

A TRANSPORTFOLYAMATOK TERMODINAMIKAI ELMÉLETÉNEK ALAPJAI

SCHUBERT ANDRÁS

ATE Fizika Tanszék, Gödöllő

Bevezetés

A fizika többi diszciplínájához hasonlóan, a transportfolyamatok termodinamikai elméletének alapfeladatai a következőképpen foglalhatók össze: a folyamatokat leíró paraméterek megadása; e paraméterek tér- időbeli evolúcióját leíró differenciálegyenletek felírása; a differenciálegyenletek adott kezdeti és peremfeltételek mellett nyert megoldásainak vizsgálata. A következőkben e szempontok alapján kíséreljük meg az elmélet rövid összefoglalását adni.

Alapfogalmak, definíciók, jelölések

Vizsgálataink során kizárólag valós értékekkel jellemezhető fizikai mennyiségekkel foglalkozunk. Megkülönböztetünk a szokásos értelemben vett skaláris és vektormennyiségeket.

Skaláris mennyiségnek nevezzük és latin vagy görög betűvel jelöljük aláhúzás nélkül az olyan, egyetlen valós számmal (és természetesen a megfelelő mértékegységgel) jellemezhető fizikai mennyiségeket, melyek értéke a vonatkoztatási koordinátarendszer transzformációival szemben invariáns. Skaláris mennyiségekre példa a V térfogat, a p nyomás, a μ kémiai potenciál stb.

Közönséges (fizikai értelemben vett) háromdimenziós vektormennyiségnek nevezzük, és egyszer aláhúzott latin kisbetűvel jelöljük az olyan, három valós számmal jellemezhető fizikai mennyiségeket, melyekre fennállnak az

$$x_i = \sum_{k=1}^3 t_{ik} x'_k + c_i \quad (i = 1,2,3) \quad (1)$$

$$\sum_{i=1}^3 t_{ij} t_{ik} = \delta_{jk} \quad (k,j = 1,2,3) \quad (2)$$

transzformációs összefüggések, ahol az $\underline{x} = \{x_1, x_2, x_3\}$, illetve $\underline{x}' = \{x'_1, x'_2, x'_3\}$ DESCARTES féle koordinátarendszerben megadott vektorok jelentik a transz-

formáció végrehajtása előtti, ill. utáni állapotot, t_{ik} és c_i ($i, k = 1, 2, 3$) a transzformációt jellemző együtthatók, ill. additív állandók, δ_{jk} pedig a KRONECKER szimbólum ($\delta_{jk} = 1$, ha $j = k$; $\delta_{jk} = 0$, ha $j \neq k$). Közönséges vektormennyiségek pl. a \tilde{v} sebesség, a \tilde{p} impulzus, az \tilde{i} elektromos áramsűrűség stb.

Az így definiált skaláris és vektormennyiségeket szokás nullad-, ill. elsőrendű tenzormennyiségnek is nevezni. Másod-, vagy annál magasabbrendű tenzormennyiségekkel ehelyütt nem foglalkozunk.

A formalizmus egyszerűsítése céljából célszerű lesz az absztrakt vektorok fogalmának bevezetése:

f -dimenziós vektornak nevezzük, és egyszer aláhúzott latin nagybetűvel jelöljük az f számú skaláris vagy vektormennyiséggel jellemezhető fizikai mennyiségeket, minden további megszorítás nélkül. Az f -dimenziós absztrakt vektorokat \tilde{X} , ill. \tilde{Y} típusú mátrixoknak tekinthetjük. Háromdimenziós absztrakt vektornak tekinthetjük pl. egy tökéletes gáz $\{p, T, V\}$ „állapotvektorát”; f -dimenziós absztrakt vektor egy f komponensű elegy N_i moláris koncentrációiból alkotott $\tilde{N} = \{N_1 \dots N_f\}$ vektor, vagy ugyanezen elegy komponenseinek \tilde{v}_i sebességeiből alkotott $\tilde{V} = \{v_1 \dots v_f\}$ sebességvektor.

A definícióból nyilvánvaló, hogy minden fizikai értelemben vett vektor egyben absztrakt vektor is, de fordítva ez nem szükségképpen igaz. Eszerint az alábbiakban absztrakt vektorokra kimondott összefüggések közönséges vektorokra is érvényesek.

