

4. A MÁSODIK FŐTÉTEL MATEMATIKAI KIAKNÁZÁSA

Ahogy már a Carnot-körfolyamatról szóló fejezetből is kiderült, a második főtétele sokkal több, mint az irreverzibilitás pusztán kimondása: annak, hogy az adiabatikus folyamatokkal elérhető és el nem érhető állapotokat egy felület választja el egymástól, amelyen az állapotnak egy bizonyos egyértékű függvénye, az entrópia állandó értéket vesz fel, messzemenően nemtriviális következményei vannak. Ezeket tekintjük át most az eddigieknél részletesebben.

Az egyensúlyi állapotokat teljesen meghatározza pl. az extenzív állapot-határozók teljes rendszere: $U, V, \{N_i\}$, tehát egyensúlyban az entrópia ezen változók függvényeként adható meg: $S = S(U, V, \{N_i\})$. Ezt a függvényt változóinak *lassú* változtatásával: az elvben tetszőleges pontosságban megvalósítható kvázisztatikus, közelítőleg reverzibilis folyamatokkal lehet kimérni, felhasználva, hogy ilyen folyamatokra $DQ = TdS$. A fentemlített választófelületeken $S = \text{const}$, következésképpen $DQ = 0$, vagyis ezek a felületek egybeesnek az első főtételel kapcsolatban definiált *adiabatákkal*.

Az $S(U, V, \{N_i\})$ függvény létezésének a $\oint dS = 0$ körintegrálos feltétel alakjában való kihasználására elegendő példa maga a Carnot-féle körfolyamat, a maga fontos következményeivel. A feltétel differenciális alakjának kiaknázására térjünk át az U, V változókról a T, V változókra (az $\{N_i\} = \text{const}$ mennyiségeket most nem kell kiírni), és számoljuk ki részletesen a

$$\partial^2 S / \partial V \partial T = \partial^2 S / \partial T \partial V$$

egyenlet következményeit. Megmutatjuk, hogy a fontos $(\partial U / \partial V)_T$ mennyiséget, amely a molekulák közötti belső erők ellenében végzett munka mértéke, a fenti egyenlet segítségével ki lehet számítani a $p(T, N/V)$ állapotegyenletből:

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.}$$

A levezetéshez írjuk ki S megváltozását a T, V változóiban: $dS = DQ/T = (dU + pdV)/T$, amiből az első parciális deriváltak:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right), \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V.\end{aligned}$$

Ebből kiszámítva a keresztbevett második parciális deriváltakat és felhasználva $U(V, T)$ keresztbevett parciálisainak egyenlőségét, kapjuk a fenti bekeretezett eredményt.

Ideális gázra a $pV = NRT$ állapotegyenletből $T(\partial p/\partial T)_V = p$, ezért ilyen rendszerre $(\partial U/\partial V)_T = 0$, amit eddig a Joule–Gay-Lussac kísérletre és a hozzá csatlakozó kvalitatív megfontolásra hivatkozva tudhattunk. Most kiderült, hogy a belső erők hiánya a második főtélen keresztül „bele van kódolva” az ideális gáz állapotegyenletébe.

A bekeretezett egyenletet visszahelyettesítve $(\partial S/\partial V)_T$ kifejezésébe és felhasználva a $(\partial U/\partial T)_V = C_V$ definíciót, az entrópia megváltozására ez adódik:

$$dS = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV + \frac{C_V}{T} dT,$$

vagyis az entrópia változásait egy mechanikai (nyomás) és egy kalorimetriás (hőkapacitás) mérésből kaphatjuk meg.

Ideális gázra $(\partial U/\partial V)_T = 0$ miatt $(\partial U/\partial T)_V = C_V = Nc_V$ független a térfogattól ($c_V(T)$ a mólhő, amely az ideális gáz molekuláinak belső gerjesztésein keresztül a kémiai részletekre érzékeny), továbbá $(\partial p/\partial T)_V = p/T = NR/V$, ami független a hőmérséklettől, így a fenti egyenletet külön integrálhatjuk V és T szerint. Az eredményben szerepel egy integrációs állandó, amelyből leválasztunk egy $-NR \ln N$ tagot, hogy a végeredményt így írhatjuk:

$$S_{id. \text{ gáz}} = N \left[s_0 + R \ln \left(\frac{V}{N} \right) + \int_0^T \frac{c_V(T')}{T'} dT' \right],$$

ami explicite tükrözi, hogy homogén, adott N/V moláris koncentrációjú

anyagban az entrópia arányos az anyagmennyiséggel. Az ideális gáz termodinamikájára a későbbiekben még visszatérünk.

