete test emisszióképességével. A Kirchhoff-tételt ezzel beláttuk.

A Kirchhoff-tételt a (153)-mal kombinálva látjuk, hogy a hőmérsékleti sugárzás spektruma független a falak anyagi minőségétől és az üreg alakjától és arányos az abszolút fekete test emisszióképességével:

$$w_\omega = \frac{4\pi}{c} \cdot e(\omega). \quad (154)$$

A hőmérsékleti sugárzás spektruma tehát éppenúgy független a falaktól, mint a molekuláris gáz energiaeloszlása. Ez a felismerés jogosít fel arra, hogy a hőmérsékleti sugárzást ugyanolyan önálló termodinamikai rendszernek tekintsük, mint az üreget kitöltő gázt. Ettől a pillanattól kezdve van jogunk beszélni a hőmérsékleti sugárzás termodinamikájáról — és ezt megtehetjük annak ellenére, hogy a fal különböző elemeiből származó elektromágneses hullámvonulatok egyáltalán nem "ütközgetnek" egymással.

Megjegyzés: Egy olyan szobában, amelyet hőmérsékleti sugárzás tölt ki, a tárgyak nem láthatók. Az egyes tárgyak felületéről adott szögben visszavert $(1 - A(\omega)) \frac{c}{4\pi} w_\omega$ fényt ugyanis olyan $E(\omega)$ sugárzás (fényemisszió) kíséri, amely az előbbi pontosan az univerzális $e(\omega)$ spektrummá egészíti ki:

$$(1 - A(\omega)) \frac{c}{4\pi} w_\omega + E(\omega) \stackrel{(153)}{=} \frac{c}{4\pi} w_\omega \stackrel{(154)}{=} e(\omega).$$

Akármerre forduljunk is, mindenhol ugyanolyan mennyiségű és spektrális összetételű sugárzás jut a szemünkbe.

4.52. A hőmérsékleti sugárzás termodinamikája

Megmutatjuk, hogy a hőmérsékleti sugárzás egyik állapotegyenlete a következő:

$$P = \frac{1}{3} w. \quad (155)$$

Ez felel meg az ideális gáz $P = \frac{2}{3} w$ állapotegyenletének ($w = U/V$).

Tekintsünk egy üreget, amelyet hőmérsékleti sugárzás tölt ki. A határozottság kedvéért a fal legyen abszolút fekete. A fal P pontja körüli $d\Sigma$ felületelemből (143) szerint másodpercenként

$$e(\omega) \cdot d\omega \cdot d\Sigma \cdot \cos\vartheta \cdot do'$$

energia áramlik ki a ϑ körüli do' elemi térszögben az $(\omega, \omega + d\omega)$ frekvenciasávban (a jelölések ugyanazok, mint a 30. ábrán).

A sugárzási tér impulzusáramsűrűséggel is rendelkezik, ami az energiaáramsűrűség $1/c$ -szerese³³. A kisugárzás során folyamatosan impulzus áramlik az üreg belsejébe, aminek következtében a $d\Sigma$ felület a $-\vec{n}$ külső normális irányába mutató impulzusra tesz szert ("visszalökődik"). Az időegység alatt felvett impulzus nagyságát úgy kapjuk meg, hogy előző képletünket $1/c$ -vel való szorzással impulzusáramsűrűséggé alakítjuk, $\cos \vartheta$ -val történő szorzással kiszámítjuk ennek merőleges komponensét, majd pedig integráljuk az üreg belsejébe mutató irányokra.

Vegyünk fel egy Descartes-rendszert, amelynek az origója a P pont, z tengelye pedig \vec{n} irányú és vegyük figyelembe, hogy $do' = \sin \vartheta \cdot d\vartheta \cdot d\varphi$. A mondottak alapján a $d\Sigma$ által időegység alatt az emisszió következtében fölvett kifelé mutató impulzus a következő:

$$\frac{1}{c} \cdot e(\omega) \cdot d\omega \cdot d\Sigma \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} d\vartheta \cdot \cos^2 \vartheta \cdot \sin \vartheta = \frac{1}{c} \cdot e(\omega) \cdot d\omega \cdot d\Sigma \cdot \frac{2\pi}{3}.$$

De (154) szerint $e(\omega) = \frac{c}{4\pi} w_\omega$. Ha ezt az előbbi képletbe beírjuk, az impulzusra az

$$\frac{1}{6} w_\omega \cdot d\Sigma \cdot d\omega$$

kifejezést kapjuk.

Termikus egyensúlyban pontosan ugyanakkora kifelé mutató impulzust ad át $d\Sigma$ -nak az általa elnyelt sugárzás is, ezért ezt a képletet még meg kell szorozni 2-vel. Mivel a nyomás a fal egységnyi felülete által másodpercenként felvett (kifelé mutató) impulzussal egyenlő, ezért $P_\omega = \frac{1}{3} w_\omega$, ahol $P_\omega d\omega$ az $(\omega, \omega + d\omega)$ sávba eső spektrális komponensek által kifejtett nyomás. Ezt az összefüggést ω -ra integrálva kapjuk (155)-t.

Boltzmann 1884-ben levezetett egy második állapotegyenletet is, amely a molekuláris gázok $w = \frac{3}{2} nT$ ($n = N/V$) állapotegyenletével analóg. Ez a következő:

$$w = aT^4 \quad (a \equiv 4\sigma/c = konst). \quad (156)$$

Ezt az egyenletet *Stefan-Boltzmann törvény* néven szokás idézni: A hőmérsékleti sugárzás energiasűrűsége arányos az abszolút hőmérséklet negyedik hatványával (a σ konstans empirikus értéke $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$)³⁴.

³³Ez abból következik, hogy a g impulzussűrűség a w energiasűrűség $1/c$ -szerese (Elektrodinamika-jegyzet, 2.34 fejezet), és az áramsűrűség mindkét esetben a sűrűség c -szerese.

³⁴Az előző fejezetből tudjuk, hogy adott w -nél a fal egységnyi felülete által kibocsátott teljesítmény $\frac{c}{4}w$ -vel egyenlő. Ha ide beírjuk (156)-t, a kisugárzott teljesítményre a σT^4 kifejezést kapjuk. A megfigyelésből a kisugárzott teljesítmény határozható meg közvetlenül, ez indokolja a σ konstans használatát az a helyett.