Értelmezzük most a vektorokon végezhető alpműveleteket a vektorok koordinátái segítségével; legyenek $\tilde{X} = \{X_1 \dots X_f\}$, $\tilde{Y} = \{Y_1, \dots, Y_f\}$ f -dimenziós vektorok.

$$\tilde{X} \pm \tilde{Y} = \tilde{Z}; \tilde{Z} = \{X_1 \pm Y_1 \dots, X_f \pm Y_f\}. \quad (3)$$

Skalárral való szorzás:

$$\lambda \tilde{X} = \tilde{Z}; \tilde{Z} = \{\lambda X_1 \dots \lambda X_f\}. \quad (4)$$

Két vektor skaláris (belső) szorzása:

$$\tilde{X} \cdot \tilde{Y} = \sum_{i=1}^f X_i Y_i. \quad (5)$$

Abszolútérték (modulus) képzés:

$$|\tilde{X}| = (\tilde{X} \cdot \tilde{X})^{1/2}. \quad (6)$$

A vektoriális (külső) szorzást 3-dimenziós vektorokra a következőképpen értelmezzük:

$$\tilde{X} \times \tilde{Y} = \tilde{Z}; \tilde{Z} = X_2 Y_3 - X_3 Y_2, X_1 Y_3 - X_3 Y_1, X_1 Y_2 - X_2 Y_1. \quad (7)$$

A közönséges vektorok körében ezeknek a műveleteknek sajátos geometriai jelentés tulajdonítható. Ebben a kérdésben, valamint a vektori műveletek aritmetikájának és algebrájának egyéb kérdéseiben az idevonatkozó irodalomra utalunk.

Mielőtt továbbhaladnánk, röviden beszélnünk kell a „tér” szónak a matematikai és fizikai irodalomban használatos többféle jelentéséről. A térnek mint az anyag egyik alapvető létezési formájának fogalmát (a másik az idő) a fizika, a többi természettudományhoz hasonlóan, átveszi a filozófiából. A mozgások térbeli sajátosságainak vizsgálatát a fizika valamely vonatkoztatási rendszerben vett helykoordináták, ill. az ezekből alkotott helyvektorok segítségével végzi. Koordinátarendszerként mi kizárólag egyenesvonalú, derékszögű (DESCARTES-féle) koordinátarendszert fogunk használni, amelyben a helyvektort $\underline{r} = \{x, y, z\}$ módon jelöljük.

A matematikában gyakran használatos az absztrakt tér fogalma: Absztrakt térnek nevezünk minden olyan halmazt, amelyben definiálva van az elemek konvergenciájának fogalma. Így pl. a valós számegyenes absztrakt térnek tekinthető a szokásos értelemben vett konvergenciafogalomra nézve. Azt, hogy az $\{x^{(n)}\}$ ($n = 1, 2 \dots$) elemek sorozata egy x elemhez konvergál, így jelöljük:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \{x^{(n)}\} = x.$$

Az f -dimenziós absztrakt vektorok halmaza absztrakt térré tehető olyképpen, hogy értelmezzük benne a konvergenciát, pl. a kézenfekvő

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \{\underline{X}^{(n)}\} = \underline{X} \text{ akkor és csak akkor, ha } \lim_{n \rightarrow \infty} \{X_i^{(n)}\} = X_i \quad (8)$$

$(i = 1 \dots f)$

módon (koordinátánkénti konvergencia).

Az előző két jelentésen felül a fizikában a tér szót még egy további értelemben is használják. Valamely x skaláris, vagy \underline{X} vektormennyiség teréről beszélnek abban az esetben, ha x , ill. \underline{X} az \underline{r} helyvektor függvénye; $x = x(\underline{r})$, $\underline{X} = \underline{X}(\underline{r})$. A zavar elkerülése érdekében ez esetben szokás az idegen nyelvek mintájára a tér (Raum, space) szó helyett a mező (Feld, field) szót alkalmazni, de ez, sajnos, nem általánosan elfogadott, sőt, bizonyos szókapcsolatokban (térelmélet, térmennyiségek, erőter stb.) nem is használják.