- A keresztbevett parciális deriváltak egyenlőségén (a Maxwell-relációkon) alapuló módszernek óriási hajlékonyságot ad a termodinamikai potenciálok felhasználása, mivel ezek valamennyien állapotfüggvények, amelyek más és más változóktól függve, más és más Maxwell-relációkat szolgáltatnak. Egy fontos, de mérésrel vagy mikroszkópikus elmélettel (statisztikus fizikával) nehezen megkapható mennyiséget gyakran ezek segítségével fejezhetünk ki barátságosabb adatok segítségével.

Foglaljuk össze a formulákat, a T, p, S, V változókra szorítkozva (más változókra való kiterjesztés sem nehezebb), és igyekezzünk jól megjegyezni az előjelekben megnyilvánuló szabályosságokat (az $S \leftrightarrow T$ ill $V \leftrightarrow p$ változócserevel kapcsolatos jelváltást):

$$U(S, V) : \quad dU = TdS - pdV \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$$

$$F(T, V) = U - TS : \quad dF = -SdT - pdV \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

$$H(S, p) = U + pV : \quad dH = TdS + Vdp \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p$$

$$G(T, p) = U - TS + pV : \quad dG = -SdT + Vdp \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Ezeket a későbbiekben még sokszor fogjuk használni.

- A termodinamika matematikai eszköztárának nélkülözhetetlen részét képezik még a *Jacobi-determinánsok*, amelyek a Maxwell-relációkkal nem kezelhető változóhelyettesítéseket teszik lehetővé:

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} (\partial u / \partial x)_y & (\partial u / \partial y)_x \\ (\partial v / \partial x)_y & (\partial v / \partial y)_x \end{vmatrix}$$

Az alkalmazások az alábbi tulajdonságokon alapulnak:

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(s, t)} \frac{\partial(s, t)}{\partial(x, y)};$$

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, v)} = \frac{\partial(v, u)}{\partial(v, x)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_v.$$

Példaképpen álljon itt egy sokszor használt Jacobi-determináns:

$$\frac{\partial(S, V)}{\partial(T, p)} = \begin{vmatrix} (\partial S / \partial T)_p & (\partial S / \partial p)_T \\ (\partial V / \partial T)_p & (\partial V / \partial p)_T \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} C_p / T & -V\alpha \\ V\alpha & \kappa_T \end{vmatrix} = -\frac{V\kappa_T}{T} \left(C_p - \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T} \right),$$

ahol a jobb felső sarok kiszámításánál igénybe vettünk egy Maxwell-relációt.

Az eddigiekből két alapvető eredmény kapható. Az egyik a kétféle fajhő különbsége:

$$C_V = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} = \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, p)} \frac{\partial(T, p)}{\partial(T, V)} = T \frac{-V\kappa_T}{T} \left(C_p - \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T} \right) \frac{-1}{V\kappa_T}$$

vagyis

$$\boxed{C_p - C_v = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T}};$$

a másik a kétféle kompresszibilitás aránya: az adiabatikus kompresszibilitás $\kappa_S = (-1/V)(\partial V / \partial p)_S$ definícióját célbavéve

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S = \frac{\partial(V, S)}{\partial(p, S)} = \frac{\partial(V, S)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(p, T)}{\partial(p, S)} = \frac{C_V}{T} \kappa_T \frac{T}{C_p},$$