A (156) igazolásához induljunk ki az 1.Főtételből:

$$dQ = dU + PdV = d(Vw) + \frac{1}{3}w \cdot dV = V \cdot dw + \frac{4}{3}w \cdot dV = V \frac{dw}{dT} \cdot dT + \frac{4}{3}w \cdot dV.$$

Ha a Q hőmennyiség állapotfüggvény volna (azaz adott T és V mellett a rendszer meghatározott mennyiségű "hőt" tartalmazna), akkor ebből az egyenletből leolvashatnánk a hőmennyiség T és V szerinti parciális deriváltjait. Mivel azonban $Q(T, V)$ függvény nem létezik, ezen az úton nem mehetünk tovább. Az entrópia azonban állapotfüggvény és kvázisztatikus folyamatban a $dS = dQ/T$ egyenlet segítségével kifejezhető dQ -n keresztül:

$$dS = \frac{V}{T} \cdot \frac{dw}{dT} \cdot dT + \frac{4w}{3T} \cdot dV.$$

Innen leolvashatók az $S(V, T)$ parciális deriváltjai:

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{V}{T} \cdot \frac{dw}{dT} \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{4w}{3T}.$$

A $\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}$ egyenlőségéből

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{V}{T} \cdot \frac{dw}{dT} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{4w}{3T} \right).$$

A kijelölt deriválás elvégzésénél használjuk ki, hogy w csak a hőmérséklettől függ, a térfogattól nem. Ezért

$$\frac{1}{T} \cdot \frac{dw}{dT} = \frac{4}{3T} \cdot \frac{dw}{dT} - \frac{4}{3} \cdot \frac{w}{T^2},$$

ahonnan

$$\frac{dw}{w} = 4 \frac{dT}{T}.$$

Ennek az egyenletnek az integrálásából nyerjük (156)-t. Ha ezt dS korábbi kifejezésébe írjuk, a

$$dS = 4aVT^2 \cdot dT + \frac{4}{3}aT^3 \cdot dV$$

egyenlőségre jutunk, ahonnan megkapjuk az entrópiát:

$$S = \frac{4a}{3}VT^3 + \kappa, \quad (157)$$

ahol κ az entrópia termodinamikai kifejezésében szükségképpen megjelenő önkényes állandó. A következő fejezetben megmutatjuk, hogy $\kappa = 0$, ezért a fejezet további képleteiben ezt az értéket használjuk.

A Stefan-Boltzmann törvény felhasználásával a jobboldalon a hőmérsékletet helyettesíthetjük az U belső energiával:

$$S = \frac{4}{3} (aVU^3)^{1/4}. \quad (158)$$

Ez egy U függvényében monoton növekvő konkáv függvény, amely a (44) képlet analogonja a hőmérsékleti sugárzás esetére.

34.Feladat: Adjuk meg a $PV = NT$ általánosított gáztörvény analogonját.

Megoldás: $P = \frac{a}{3}T^4$, amelyben nem fordul elő a térfogat.♣

35.Feladat: Adjuk meg a hőmérsékleti sugárzás szabadenergiáját.

Megoldás: Az $F = U - TS$ definíció alapján

$$F = -\frac{a}{3}VT^4. \quad (159)$$

36.Feladat: Adjuk meg az adiabaták egyenletét különböző változóiban.

Megoldás: Az adiabatákon $S = konstans$, ezért

$$T^3V = konstans \quad U^3V = konstans \quad P^3V^4 = konstans. \quad \clubsuit$$

37.Feladat: Határozzuk meg a hőmérsékleti sugárzás izotermáit, izobárjait és izochorjait.

Megoldás: A 29.feladat alapján az izotermák egyenlete $P = konstans$, az izobároké $T = konstans$, az egyetlen izochoré pedig $P = \frac{a}{3}T^4. \quad \clubsuit$

38.Feladat: Határozzuk meg a hőmérsékleti sugárzás hőkapacitásait.

Megoldás: A C_P -nek nincs értelme, mert a hőmérséklet nem növelhető úgy, hogy a nyomás állandó maradjon.

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 4aVT^3. \quad \clubsuit$$

4.53. A Planck-spektrum

A hőmérsékleti sugárzás statisztikus fizikájának alapkérdése: Hogyan függ w_ω a frekvenciától és a hőmérséklettől?

A probléma kísérleti vizsgálatát az teszi lehetővé, hogy w_ω arányos az abszolút fekete test $e(\omega)$ emisszióképességével. Fúrjunk egy zárt edényen kis lyukat. Ha az edény belső felülete elég szabálytalan, akkor a lyukon keresztül az üregbe bejutott fény szóródás útján gyakorlatilag nem tud kijutni belőle, ezért a lyuk abszolút fekete testként viselkedik, és a lyukból kiáramló sugárzás spektruma $e(\omega)$ -val lesz egyenlő. Ezt kell spektroszkópiai analízisnek alávetni.

A múlt század végen — elsősorban a Berliini Egyetemen — egyre pontosabb méréseket végeztek a w_ω függvényalakjának meghatározására. A mérések eleinte a nagy frekvenciák tartományára korlátozódtak. Azt találták, hogy w_ω az ω csökkenő függvénye.

1896-ban W. Wien elméleti megfontolások alapján arra a következtetésre jutott, hogy w_ω függvényalakja a következő:

$$w_\omega = \alpha \cdot \omega^3 e^{-\beta \cdot \omega/T}, \quad (\text{Wien-formula})$$

amelyben α és β konstansok. Ez a képlet eleinte összefért a kísérleti eredményekkel, de amikor a kísérleteket alacsonyabb frekvenciákra is kiterjesztették, eltérések mutatkoztak: kiderült, hogy a Wien-formula csak akkor ad jó eredményt, amikor (konstans hőmérsékleten) a frekvencia elég nagy, vagy (konstans frekvencián) a hőmérséklet elég alacsony (vagyis amikor $\beta\omega/T$ nagy).

A hőmérsékleti spektrum korrekt alakját a Planck-formula adja meg, amelyet Planck 1900 október 7-n, vasárnap, késő délután fedezett fel Berlinben, ahol az egyetem elméleti fizika tanszékét vezette (ezt a posztot Kirchhofftól örökölte). Planck közelről figyelhette a berlini fizikusok kísérleteit és már több év óta próbálkozott a spektrum megmagyarázásával.

A szóban forgó vasárnap délutánján a kísérletek egyik résztvevője, H. Rubens feleségével családi látogatást tett Planckéknál. Távozásuk előtt Rubens megjegyezte: a kísérletekből úgy látszik, alacsony frekvencián a spektrum arányos az abszolút hőmérséklettel.

A Wien-formula ezt nem tudja: $\omega \rightarrow 0$ -nál $\alpha\omega^3$ -ként viselkedik, ami nem függ T -től. A vendégek távozása után Planck íróasztalhoz ült, és rövid próbálgatás után rájött, hogyan lehet a Wien-formulát módosítani úgy, hogy $\omega \rightarrow 0$ -nál arányos legyen T -vel: az $e^{-\beta \cdot \omega/T}$ tényezőt $(e^{\beta \cdot \omega/T} - 1)^{-1}$ -el kell helyettesíteni:

$$w_\omega = \alpha \cdot \frac{\omega^3}{e^{\beta \cdot \omega/T} - 1}, \quad (\text{Planck-formula}).$$

Planck formulája $\omega \rightarrow \infty$ -nél visszaadja a Wien-formulát, $\omega \rightarrow 0$ -nál pedig az $e^{\beta\omega/T} \approx 1 + \frac{\beta\omega}{T}$ kifejtés következtében a

$$w_\omega \approx (\alpha/\beta) \cdot \omega^2 T \quad (\omega \rightarrow 0)$$

képletbe megy át.