Ezek után tekintsük a következő definíciót:

Absztrakt függvénynek, vagy operátornak nevezünk egy olyan leképezést, amely egy absztrakt tér minden elemének egyértelműen megfelelteti egy absztrakt tér valamely elemét. A szereplő két absztrakt tér lehet azonos vagy különböző; az egyértelműség nem feltétlenül kölcsönös. Tekintsük példaként a vektorok [6] alatt definiált abszolútérték képzését. Ez az operáció egy vektortér minden elemének egyértelműen megfelelteti a valós számok terének egy elemét.

Minden vektornak egy és csak egy abszolútértéke van, de nemcsak egy (hanem végtelen sok) azonos abszolútértékű vektor létezik.

A vektorterek között működő operátorok egyik legegyszerűbb esete egy f - és egy g -dimenziós vektortér közötti homogén, lineáris operátorkapcsolat, amelyet egy $f \times g$ típusú mátrix reprezentál. Speciálisan, ha $f = g$, akkor az $f \times f$ típusú négyzetes mátrixok az f -dimenziós vektorok halmazát önmagába képezik le a mátrixszámítás műveleti szabályai szerint. Legyen $\underline{X} = \{X_i\}$ ($i = 1, \dots, f$) f -dimenziós vektor, $\underline{A} = \{A_{ik}\}$ ($i, k = 1, \dots, f$) $f \times f$ típusú négyzetes mátrix, akkor

$$\underline{A} \cdot \underline{X} = \underline{Y}; \underline{Y} = \left\{ \sum_{k=1}^f A_{ik} X_k \right\} (i=1 \dots f). \quad (9)$$

Egy igen jelentős, és a későbbiekben gyakran használt operátor a ∇ HAMILTON-féle, vagy nabla operátor. A ∇ operátor differenciáloperátor, amely 3-dimenziós vektorként tekinthető:

$\nabla = \{\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z\}$, azaz komponensei a három térkoordináta szerinti parciális deriváltakat jelentik; ∇ a térmennyiségek (skaláris vagy vektormezők) térbeli inhomogenitását kifejező operátor. Legyen $a = a(\underline{r})$ egy skaláris, $\underline{u} = \underline{u}(\underline{r})$ egy vektormező. Ekkor

$$\begin{aligned} \text{grad } a &= \nabla a = \left\{ \frac{\partial a}{\partial x}, \frac{\partial a}{\partial y}, \frac{\partial a}{\partial z} \right\} \\ \text{div } \underline{u} &= \nabla \cdot \underline{u} = \frac{\partial u_1}{\partial x} + \frac{\partial u_2}{\partial y} + \frac{\partial u_3}{\partial z} \\ \text{rot } \underline{u} &= \nabla \times \underline{u} \end{aligned} \quad (10)$$

a kérdéses mező gradiense, divergenciája és rotációja. A ∇ operátorral való számolásra érvényesek az elemi differenciálási szabályok, pl.

$$\begin{aligned} \nabla(a + b) &= \nabla a + \nabla b \\ \nabla \lambda a &= \lambda \nabla a \quad (\lambda = \text{konstans}) \\ \nabla(ab) &= a \nabla b + b \nabla a \end{aligned} \quad (11)$$

stb., ahol a és b tetszés szerint jelenthet skaláris vagy vektormennyiségeket, és mindenütt az értelemszerűen megfelelő szorzásjel értendő.

A ∇ operátorral kapcsolatban meg kell említenünk a három alapvető integráltételt:

$$\begin{aligned} \int_V \nabla a \, dV &= \oint_{\Omega_V} a \, d\Omega \\ \int_V \nabla \cdot \underline{u} \, dV &= \oint_{\Omega_V} \underline{u} \cdot d\Omega \quad (\text{GAUSS tétele}) \\ \int_V (\nabla \times \underline{u}) \, dV &= \oint_{\Omega_V} d\Omega \times \underline{u}, \end{aligned} \quad (12)$$

ahol V a tér tetszőleges tartománya, Ω_v az ezt burkoló zárt felület, $d\tilde{\Omega}$ pedig a külső normális irányban irányított felületelem.

Itt jegyezzük meg, hogy az operátorokat írott nagybetűvel, vagy egyes esetekben hagyományos, speciális szimbólumokkal, a mátrixokat kétszer aláhúzott latin nagybetűkkel fogjuk jelölni.