amiből

$$\kappa_S/\kappa_T = C_V/C_p.$$

- A **homogenitás** kérdése több, mint matematika. Arról van szó, hogy homogén, adott hőmérsékletű, nyomású, koncentrációjú anyag entrópiája, energiája, térfogata és az egyes komponensek mennyisége (mólszáma) arányos a teljes anyagmennyiséggel: két liter tej energiája, entrópiája, térfogata, összetevőinek mennyisége kétszer annyi, mint egy liter tejé. Ez azonban fizikailag korántsem triviális! Az energia, anyagmennyiség és térfogat egy része a felülethez kötődik, így a homogenitás eleve csak a nagy térfogat, elhanyagolható felület határesetében valósulhat meg. Az energiába külön nem-additív járulékot adhatnak hosszútávú erők, amelyek általában (pl. egy elektrolit-oldat-beli szabad töltések Coulomb-kölcsönhatása) az ellentétes töltések által leárnyékolódnak, de pl. gravitációval ez nem történik meg. A legkevésbé „természetes” mégis az entrópia lineáris növekedése az anyag mennyiségével, ami csak a kvantummechanika alapján érthető: különböző anyagokat összeöntve a keveredés entrópiánövekedést okoz, de azonos anyag mennyiségét növelve nem történik keveredés, mivel az azonos molekulák megkülönböztethetetlenek, helycseréjükkel nem jön létre új mikroszkópikus állapot! Gibbs géniuszát dicséri, hogy a leselkedő ellentmondást felismerte, és az akkor még nem létező kvantummechanika hiányában is megadta a helyes megoldást: az entrópia homogenitásának elfogadását.

Ha elfogadtuk a fizikailag indokolt homogenitás tulajdonságát, kézenfekvő ennek az a matematikai kifejezése, hogy az $U(S, V, N_i)$ függvény homogén elsőfokú:

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N_i) = \lambda U(S, V, N_i),$$

amiből Euler nyomán λ szerint deriválva, majd $\lambda = 1$ -et véve, adódik:

$$\frac{\partial U}{\partial S} S + \frac{\partial U}{\partial V} V + \sum_i \frac{\partial U}{\partial N_i} N_i = U.$$

Felhasználva U parciális deriváltjainak ismert jelentését, megkapjuk a termodinamikai *Euler-relációt*:

$$U = TS - pV + \sum_i \mu_i N_i.$$

Felhasználva a szabadentalpia $G = U - TS + pV$ definícióját, eredményünket Gibbs és Duhem nyomán így is írhatjuk:

$$G = \sum_i \mu_i N_i,$$

ami arra utal, hogy a komponensek kémiai potenciáljai nem függetlenek, hiszen összegük kötött¹. Egyetlen komponens esetén ez a fontos összefüggés adódik:

$$\mu = \frac{G}{N} = \frac{U - TS + pV}{N},$$

ami arra utal, hogy a kémiai potenciál akkor alacsony, ha az energia kicsi, *vagy az entrópia nagy*: ezért áramlik az anyag olyan körülmények felé, ahol entrópiája növekedhet, pl. ahol hígabb oldatba kerülhet.

A fenti Gibbs-Duhem összefüggést átírhatjuk a szokásosabb differenciális alakra is, felhasználva G differenciáljának régebből ismert alakját:

$$dG = \sum_i (\mu_i dN_i + N_i d\mu_i) = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i,$$

kiejtve a kieső tagokat, megkapjuk a fontos

$$\sum_i N_i d\mu_i = -SdT + Vdp$$

Gibbs-Duhem relációt, ami a diffúziót, kémiai reakciókat, fázisátalakulásokat hajtó kémiai potenciál változások közül lövi ki a nem függetleneket.

Egykomponensű rendszer esetén bevezetve az $s = S/N$ moláris entrópiát és a $v = V/N$ móltérfogatot, ezt kapjuk:

¹Vegyük észre, hogy a jobboldal csak látszólag lineáris függvénye az N_i mólszámoknak, hiszen a kémiai potenciálok maguk is függenek a keverési arányoktól!

$$\boxed{d\mu = -sdT + vdp}.$$

AZ EGYENSÚLY STABILITÁSA

Térjünk vissza a korábban megismert egyensúlyfeltételekhez. Ezek valamilyen állapotfüggvény szélsőértékéhez kapcsolódnak, amelynek elérését első deriváltjainak eltűnésén ellenőrizzük. Az egyensúly stabilitása azon múlik, hogy az illető függvénynek valóban a megkívánt irányú szélsőértéke van (az entrópiának maximuma, a többi potenciáloknak a feltételeknek megfelelően minimuma).