Ez utóbbi képlet akkor már létezett: ugyanannak az 1900. évnek a nyarán Lord Rayleigh megmutatta, hogy ha az elektromágneses hullámokra alkalmazhatók volnának a klasszikus statisztikus mechanika módszerei, w_ω -nak $\omega^2 T$ -vel kellene arányosnak lennie. Akkor azonban már ismeretes volt, hogy nagy frekvenciákon ez a képlet nem lehet igaz, mert monoton nő ahelyett, hogy csökkenne.

Planck még aznap este levelezőlapon megküldte formuláját Rubensnek, aki megállapította, hogy kítűnően egyezik a mérésekkel. Ezután Planck hozzáfogott a képlet értelmezéséhez. Mivel w_ω nem függ attól, milyen objektumok sugározzák ki és nyelik el az üregben a fényt, legegyszerűbb lehetőségként feltételezte, hogy ezek az objektumok töltött harmonikus oszcillátorok. Kiderítette, hogy akkor kapja meg a korrekt spektrumot, ha az oszcillátorok energiáját kvantálnak tételezi fel (Kvantummechanika jegyzet 1.1 fejezet).

1906-ban Einstein rejtett logikai következetlenségre bukkant Planck gondolatmenetében: Planck a tárgyalás egyik részében kvantálnak, egy másikban — implicite — folytonosnak tételezte föl az oszcillátorok energiáját. 1916-ban Einstein adta meg a Planck-formula első következetes elméleti tárgyalását az atomi emissziós és abszorpciós folyamatok alapján.

Az alábbiakban a Planck-formulát a Bose-statisztika segítségével vezetjük le annak a feltételezésnek az alapján, hogy a hőmérsékleti sugárzás ideális fotongáz. Ez az értelmezés csak 1924 után vált lehetővé. Ekkor dolgozta ki ugyanis Bose és Einstein a Bose-statisztikát. A fotonhipotézis is csak a 20-as évek közepétől kezdve vált elismertté. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy a hőmérsékleti sugárzás ideális fotongázként történő felfogása elleplezi azt a tényt, hogy a fotonok csak a falak atomjaival hatnak kölcsön, egymással nem. Einstein 1916-s levezetése a foton-atom kölcsönhatáson alapul, ezért jobban tükrözi a valódi fizikai folyamatokat.

* * *

A vázlatos történeti áttekintés után áttérünk a Planck-spektrum levezetésére.

Mindenekelőtt emlékeztetünk rá (Kvantummechanika 3.2 fejezet), hogy a fotonhipotézis szerint az ω frekvenciájú sugárzás nulla tömegű, $\epsilon = \hbar\omega$ energiájú és $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ impulzusú ($k = \omega/c$, Elektrodinamika jegyzet (134) képlet) fotonokból áll. A fotonok 1-s spinű bozonok, ezért a nívók a, b, c, \dots indexébe a spinvetületet is bele kell érteni.

Az s spinű részecskék spinvetülete $2s + 1$ különböző értéket vehet fel a $(-\hbar s, +\hbar s)$ intervallumban. A nulla tömegű részecskék azonban kivételek. A kvantumtérelméletben megmutatják, hogy egy nulla tömegű s -spinű részecskének a mozgásirányra vetett spinvetülete (ezt *helicitásnak* nevezik) csak két értéket vehet föl: a $+\hbar s$ -t és a $-\hbar s$ -t. A foton két lehetséges helicitása tehát $\pm\hbar$ ³⁵.

A fotonok további megkülönböztető tulajdonsága az, hogy egyenként keletkezhetnek és tűnhetnek el (más folyamatban nem is vesznek részt). Ennek az a következménye, hogy a fotongáz kémiai potenciálja zérus. Valóban, adott hőmérsékleten akkor áll be az egyensúly, amikor a szabadenergia minimális, ezért a fotonok N száma mindaddig változik, amíg az F -nek nem lesz szélső értéke. Ennek feltétele nyilván

³⁵A két helicitásérték a síkhullámok két cirkuláris polarizációjának felel meg (Elektrodinamika jegyzet 2.29). A foton helicitását éppen a Planck-formulával kapcsolatban fedezte fel Bose. Amikor ugyanis ezt a formulát a fotonkép alapján próbálta levezetni, egy 2-s faktor eltérést talált. Ebből következtetett arra, hogy a fotonnak két polarizációs állapota van, amit a statisztikus súlyban figyelembe kell venni.

$\frac{\partial F}{\partial N} = 0$. Másrészt (72) szerint $\mu = \frac{\partial F}{\partial N}$, ezért egyensúlyban valóban $\mu_{foton} = 0$. A hőmérsékleti sugárzás (159) szabadenergiája nem tartalmazza N -t, ezért összhangban van ezzel a konklúzióval. Mivel a klasszikus gázok kémiai potenciálja nagy negatív szám, ezért a fotongáznak nem lehet klasszikus határeset.

Legyen $N_\omega d\omega$ a V térfogatú üregben azoknak a fotonoknak az átlagszáma, amelyeknek a frekvenciája az $(\omega, \omega + d\omega)$ intervallumba esik. A (131) szerint $\mu = 0$ és $\epsilon = \hbar\omega$ figyelembevételével

$$N_\omega \cdot d\omega = \frac{1}{e^{\hbar\omega/T} - 1} \cdot g(\omega) \cdot d\omega. \quad (160)$$

A $g(\omega) \cdot d\omega$ faktor a foton azon mikroállapotainak száma, amelyekben a frekvencia az $(\omega, \omega + d\omega)$ intervallumba esik. Az Elektrodinamika jegyzet 2.54 fejezete szerint a foton impulzusa a $p = \hbar k = \frac{\hbar\omega}{c}$ képlet szerint függ össze ω -val, ezért

$$g(\omega) \cdot d\omega = 2 \cdot \frac{V \cdot 4\pi p^2 \cdot dp}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3} \cdot d\omega. \quad (161)$$

Itt $V \cdot 4\pi p^2 \cdot dp$ a fázistér azon részének fázistérfogata, amelyben az impulzus a $(p, p + dp)$ intervallumba esik, ezért a tört az ilyen impulzusú mikroállapotok száma (a V térfogatban). A 2-s faktor a helicitás két lehetséges értékét veszi figyelembe.