Ezzel a matematikai alapfogalmak áttekintését befejezzük, és ismét felhívjuk a figyelmet a megadott irodalomra.

A termodinamikában a fizikai mennyiségek egy további alapvető felosztása szokásos. Jelöljön S egy anyagi rendszert, akkor λS jelöljön egy olyan anyagi rendszert, amely λ -szor annyi anyagot tartalmaz, mint S , az S -sel teljesen azonos állapotban (ez a megalapozás semmi esetre sem tekinthető egzaktnak, de szemléletes, és ezáltal elkerülhetjük a bonyolult matematikai okfejtéseket). A rendszert jellemző fizikai mennyiségeket jelölje $A(S) \dots \alpha(S) \dots$ stb. Egy $A(S)$ mennyiséget termodinamikai extenzív mennyiségnek nevezünk, ha

$$A(\lambda S) = \lambda A(S); \quad (13)$$

egy $\alpha(S)$ mennyiséget termodinamikai intenzív mennyiségnek nevezünk, ha

$$\alpha(\lambda S) = \alpha(S), \quad (14)$$

azaz az extenzív mennyiségek értéke a rendszerben foglalt anyag mennyiségével arányos, míg az intenzívéké független attól. Mind az extenzív, mind az intenzív mennyiségek lehetnek skaláris vagy vektormennyiségek. Skaláris extenzív mennyiségek az m tömeg, a Q töltés, az U belső energia stb., vektorális pl. a p impulzus; skaláris intenzívek a T abszolút hőmérséklet, a ρ sűrűség, vektorális intenzív mennyiségek pl. a \underline{q}_p elektromos dipolusnyomaték sűrűség.

Az extenzív és intenzív mennyiségek szerepéről a termodinamika felépítésében, valamint további osztályozásukról, a következő pontban lesz szó.

Mérlegegyenletek

Mint azt a bevezetésben megállapítottuk, az első feladat az anyagi rendszereket termodinamikailag leíró paraméterek megadása. A kérdés úgy is feltehető: milyen adatok ismeretében tekinthető adottnak egy rendszer? Az anyag végtelen sokrétűsége, a lehetséges kölcsönhatások végtelen sokfélesége miatt a kérdés így nem válaszolható meg. Ha azonban egyszerre csak véges sok kölcsönhatásról kívánunk beszámolni, akkor már remélhetjük, hogy a kérdésre érdembeli választ kaphatunk.

Az anyagi rendszereket termodinamikai szempontból tekintve, minden kölcsönhatási formához a rendszer egy extenzív mennyisége tartozik. Így pl.

a gravitációs kölcsönhatáshoz az m tömeg, az elektrosztatikus kölcsönhatáshoz a Q töltés, a kémiai reakciókhoz az n_i komponens molszámok, a hőhatáshoz az S entrópia stb. A megfeleltetés kölcsönös, azaz minden extenzív mennyiséghez tartozik egy kölcsönhatási forma.

Tekintsünk először homogén, egyensúlyi rendszereket. A mondottak értelmében, ha a rendszert n számú kölcsönhatásra nézve kívánjuk leírni, akkor a rendszer n számú független extenzív mennyiség, $A_1 \dots A_n$, ismeretében adottnak tekinthető.

Ahhoz, hogy inhomogén, nem egyensúlyi rendszereket is tárgyalhassunk, be kell vezetnünk a fajlagos mennyiségek és a sűrűségek fogalmát. Ha az n számú extenzív paraméterek közül kiválasztunk egyet, és az összes többit elosztjuk ennek értékével, akkor $n-1$ számú intenzív mennyiséghez jutunk, amelyeket a későbbiekben bevezetésre kerülő ún. valódi intenzív mennyiségektől való megkülönböztetésül fajlagos mennyiségnek nevezzük. Leggyakrabban a fajlagosítást az m tömeg vagy a V térfogat szerint végezzük. Jelöljük az A_i extenzív mennyiségnek a tömeg szerint fajlagosított értékét a_i -vel; homogén rendszer esetében $a_i = A_i/m$. Az A_i térfogat szerint fajlagosított értékét az i -ik extenzív mennyiség sűrűségének nevezzük, és ρ_{a_i} -vel jelöljük; homogén rendszerekben $\rho_{A_i} = A_i/V = \rho a_i$. A fajlagos mennyiségek és a sűrűségek most már inhomogén rendszerek lokális jellemzésére is használhatók; ilyenkor fennáll, hogy

$$A_i = \int_V \rho_{A_i} dV = \int_V \rho a_i dV, \quad (15)$$

ami a lokális sűrűségek, ill. fajlagos mennyiségek definíciójaként is tekinthető, ρ -val a tömeg sűrűségét jelöljük.