Akárcsak az egyensúlyfeltételeknél, a végső eredmény független attól, hogy milyen feltételrendszerből indulunk ki. Válasszuk kiindulásul a szokásos, egy végtelen kiterjedésű, állapotát kvázisztatikusan változtató tartállyal összezárt rendszert. A tartály hőmérséklete $T_{k\ddot{u}ls\ddot{o}}$, nyomása $p_{k\ddot{u}ls\ddot{o}}$, az i -edik komponens kémiai potenciálja $\mu_i^{k\ddot{u}ls\ddot{o}}$. Ha az így összetett rendszer izolált, akkor egyensúlyának a teljes entrópia maximuma felel meg:

$$S_{teljes} = S + S_{k\ddot{u}ls\ddot{o}} = maximum$$

az alábbi mellékfeltételek mellett:

$$U_{teljes} = U + U_{k\ddot{u}ls\ddot{o}} = const,$$

$$V_{teljes} = V + V_{k\ddot{u}ls\ddot{o}} = const,$$

$$N_i^{teljes} = N_i + N_i^{k\ddot{u}ls\ddot{o}}, \quad \forall i.$$

Ha egyensúlyban S_{teljes} maximális, akkor az egyensúlyból elmozdulva csökken:

$$\begin{aligned} \delta S_{teljes} &= \delta S + \delta S_{k\ddot{u}ls\ddot{o}} \\ &= \delta S + \frac{1}{T_{k\ddot{u}ls\ddot{o}}} (\delta U_{k\ddot{u}ls\ddot{o}} + p_{k\ddot{u}ls\ddot{o}} \delta V_{k\ddot{u}ls\ddot{o}} - \sum_i \mu_i^{k\ddot{u}ls\ddot{o}} \delta N_i^{k\ddot{u}ls\ddot{o}}) \\ &= \delta S - \frac{1}{T_{k\ddot{u}ls\ddot{o}}} (\delta U + p_{k\ddot{u}ls\ddot{o}} \delta V - \sum_i \mu_i^{k\ddot{u}ls\ddot{o}} \delta N_i) < 0, \end{aligned}$$

ahol a külső tartályra alkalmaztuk a kvázisztatikusságból eredő formulákat és kihasználtuk a mellékfeltételeket.

Most fejtük sorba a minket érdeklő részrendszerre vonatkozó δU -t az egyensúly körül: $\delta U \approx T\delta S - p\delta V + \sum_i \mu_i \delta N_i + \delta^2 U$, ahol T , p és μ_i a részrendszer hőmérséklete, nyomása ill. i -edik komponensének kémiai potenciálja az egyensúlyban, $\delta^2 U$ pedig a sorfejtés kvadratikus tagjait jelöli. Visszahelyettesítve δS_{teljes} fenti formulájába, ismét látjuk, hogy az egyensúly feltétele a lineáris tagok kiejtése: $T = T_{külső}$, $p = p_{külső}$, $\mu_i = \mu_i^{külső}$; ha ez teljesül, akkor végül ez adódik:

$$\delta S_{teljes} \approx -\frac{1}{T} \delta^2 U,$$

amiből az egyensúly stabilitásának feltétele

$$\delta^2 U > 0.$$

A stabilitásfeltétel következményeinek felderítésében $\delta^2 U$ -t bármilyen termodinamikai változók teljes rendszerének függvényeként tekinthetjük. Megmaradva az eddig használt extenzív változóknál, ha a rendszer komponenseinek száma c , akkor a $\delta^2 U(S, V, \{N_i\})$ kvadratikus alak $2+c$ változó függvénye. A pozitív definitivás matematikai feltétele az, hogy a második deriváltak mátrixának $2+c$ aldeterminánsa pozitív legyen. Első változónak viszont sorra akármelyiket választhatjuk, így könnyebben kezelhető ekvivalens feltételt jelent az egy-egy változó szerinti második parciális deriváltak pozitivitása:²

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \frac{\partial T}{\partial S} = \frac{T}{C_V} > 0,$$

amiből következik a fajhő pozitivitása: $C_V > 0$;

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = \frac{\partial(-p)}{\partial V} = \frac{1}{V\kappa_S} > 0,$$

amiből következik az adiabatikus kompresszibilitás pozitivitása: $\kappa_S > 0$; végül

$$\frac{\partial^2 U}{\partial N_i^2} = \frac{\partial \mu_i}{\partial N_i} > 0, \quad \forall i.$$

²Itt a vége az előadásban el nem hangzott levezetésnek!