Írjuk be (161)-t (160)-ba:

$$N_\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{\omega^2}{e^{\hbar\omega/T} - 1}.$$

A spektrális eloszlást a

$$w_\omega \cdot d\omega = \hbar\omega \frac{N_\omega}{V} \cdot d\omega$$

képlet határozza meg. Az ω frekvenciájú fotonok energiája ugyanis $\hbar\omega$, ezért a jobb-oldal valóban az átlagos energiasűrűség az $(\omega, \omega + d\omega)$ frekvenciasávban.

Ebből az összefüggésből nyerjük a Planck-spektrumot:

$$w_\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/T} - 1}. \quad (162)$$

Most meg kell mutatnunk, hogy a fotongáz elméletéből visszakapjuk a hőmérsékleti sugárzás már ismert termodinamikáját. Ehhez ki kell számítanunk valamelyik fundamentális függvényt. Az Ω -potenciál az, amelyre az 4.48 fejezet kész képletet tartalmaz.

Az $\Omega = \sum_a \Omega_a$ képletben az összegzés az adott esetben ω szerinti integrálást jelent a (161) súlyfaktoral:

$$\Omega = \int \Omega_\omega \cdot \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3} \cdot d\omega.$$

Az Ω_ω -t (130)-ból kapjuk meg:

$$\Omega_\omega = T \ln \left(1 - e^{-\hbar\omega/T} \right),$$

ezért

$$\Omega = T \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \omega^2 \cdot \ln \left(1 - e^{-\hbar\omega/T} \right) \cdot d\omega = T^4 \frac{V}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty x^2 \cdot \ln \left(1 - e^{-x} \right) \cdot dx.$$

Az x -integrál értéke $-\pi^4/45$, ezért

$$\Omega = -\frac{\pi^2}{45 \hbar^3 c^3} \cdot VT^4.$$

A $\mu_{foton} = 0$ következtében azonban Ω azonos F -el (ld. a (64), (91) képleteket), ezért

$$F = -\frac{a}{3} VT^4 \quad \left(a = \frac{\pi^2}{15 \hbar^3 c^3} \right). \quad (163)$$

Ez valóban ugyanaz a (159) szabadenergia, amelyet a hőmérsékleti sugárzásra kapunk. Az $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$ képlet felhasználásával újra megkapjuk az entrópia (157) képletét, de ezúttal a κ additív konstans automatikusan nullának adódik.

39.Feladat: Jelöljük ω_m -el azt a frekvenciát, amelynél a fekete sugárzás a legintenzívebb. Hogyan függ ω_m a hőmérséklettől?

Megoldás: Célszerű átírni (162) jobboldalát az

$$\frac{1}{\pi^2 c^3 \hbar^2 T^3} \cdot \frac{x^3}{e^x - 1}$$

alakba, ahol $x = \hbar\omega/T$. A függvénynek $x = 2,822$ -nél van maximuma, ezért

$$\omega_m = \frac{2,822}{\hbar} T.$$

Ez a *Wien-féle eltolódási törvény*, amelyet eredetileg a Wien-formulából vezettek le (a konstans értéke nélkül). Mennyiségileg fejezi ki azt a tapasztalatot, hogy a hőmérséklet növelésével a sugárzás spektruma a magasabb frekvenciák irányába tolódik el.♣

4.54. A szilárd anyagok fajhője

1819-ben Dulong és Petit kísérleteik alapján arra a következtetésre jutottak, hogy minden anyag atomsúlynyi mennyiségének fajhője $3R \approx 25$ J/K.mol (SI-ben kifejezve). Ha a hőmérsékletet joule-ban mérjük, akkor $R = N_A$, és ez a szabály azt fejezi

ki, hogy az egy atomra jutó hőkapacitás 3-al egyenlő. Hamarosan kiderült, hogy a szabály csak szilárd anyagokra érvényes, de a jelentősége ezzel alig csökkent. Számos anyag atomsúlyát a Dulong-Petit törvény alapján határozták meg.

A szabályt elméletileg Boltzmann igazolta 1871-ben annak a fizikai képnek az alapján, hogy a szilárd anyagokban minden atom harmonikus rezgőmozgást végez az egyensúlyi helyzete körül és a belső energia a független harmonikus oszcillátorok $E = \frac{p^2}{2m} + \frac{D}{2}r^2$ energiáinak az összegével egyenlő.

A számítást célszerű a kanonikus eloszlás alapján végezni. Az egy atomra vonatkozó kanonikus összeg a következő integrállal egyenlő:

$$Z_1 = \int e^{-\frac{1}{T} \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{D}{2}r^2 \right)} \frac{d^3p \cdot dV}{\sigma^3}.$$

A σ -t azért nem helyettesítettük $2\pi\hbar$ -al, mert a számítás harminc évvel a kvantumelmélet megjelenése előtt történt és azért vezet határozott végeredményre, mert a végképletből σ kiesik.

Az egyes atomokat egymástól független oszcillátoroknak tekintjük, ezért — a 4.44 fejezethez hasonlóan, — most is igaz, hogy az N atomot tartalmazó rendszer statisztikus összege Z_1^N -el egyenlő. Különbség azonban, hogy nem kell $N!$ -al osztani. A koordináták szerinti integrál ugyanis az $e^{-Dr^2/2T}$ tényező miatt most nem arányos a V térfogattal. Így automatikusan homogén elsőfokú kifejezést kapunk F -re, amit az $N!$ -al való osztás csak elrontana. Ezen a látszólagos következetlenségen nem kell megütköznünk, hiszen a Gibbs-faktoriális bevezetésének egyedüli értelme az volt, hogy nélküle nem kapnánk homogén elsőfokú kifejezéseket ott, ahol ez szükséges.

Mivel $p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$ és $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$, a Z_1 statisztikus összeg a $Z_{1x} \cdot Z_{1y} \cdot Z_{1z}$ szorzat alakjában írható, amelyben

$$Z_{1x} = \int e^{-\frac{1}{T} \left(\frac{p_x^2}{2m} + \frac{D}{2}x^2 \right)} \frac{dp_x \cdot dx}{\sigma}.$$

A Z_{1y} , Z_{1z} pontosan ugyanilyen integrál, ezért $Z = Z_{1x}^3$.

A Z_{1x} kiszámításához p_x és x helyett vezessük be az

$$u = \frac{p_x}{\sqrt{2mT}} \quad v = x \cdot \sqrt{\frac{D}{2T}}$$

új változókat. Ekkor

$$Z_{1x} = \frac{2T}{\sigma\omega} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(u^2 + v^2)} du \cdot dv,$$

ahol természetesen $\omega = \sqrt{D/m}$.

A fennmaradt kettős integrál könnyen kiszámítható síkbeli polárkoordinátákban ($u = r \cos \varphi$, $v = r \sin \varphi$, $du \cdot dv = r \cdot d\varphi$) és π -vel egyenlő. Ezért $Z_{1x} = \frac{2\pi}{\sigma\omega} T$ és Z_1 ennek a kifejezésnek a köbe.