A makroszkopikus termodinamika egyik alapvető posztulátuma a lokális egyensúly hipotézise: nem egyensúlyi rendszerekben a homogén, egyensúlyi rendszerekre definiált mennyiségek lokálisan léteznek, a rájuk fennálló összefüggések lokálisan érvényben maradnak. (Külön kérdés, hogy hogyan kell értelmeznünk a „lokális” jelzőt; ezen — egyszerűen szólva — egy akkora tértartomány értendő, amely elegendően kicsiny ahhoz, hogy egyetlen pontként kezeljük, de elegendően nagy ahhoz, hogy annyi molekulát tartalmazzon, hogy benne a statisztikus törvényszerűségek érvényre juthassanak.) Ennek alapján kijelenthetjük, hogy egy inhomogén, nem egyensúlyi rendszert egyértelműen jellemezhetjük tömegével vagy térfogatával, valamint az $f = n-1$ számú fennmaradó extenzív mennyiség fajlagos értékeinek, ill. sűrűségeinek a rendszer minden pontjában megadott értékeivel. Ha folyamatokat vizsgálunk, akkor a térbeli eloszlás mellett az időbeli változásokra is kíváncsiak vagyunk, így végül is a rendszer teljes leírását az

$$m = m(t); \quad a_i = a_i(\underline{r}, t) \quad (i = 1, \dots, f), \quad (16)$$

vagy a

$$V = V(t); \varrho_{A_i} = \varrho_{A_i}(r, t) \quad (i = 1, \dots, f) \quad (17)$$

egyenletek jelentik.

Helyezkedjék el vizsgált rendszerünk a tér egy Ω_v zárt felülettel határolt V tartományban. Valamely A extenzív mennyiség teljes időbeli megváltozása a rendszerben

$$\frac{dA(V)}{dt} = J_A(\Omega_v) + Q_A(V), \quad (18)$$

ahol $J_A(\Omega_v)$ az A mennyiségnek a rendszer Ω_v határfelületén átáramló fluxusa a beáramló mennyiséget pozitívnak, a kiáramló mennyiséget negatívnak véve; $Q_A(V)$ pedig A -nak a V tartományban keletkező (+), vagy eltűnő (–) mennyisége, a szokásos szóhasználattal élve, forrása vagy nyelője. A [18] egyenletet az A extenzív mennyiségnek a V tartományban vett globális (integrális) mérlegének nevezzük.

Hogy áttérhessünk a lokális írásmódra, vezessük be az A extenzív mennyiség \underline{j}_A áramsűrűség vektorának és σ_A forrás-sűrűségének fogalmát; az előbbi az egységnyi idő alatt, egységnyi felületen, a felületre merőlegesen átáramló A mennyiségét, utóbbi pedig az egységnyi térfogatban egységnyi idő alatt keletkező, vagy eltűnő A mennyiségét jelöli. A [18] mérlegben szereplő mennyiségek ezzel, valamint [15] figyelembevételével

$$\begin{aligned} \frac{dA(V)}{dt} &= \frac{d}{dt} \int_v \varrho_A dV = \int_v \frac{d\varrho_A}{dt} dV = \int_v \frac{d(\varrho a)}{dt} dV = \\ &= \int_v \varrho \frac{da}{dt} dV, \end{aligned} \quad (19)$$

ahol a legutolsó lépésben feltételeztük, hogy a rendszer ϱ sűrűsége időben állandó;

$$J_A(\Omega_v) = -\oint_{\Omega_v} \underline{j}_A \cdot d\underline{\Omega} = -\int_v \underline{\nabla} \cdot \underline{j}_A dV, \quad (20)$$