Ha $S, V, \{N_i\}$ helyett $T, p, \{N_i\}$ változóiban fejtjük sorba δU -t, akkor ugyanígy adódik

$$C_p > 0$$

és

$$\kappa_T > 0.$$

Ha a fentiekhez hozzávesszük a korábbiakban megismert $C_p - C_V = TV\alpha^2/\kappa_T$ és $\kappa_T/\kappa_S = C_p/C_V$ összefüggéseket, akkor a stabilitást kifejező egyenlőtlenségeket a következőkkel egészíthetjük ki:

$$C_p > C_V,$$

$$\kappa_T > \kappa_S.$$

A stabilitásfeltételek nem triviálisak! Ez többféleképpen szemléltethető:

1. FÁZISSTABILITÁS

Körülöttünk gyakran jönnek létre termodinamikailag nem stabil rendszerek, amelyekben ilyenkor *fázisszétválás* megy végbe:

- Ha a hőkapacitás negatív, a hőmérséklet véletlen inhomogenitásai kisímulás helyett felerősödnek: a hidegebb részek hőfelvétellel tovább hűlnek, a melegebb részek hőleadással tovább melegednek, míg végül a meleg részek pl. kristályból folyadékká majd gőzzé alakulnak, a hideg részek pedig gőzből folyadékká majd kristállyá: a kezdetben egynemű anyag különböző halmazállapotú részekre esik szét.
- Ha a kompresszibilitás negatív, a sűrűség véletlen inhomogenitásai erősödnek fel: a ritkább részeknek nagyobb, a sűrűbbeknek kisebb lesz a nyomása, ami a ritkább részek kitágulását, a sűrűbbek összenyomódását indítja el: az anyag ritka és sűrű részekre esik szét, pl. egy gőzből cseppek kondenzációja indul meg.
- Ha egy oldott anyag kémiai potenciálja a koncentráció növekedésével csökken, akkor az anyag oda áramlik át, ahol már nagy a koncentráció: a kezdetben homogén oldat (ötvozlet) szétesik nagy és

kis koncentrációjú részekre. Az anyagtudomány egyik jelentékeny feladata ilyen széteséstől megvédeni a termodinamikailag instabil állapotban befagyott ötvözeteket.

2. *LE CHATELIER-ELV: Stabil rendszernek időben állandó környezettől érkező hatásra adott **intenzív** válasza csökkenti a hatást.*

Ez legegyszerűbb formájában a fajhők ill. a kompresszibilitások pozitívításából következik: az állandó meleg környezetből beáramló hőtől a pozitív hőkapacitású test felmelegszik, ami csökkenti a hőbeáramlást; az állandóan nagy nyomású környezet hatására összenyomódó pozitív kompresszibilitású test nyomása megnő, ami gátolja további összenyomódását.

Kémiai reakciókra kiterjesztve az elv azt mondja, hogy pl. egy adott irányban egzoterm (hőtermelő) reakció egyensúlya melegítés hatására visszafelé mozdul el, ami csökkenti a melegítés hatását. Ez a kémiai egyensúlyok („a tömeghatás törvénye”) termodinamikai elemzésével bizonyítható be.

3. *LE CHATELIER-BRAUN ELV: stabil rendszernek a Le Chatelier-elvben említett intenzív válasza erősebb, ha a környezet extenzív kényszeren keresztül hat, mint ha a kényszer intenzív: az intenzív környezet (pl. termosztát) „lágyabb”, több kitérést enged, mint az extenzív környezet (pl. hőszigetelés).*

Ennek tartalma a $C_p > C_V$, $\kappa_T > \kappa_S$ egyenlőtlenségekből következik, amelyeket így is lehet írni: $(\partial T/\partial S)_V > (\partial T/\partial S)_p$, ill. $|(\partial p/\partial V)_S| > |(\partial p/\partial V)_T|$.