A (117) alapján $F = -T \cdot \ln \left(\frac{2\pi T}{\sigma\omega} \right)^3$, amelynek ismeretében a belső energiát (75) segítségével lehet kiszámítani. Ez az a lépés, ahol σ kiesik és azt találjuk, hogy $u = 3T$. Azért írtunk kisbetűt, mert a számítás az egy atomra jutó belső energiát adta meg. Az egy atomra jutó fajhő innen nyilván $c = 3$ a Dulong-Petit szabállyal összhangban³⁶.

Levezetésünk lényegében a klasszikus (nem kvantum) statisztikus fizika *ekvipartíció tételének* az igazolása. A tétel azt mondja ki, hogy ha az energia az impulzusok és a koordináták kvadratikus függvénye, akkor termikus egyensúlyban minden kvadratikus tagra $T/2$ átlagenergia jut. Az ideális gáz molekuláinak az energiája tisztán kinetikus, csak impulzustól függő kvadratikus tagokat tartalmaz. Egyatomos molekulánál három ilyen tag van, amelyek p_x^2 -el, p_y^2 -el, p_z^2 -el arányosak. Kéttomos molekuláknál ezekhez még hozzájön kettő, amelyek a molekulák forgásával kapcsolatosak. Ezért jut egy molekulára az első esetben $3T/2$, a másodikban $5T/2$ energia³⁷.

1840 körül kezdték tapasztalni, hogy a gyémánt "anomálishan" viselkedik, a fajhője kisebb, mint ami a Dulong-Petit törvény alapján várható. A múlt század hetvenes éveiben végzett mérések alapján az is kiderült, hogy a fajhő nem is konstans, függ a hőmérséklettől, és ez a függés általában nem is gyenge. Hőmérséklet-függést korábban is észleltek, de mivel az elmélet konstans fajhőt jósolt, kísérleti hibának minősítették. Miután Dewar 1898-ban cseppfolyósította a hidrogént, hozzálátott, hogy a fajhőket egészen alacsony hőmérsékleten szisztematikus vizsgálat alá vesse. Méréseit — nem véletlenül, — a gyémánttal kezdte, és eredményeit 1905-ben publikálta. Azt találta, hogy 20 K és 80 K között a fajhő sokkal kisebb, mint a Dulong-Petit szabály alapján várható. Az is kiderült azonban, hogy az anomália magas hőmérsékleten eltűnik.

1906-ban az *Annalen der Physik* összefoglaló cikket közölt a fajhővel kapcsolatos problémákról. A folyóirat ugyanazon számában jelent meg Einstein dolgozata, amely a kvantumelmélet alapján magyarázatot ad a fajhő hőmérséklet-függésére. Ezzel a cikkel kezdődik a szilárd testek kvantumelmélete.

Einstein ugyanabból a fizikai modellből indult ki, mint Boltzmann, de figyelembe vette Planck kvantumhipotézisét, amely szerint az egydimenziós (lineáris) harmonikus

³⁶Szilárd anyagoknál a c_V és a c_P közötti különbség kicsi, ezért nem teszünk indexet a c -re. A számítás egyébként konstans térfogatra, a mérések konstans nyomásra vonatkoznak. A kísérleti összehasonlításnál a különbséget természetesen figyelembe vesszük.

³⁷Ez utóbbi fajhő érték valójában súlyos problémát jelentett a klasszikus elmélet számára. A kéttomos molekulák minden elképzelhető modellje ugyanis megengedi, hogy a molekula a rotáción kívül vibrációs mozgást is végezzen. Ez nyilván két újabb kvadratikus tagot jelent az energiában és az atom fajhőjének a tapasztalt $5T/2$ helyett $7T/2$ -vel kellene egyenlőnek lennie. A rejtélyt a kvantumelmélet oldotta meg, amely szerint — mint alább látni fogjuk, — a vibrációkra a mozgás kvantáltsága miatt az ekvipartíció tétele nem teljesül, és amikor a hőmérséklet sokkal kisebb mint a vibrációs energianívók közötti távolság, a molekula praktikusán merev rotátorként viselkedik.

oszillátor energiája a $h\nu = \hbar\omega$ egész számú többszöröse³⁸. Ennek a felfogásnak megfelelően

$$Z_{1x} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(\hbar\omega/T)n},$$

$$F = -3T \ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(\hbar\omega/T)n}.$$

Az összeg egyszerű geometriai sor, $q = e^{-\hbar\omega/T}$ hányadossal és $\frac{1}{1-q}$ -val egyenlő. Eszerint

$$F = -3T \ln \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/T}}.$$

A (75) felhasználásával innen

$$u = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) = \frac{3\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/T} - 1},$$

és a fajhő

$$c = \frac{\partial u}{\partial T} = 3 \left(\frac{\hbar\omega}{T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/T}}{\left(e^{\hbar\omega/T} - 1 \right)^2}.$$

Ezt a formulát találta Einstein a fajhőre.

Nézzük a határeseteket. Magas hőmérsékleteken a számlálóbeli exponens 1-nek tekinthető, a nevező zárójelében pedig $1 + \frac{\hbar\omega}{T}$ -vel közelítendő. Így

$$\lim_{T \rightarrow \infty} c = 3,$$

ami nem más, mint a Dulong-Petit szabály.

Az ellenkező határesetben

$$\lim_{T \rightarrow 0} c \approx 3 \left(\frac{\hbar\omega}{T} \right)^2 e^{-\hbar\omega/T} \rightarrow 0,$$

mivel $x \rightarrow \infty$ -nél $x^n e^{-x} \rightarrow 0$. Abszolút zérus fokon a fajhő nullához tart. A tapasztalat ezt igazolja, de a nullához tartás fenti, exponenciális jellegét nem.

A magyarázat nagyon tanulságos. Alacsony hőmérsékleten pontosabban írhatjuk le az anyag gerjesztéseit, ha a függetlennek tekintett atomokról a hanghullámokra térünk át. Kiderül, hogy a hanghullámok a fényhullámokhoz nagyon hasonlóan kvantumokból állónak képzelhetők. A hang kvantumjait *fononnak* nevezik. A fononok

³⁸A zéruspont-energia akkor még nem volt ismert. Az egyszerűség kedvéért most is elhagyjuk, mert a fajhőhöz nem ad járulékot.