ahol a második lépésben a [12-b] GAUSS tételt használtuk fel, végül

$$Q_A(V) = \int_v \sigma_A dV. \quad (21)$$

A [19], [20] és [21]-ben szereplő végső kifejezéseket egyetlen integrállá rendezhetjük:

$$\int_v \left(\varrho \frac{da}{dt} + \underline{\nabla} \cdot \underline{j}_A - \sigma_A \right) dV = 0, \quad (22)$$

ami a V tartomány tetszőleges volta miatt csak úgy állhat, ha

$$\varrho \frac{da}{dt} + \nabla \cdot \underline{j}_A - \sigma_A = 0,$$

vagyis

$$\varrho \frac{da}{dt} + \nabla \cdot \underline{j}_A = \sigma_A, \quad (23)$$

ami az A extenzív mennyiségre vonatkozó lokális (differenciális) mérlegegyenlet szokásos alakja.

Tekintsük [23] két lényeges speciális esetét:

a) ha $da/dt = 0$, akkor a rendszer stacioner. Az erre, az ún. „steady state” esetre vonatkozó egyenlet nyilvánvalóan

$$\nabla \cdot \underline{j}_A = \sigma_A, \quad (24)$$

b) ha $\sigma_A = 0$, akkor a tér forrásmentes, ilyenkor

$$\varrho \frac{da}{dt} = - \nabla \cdot \underline{j}_A. \quad (25)$$

Ha valamely A extenzív mennyiségre $\sigma_A = 0$ minden esetben azonosan fennáll, akkor A -t megmaradó mennyiségnek nevezzük, és [25] ilyenkor a megmaradási egyenlet lokális alakja.

Gondoljuk most meg, mit jelentenek a [23] mérlegegyenletek eredeti problémánk megoldása szempontjából. Keressük a megoldást [16] szerint. Tegyük fel, hogy rendszerünk össztömege állandó. A feladat ekkor tehát a fennmaradó $n-1$ számú extenzív mennyiség a_i ($i = 1, \dots, n-1$) fajlagos értékének hely- és időfüggését megadni. Ehhez a [23] mérlegek $n-1$ számú differenciálegyenletek szolgálnak. A megoldáshoz azonban ismerni kellene a \underline{j}_{A_i} áramsűrűségek és a σ_{A_i} forrassűrűségek értékeit a hely és az idő függvényében. A σ_{A_i} forrassűrűségekről még feltételezhetjük, hogy azok a hely és az idő előírt $\sigma_{A_i} = \sigma_{A_i}(r, t)$ függvényei, de a \underline{j}_{A_i} áramsűrűségeket már semmiképpen sem írhatjuk elő az a_i értékek ismerete nélkül, hiszen jól tudjuk, hogy a fluxusok létezése és mértéke éppen az a_i értékek térbeli eloszlásával kapcsolatos, nevezetesen pl. homogén eloszlás esetén a rendszerben áramok nincsenek. Így a feladat most az, hogy megkeressük az $f = n-1$ számú A_i extenzív \underline{j}_{A_i} áramsűrűségei és az a_i fajlagos értékei közötti összefüggést, amit a mérlegegyenletekbe helyettesítve az a_i -ikre megoldható differenciálegyenlet-rendszert nyerhetünk.

A Gibbs reláció és következményei

Az extenzív mennyiségek és kölcsönhatási formák közötti kölcsönösen egyértelmű hozzárendelést a termodinamika GIBBS-féle relációja fejezi ki kvantitatív formában. E szerint a rendszer U belső energiájának dU megváltozása a többi A_i ($1 = 1, \dots, f = n-1$) extenzív mennyiség dA_i megváltozásaival a

$$dU = \sum_{i=1}^f \Gamma_i^* dA_i \quad (26)$$

alakban írható fel, ahol a

$$\Gamma_i^* = \left(\frac{\partial U}{\partial A_i} \right)_{A_j = \text{állandó } (j \neq i)} \quad (i = 1, \dots, f) \quad (27)$$

mennyiségeket az A_i extenzív mennyiségekhez energiaképpen konjugált intenzív mennyiségeknek (vagy Γ^* -paramétereknek) nevezzük. Így pl. az S entrópiához konjugált Γ^* -paraméter a T abszolút hőmérséklet, a V térfogathoz a $-p$ negatív előjellel vett nyomás, egy n -komponensű elegy k -adik komponensének n_k mólszámához a μ_k kémiai potenciál tartozik Γ^* -paraméterként. Ezekre a mennyiségekre tehát a GIBBS reláció a

$$dU = TdS - pdV + \sum_{k=1}^n \mu_k dn_k \quad (28)$$

alakban írható fel. [28]-ből nyilvánvaló, hogy a GIBBS reláció könnyen átrendezhető úgy, hogy a dS entrópiaváltozás legyen explicit módon kifejezve:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} - \sum_{k=1}^n \frac{\mu_k}{T} dn_k. \quad (29)$$