éppúgy egyedenként keletkezhetnek és tűnhetnek el, mint a fotonok, ezért az ő kémiai potenciáljuk is zérus (4.53 fejezet). Energiájukat és impulzusukat az ω frekvencián és a \vec{k} hullámvektoron keresztül ugyanazok a képletek fejezik ki, mint a fotonok esetében. Két különbség van: az egyik az, hogy nem fénysebességgel, hanem hangsebességgel terjednek, és a polarizációs állapotok száma nem 2, hanem 3 (a tranzverzális polarizáción kívül longitudinális polarizáció is lehetséges). Mindezek alapján a fotongáz (163) szabadenergiájának ismeretében a fonongáz szabadenergiáját úgy kaphatjuk meg, hogy a képlet a koefficiensében c -t a hangsebességgel helyettesítjük és az a -t megszorozzuk $3/2$ -el. Ha a -n ezt a mennyiséget értjük, (163) a fonongázra is érvényes. Ha ebből (75) segítségével kiszámítjuk U -t és ezt T -szerint deriváljuk, azt találjuk, hogy a fonongáz fajhője — a fotongázéhoz hasonlóan (38.feladat) — a hőmérséklet csökkenésével úgy tart zérushoz mint T^3 . A kísérletek ezt igazolják, ezért alacsony hőmérsékleten egy kristály gerjesztéseit valóban felfoghatjuk úgy, mint fonongázt.

4.55. A 3.főtétel (Nernst-tétel)

A 3.főtétel tárgyalását az alacsony hőmérsékletek elérésének vizsgálatával kezdjük.

Állandó térfogat mellett az entrópia a hőmérséklet monoton növekvő függvénye, és adott hőmérsékleten a térfogat növelésével nő. Elegendően magas hőmérsékleten a klasszikus ideális gáz entrópiája szépen illusztrálja ezt a viselkedést.

Alacsony ($T \rightarrow 0$) hőmérsékleten — mint tudjuk, — figyelembe kell venni a kvantummechanikát, amelynek alapján ezekhez a tulajdonságokhoz hozzátehetünk egy harmadikat: $T \rightarrow 0$ -nál az ideális fermi- és bose-gáz entrópiája nullához tart.

Abszolút zérus fokon az ideális fermi-gáz jól meghatározott kvantumállapotban van: $\epsilon \leq \epsilon_F$ -nél minden nívó teljesen betöltött, ϵ_F fölött pedig üres. Ezt úgy is kifejezhetjük, hogy abszolút nulla fokon egyensúlyi állapotban a gáznak *egyetlen mikroállapota van*, amely egyben a makroállapota is. De akkor semmiféle információ nyereséggel sem jár, ha a makroállapoton kívül még azt is megtudjuk, milyen a rendszer aktuális mikroállapota. Más szavakkal kifejezve ugyanezt, abszolút zérus fokon egyensúlyi állapotban a mikroállapotokra nézve nincs információ-hiányunk, ezért $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$. Ezt (138) alapján be is lehetne bizonyítani az $S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T}$ összefüggés felhasználásával.

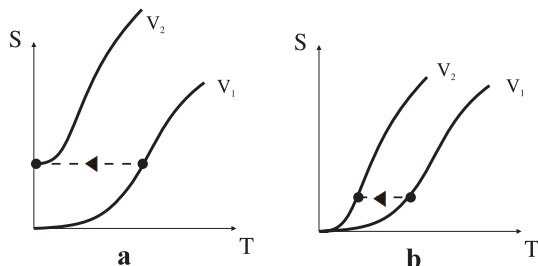
Hasonló gondolatmenet fotongázra is alkalmazható. A (160) szerint $T \rightarrow 0$ -nál $N_\omega \rightarrow 0$: abszolút nulla fokon az üregben igazi vákuum van. Betöltési számok segítségével ezt úgy fejezhetjük ki, hogy a $T = 0$ -hoz tartozó egyensúlyi állapotot csupa nulla betöltési szám jellemzi. A betöltési számok konkrét megadása azonban egy jól meghatározott kvantumállapotot jellemez. Speciálisan a nulla betöltési számokhoz tartozó kvantumállapot a *vákuum-állapot*. Gondolatmenetünk szempontjából az a lényeges, hogy abszolút nulla fokon a rendszer bizonyosan ebben a mikroállapotban van, és az entrópia $T = 0$ -n ennek következtében zérus. Ez egyébként $\kappa = 0$ következtében az entrópia (157) képletéből is következik.

A termodinamika 3.főtétele — másik nevén a *Nernst-tétel*, — ezeket az elméleti

eredményeket általánosítja: *Két olyan állapot entrópiájának a különbsége, amelyek kvázisztatikusan átalakíthatók egymásba, $T \rightarrow 0$ -nál nullához tart:*

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0. \quad (164)$$

A Nernst-tétel fontos következménye, hogy az abszolút nulla fok nem érhető el. Tegyük fel például, hogy egy dugattyúval lezárt gáz térfogatát kvázisztatikusan és adiabatikusan V_1 -ről kiindulva növelni kezdjük. A folyamat izentrópikus, ezért a gáz hőmérséklete csökken: a "térfogati entrópia" növekedését a "belső energia járulékának" csökkenése kompenzálja (4.20 fejezet). Tegyük fel, hogy mire a V_2 térfogathoz elérünk, a gáz hőmérséklete már abszolút nulla fokra csökkent. Mivel konstans térfogatnál az entrópia a hőmérséklet monoton növekvő függvénye ez csak akkor képzelhető el, ha $T = 0$ -n a V_2 térfogatú gáz entrópiája nagyobb, mint a V_1 térfogatúé (ld. a 31a. ábrát). A 3.főtétel azonban megköveteli, hogy $T = 0$ -n mindkét entrópia legyen ugyanakkora (31b.ábra). Ebben az esetben a V_2 térfogathoz tartozó hőmérséklet mindenképpen nagyobb, mint zérus, akármekkora legyen is V_2 .



31. ábra

Ha (164) teljesül, ez a bizonyítás akkor is érvényben maradna, ha $T = 0$ -n az entrópia közös értéke nullától különböző lenne. Mikor fordulhat elő, hogy az entrópia $T \rightarrow 0$ -nál zérustól különböző értékhez tart? Akkor, ha az anyag nem tiszta, hanem pl. elegykristály, amelynek komponensei abszolút zérus fokon is különféle elrendezésben helyezkedhetnek el a kristályrácsban. Az ilyen rendszernek $T = 0$ -n is sok különböző mikroállapota van, ezért az entrópiája nem zérus (*konfigurációs entrópia*). Ez a zérustól különböző érték azonban — a 3.főtétel szerint — közös azokban az egyensúlyi állapotokban, amelyek kvázisztatikusan átalakíthatók egymásba. A (164) érvényben marad, és az abszolút nulla fok ezeknek az anyagoknak a felhasználásával sem érhető el.

A Nernst-tétel jelentősége nem merül ki az abszolút nulla fok elérhetetlenségének a kimondásában. A tétel egy másik nem kevésbé fontos következménye a 19.feladattal illusztrálható. Mint a feladatban láttuk, a kémiai egyensúlyt a tömeghatás törvényén keresztül a kémiai egyensúlyi állandó értéke határozza meg. Ebben szerepel a K -val jelölt konstans, amely tartalmazza a reakcióban résztvevő anyagok

entrópiájában fellépő κ -t. A κ értékét a kvantumelmélet alapján elvben ki lehet számítani, de praktikusán ez csak az olyan nagyon egyszerű rendszerek esetében történhet meg, mint az ideális gáz. A legtöbb esetben az entrópiát empirikusan határozzák meg az (51) felhasználásával úgy, hogy a kalorimetrikusan mért C/T függvényt a hőmérsékletre integrálják. Ez az eljárás azonban csak konstans erejéig határozhatja meg az entrópiát és így nem teszi lehetővé, hogy az egyensúlyi állandó értékét kiszámíthassuk anélkül, hogy a kémiai reakcióban beálló egyensúlyt legalább egy hőmérsékleten ténylegesen megmérnénk. A Nernst-tétel jelentősége ebből a szempontból igen nagy, mivel különböző anyagokra közös kezdőértéket állapít meg az entrópiára. A 3.főtételt gyakran úgy fogalmazzák meg, hogy erre a közös kezdőértékre fektetik a hangsúlyt: Ha minden *elem* entrópiáját $T = 0$ -n stabilis állapotában nullának vesszük, akkor minden *anyag*nak pozitív az entrópiája, ami $T = 0$ -nál nullává válhat, és biztosan nulla lesz valamennyi egyszerű rendszerre, a vegyületeket is beértve.

4.56. Izentropikus folyamatok és a spin

A 4.20 fejezet végén megállapítottuk, hogy az entrópia különböző "járulékokból" áll össze és izentropikus folyamatokban az egyik járuléka a másik rovására változhat. Ezt a (100) Boltzmann-formulából is leolvashatjuk, ha figyelembe vesszük, milyen tényezőket tartalmaz Γ . A (105) számlálójában fellépő $\Delta\Omega$ fázistérfogat a $c_n P^{3N}$ "impulzustérfogat" és a V^N "koordinátatérfogat" szorzata. Izentropikus folyamatokban mindkettő változik, de úgy, hogy a szorzatuk állandó marad. Az első a "belső energia járuléka" (ideális gázoknál ez a kinetikus energia), a második a "térfogati járuléka" az entrópiához. Izentropikus folyamatban a kettő összege állandó. Ez a törvényszerűség fejeződik ki az adiabata $P \cdot V^{5/3} = konstans$ képletében.

Tegyük fel most, hogy a részecskék feles spinűek. A mikroállapot definíciójába ekkor bele kell érteni a spinvetületet is, amely a két $\pm\hbar/2$ értéket veheti fel. A \pm -k 2^N módon oszthatók el az N részecske között, ezért a mikroállapotok számában megjelenik egy 2^N tényező:

$$\Gamma_{sp} = \frac{2^N \cdot \Delta\Omega}{N! \cdot h^{3N}}$$

(az *sp* index a feles spinre utal).

A Boltzmann-formula alapján ebből az következik, hogy a feles spinű gáz entrópiája $N \ln 2$ -vel nagyobb, mint a spinnélküli részecskékből álló gázé.

Képzeljük most el, hogy a feles spinű részecskékből álló hőszigetelt ideális gázt mágneses térbe helyezzük. Mivel a spinnel mágneses nyomaték is társul, a spinnek többsége a mágneses mező irányába áll be (a határozottság kedvéért feltettük, hogy a spin és a mágneses dipólnyomaték azonos irányú). Legyen a mágneses mező olyan erős, hogy praktikusán az összes spint a maga irányába fordítja. Ekkor a spin nem ad járulékot a mikroállapotok számához, és ez utóbbi praktikusán megegyezik a spinnélküli ideális gáz (107)-ben felírt értékével:

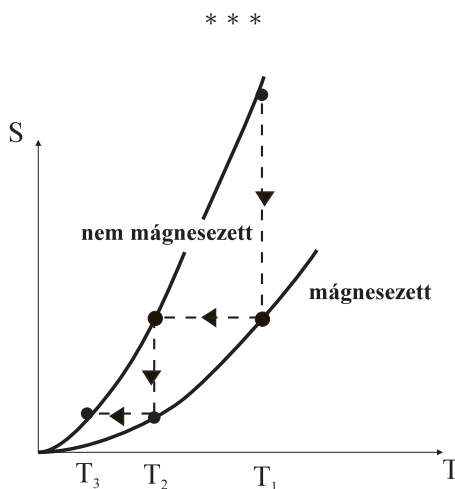
$$\Gamma = [e^\kappa \cdot u^{3/2} \cdot v]^N.$$

Most kvázisztatikusan szüntessük meg a mágneses mezőt. A mező eltűnése után a mikroállapotok számában megjelenik a 2^N faktor:

$$\Gamma_{sp} = [2 \cdot e^\kappa \cdot u'^{3/2} \cdot v]^N.$$

A hűszigetelés és a kvázisztatikusság miatt a folyamat izentropikus, azaz $\Gamma = \Gamma_{sp}$. Mivel a spin és a mozgás között mindig van kapcsolat (spin-pálya kölcsönhatás), az egyenlőség teljesülhet úgy, hogy a részecskék u mozgási energiája $u' = (1/2)^{2/3}u$ -ra csökken: *adiabatikus demágnesezéskor*³⁹ a gáz lehűl. A hőmérséklet-csökkenés mértéke ugyanannyi, mint amikor izentropikusan a térfogatot kétszeresére növeljük.

Spines részecskékből álló gáz entrópiája tehát három részből tevődik össze: impulzus-, koordináta- és spinjárulékból. Izentropikus folyamatokban a járulékok összege állandó, és ez felhasználható arra, hogy az egyik járulékot változtassuk a másik rovására.



32. ábra

Az alacsony hőmérséklet világrekordját (kb. $20 \text{ nK} = 2 \times 10^{-8} \text{ K}$) adiabatikus demágnesezéssel érték el. A fenti gondolatmenetünk ennek az eljárásnak az elvét illusztrálta az ideális gáz példáján. Amit a laboratóriumban hűtenek, az természetesen nem ideális gáz. Azonban általában igaz marad, hogy azonos hőmérsékleten a mágnesezett minta entrópiája alacsonyabb, mint a mágnesezetlené. A hőmérséklet csökkenésével mindkettő csökken, és — a 3.Főtétel szerint — az abszolút nulla fokhoz közeledve a két görbe egyre közelebb kerül egymáshoz (ld. a 32.ábrát).

³⁹Pontosabb lenne izentropikus demágnesezést mondani.

A hűtési eljárás a következő: A T_1 hőmérsékletű mágnesezetlen mintát hirtelen, irreverzibilis módon felmágnesezik. Az egyensúly beállta után a minta állapotát a mágnesezett állapothoz tartozó görbe T_1 hőmérsékletű pontja reprezentálja. A minta entrópiája lecsökken, de ezt a csökkenést berendezés mágneses teret létrehozó része bőven kompenzálja. Ezután kvázisztatikusan és adiabatikusan megszüntetik a mágneses teret, miközben a minta állapota átkerül a mágnesezetlen görbe ugyanazon entrópiájú pontjába. Ebben a lépésben történik a hűtés. Ez a két lépés ezután újra és újra megismételhető, közben a minta hőmérséklete egyre alacsonyabbá válik. A 3.főtétel azonban megköveteli, hogy a mágnesezett és a mágnesezetlen állapot entrópiája $T \rightarrow 0$ -nál ugyanahhoz az értékhez tartson, és megakadályozza, hogy az abszolút nulla fokot elérjük.

FÜGGELÉK

A feltételes szélsőérték probléma

A statisztikus eloszlások tárgyalásakor az információmennyiség maximumát különböző (*kényszer*)feltételek teljesülése mellett kell meghatároznunk attól függően, hogy milyen típusú makroállapot entrópiáját keressük. Az izolált rendszer (a mikrokanonikus eloszlás) esetében csak egy ilyen feltételünk volt, az, hogy a p_i valószínűségek összege legyen 1. Ezt nem volt nehéz figyelembe venni. A kanonikus ill. a nagy kanonikus eloszlásnál a feltételek száma nagyobb (kettő, ill. három) és a matematikai formájuk is bonyolultabb. Ezekben az esetekben már kifizetődő a feltételes szélsőérték problémákra kidolgozott általános eljárást követni, amelyet az alábbiakban ismer-tetünk.

Egy $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ függvénynek ott van *feltétel nélküli* szélső értéke, ahol az f megváltozása *minden irányban* zérus:

$$df = \frac{\partial f}{\partial x_1} dx_1 + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_n} dx_n = 0 \quad \forall dx_1, \dots, dx_n. \quad (1)$$

Mivel a (dx_1, \dots, dx_n) -k által kijelölt irány tetszőleges, megengedhetjük, hogy egy kivételével mind zérus legyen. Így azt találjuk, hogy feltétel nélküli szélső érték csak ott lehet, ahol

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n.$$

Legyen most k darab

$$\varphi_\alpha(x_1, \dots, x_n) = c_\alpha \quad \alpha = 1, \dots, k \quad (2)$$

kényszerfeltétel (a c_α -k konstansok). Az f megnövekedésének, df -nek a kiszámításánál a dx_i -k most nem lehetnek tetszőlegesek. Csak az olyan dx_i -k megengedettek, amelyekre (2) mellett a $\varphi_\alpha(x_1+dx_1, \dots, x_n+dx_n) = c_\alpha$ is teljesül. Ez a feltétel $\varphi_\alpha(x_1, \dots, x_n) + \sum_{i=1}^n \frac{\partial \varphi_\alpha(x_1, \dots, x_n)}{\partial x_i} dx_i = c_\alpha$ alakban is írható, amelyből (2) következtében

$$d\varphi_\alpha = \frac{\partial \varphi_\alpha}{\partial x_1} dx_1 + \dots + \frac{\partial \varphi_\alpha}{\partial x_n} dx_n = 0 \quad \alpha = 1, \dots, k. \quad (3)$$

A szélsőérték számításánál csak azok a dx_i -k veendők figyelembe amelyek ezeket az egyenleteket kielégítik. Feltételes szélső érték ott lesz, ahol a df az *ilyen* dx_i -kre eltűnik.

A feladat legcélszerűbb tárgyalási módja a *multiplikátor módszer*. Ennek lényege, hogy az f feltételes szélső értéke helyett a

$$\Phi(x_1, \dots, x_n) = f(x_1, \dots, x_n) - \sum_{\alpha=1}^k \lambda_{\alpha} [\varphi_{\alpha}(x_1, \dots, x_n) - c_{\alpha}]$$

függvény feltétel nélküli szélső értékét keressük az x_1, \dots, x_n változók, valamint a λ_{α} multiplikátorok szerint. Ennek feltétele:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x_i} = 0 \quad i = 1, \dots, n \quad (4)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \lambda_{\alpha}} = 0 \quad \alpha = 1, \dots, k. \quad (5)$$

Részletesebben:

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} = \sum_{\alpha=1}^k \lambda_{\alpha} \frac{\partial \varphi_{\alpha}}{\partial x_i} \quad i = 1, \dots, n$$

$$\varphi_{\alpha}(x_1, \dots, x_n) = c_{\alpha} \quad \alpha = 1, \dots, k.$$

A második sorban maguk a kényszerfeltételek állnak, ezek tehát Φ feltétlen szélső értékénél teljesülnek. Az első sort szorozzuk dx_i -vel és összegezzük i szerint:

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} dx_i = \sum_{\alpha=1}^k \lambda_{\alpha} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{\partial \varphi_{\alpha}}{\partial x_i} dx_i,$$

amelyet

$$df = \sum_{\alpha=1}^k \lambda_{\alpha} \cdot \left(\frac{\partial \varphi_{\alpha}}{\partial x_1} dx_1 + \dots + \frac{\partial \varphi_{\alpha}}{\partial x_n} dx_n \right) \quad (6)$$

alakba is írhatjuk.

A jobboldal általában nem zérus, és így df sem az, de feltételes szélső értéknél ez nem is szükséges. *Valahányszor azonban (3) teljesül, akkor $df = 0$!* Mivel a kényszerfeltételeket már kielégítettük, ez elegendő a feltételes szélső érték probléma megoldásához.

A feltételes szélsőérték probléma megoldásához tehát a (4), (5) egyenletrendszer megoldása szükséges. Ebből megkapjuk a bennünket érdeklő x_i -ket, és a — látszólag — érdektelen λ_{α} multiplikátorokat is.

Ez utóbbiak azonban fontos jelentéssel bírnak. Írjuk (6)-t

$$df = \sum_{\alpha=1}^k \lambda_{\alpha} \cdot d\varphi_{\alpha} \quad (7)$$

alakba. Ez a képlet abban a pontban érvényes, ahol f -nek feltételes szélső értéke van. A képletből leolvasható, hogy λ_α azt mutatja meg, mennyivel változik meg az f szélső értéke, amikor φ_α $d\varphi_\alpha$ -val megváltozik. Amikor a φ_α -ra előírt c_α számot megváltoztatjuk, akkor nyilván $d\varphi_\alpha = dc_\alpha$ és így

$$df = \sum_{\alpha=1}^k \lambda_\alpha \cdot dc_\alpha,$$

ahonnan

$$\lambda_\alpha = \frac{\partial f}{\partial c_\alpha}. \quad (8)$$