A [26] általános alak mintájára:

$$dS = \sum_{i=1}^f \Gamma_i dA_i, \quad (30)$$

ahol most a Γ_i -k az A_i extenzív mennyiségekhez entrópiaképpen konjugált intenzív mennyiségek (Γ -paraméterek). Nyilvánvalóan

$$\Gamma_u = \frac{1}{T}, \quad \text{egyébként} \quad \Gamma_i = -\frac{\Gamma_i^*}{T}. \quad (31)$$

A GIBBS reláció [26] és [30] formái alapján megadhatjuk a térfogat- és időegységre vonatkozó alakokat is; energiaképpen:

$$\frac{du}{dt} = \sum_{i=1}^f \Gamma_i^* \frac{da_i}{dt}, \quad (32)$$

entrópiaképpen:

$$\frac{ds}{dt} = \sum_{i=1}^f \Gamma_i \frac{da_i}{dt}, \quad (33)$$

ahol u a belső energia, s az entrópia fajlagos értéke. Igen tömör alakban írhatjuk fel a GIBBS relációkat a $\tilde{\Gamma}^* = \{\Gamma_i^*\}$, $\tilde{\Gamma} = \{\Gamma_i\}$, $\tilde{a} = \{a_i\}$ f -dimenziós absztrakt vektorok bevezetésével:

$$\frac{du}{dt} = \tilde{\Gamma}^* \cdot \frac{d\tilde{a}}{dt}, \quad (34)$$

$$\frac{ds}{dt} = \tilde{\Gamma} \cdot \frac{d\tilde{a}}{dt}. \quad (35)$$

A fentiek alapján nyilvánvaló az energia- és entrópiaképek viszonya és egymásba transzformálhatósága. Ezért a továbbiakban megelégszünk az egyik — mindig az adott vonatkozásban többet mondó — kép vizsgálatával.

A következő kérdés az extenzív mennyiségek fajlagos értékei, ill. sűrűségei, valamint a Γ^* , ill. Γ -paraméterek közötti összefüggés. Erre vonatkozólag már nem adhatók meg olyan általános érvényű összefüggések, mint az a_i -k és ρ_{A_i} -k, ill. a Γ_i^* -ok és Γ_i -k között, hanem a kérdéses összefüggések a vizsgált rendszer anyagi sajátosságaitól függenek. Mivel ezek az összefüggések a rendszert jellemző kétféle paramétercsalád között egyensúlyban is fennállnak, ezért a termodinamika tárgykörébe tartoznak, a termodinamika anyagi, vagy konstitutív egyenleteinek nevezhetjük őket. Az összefüggéseket matematikailag egy operátor írja le, amely az a és a Γ^* , ill. Γ vektorterek között teremt kapcsolatot:

$$\tilde{a} = A \tilde{\Gamma} = A^* \tilde{\Gamma}^*. \quad (36)$$

Ha feltesszük, hogy a leképezés kölcsönösen egyértelmű, azaz a Γ^* (ill. Γ) paraméterek valamely halmazához az a_i -k egy és csak egy halmaza tartozik, ez matematikailag azt jelenti, hogy léteznek az A , ill. A^* operátorok A^{-1} , ill. A^{*-1} inverzei, melyekre

$$\tilde{\Gamma} = A^{-1} \tilde{a}; \quad \tilde{\Gamma}^* = A^{*-1} \tilde{a}. \quad (37)$$

Az A , A^* , A^{-1} , A^{*-1} operátorokkal szimbolizált összefüggéseket a gyakorlatban a klasszikus termodinamika (termodinamika) állapotegyenletei szolgáltatják, melyek különböző anyagmodellekre vonatkoznak. Így pl. tökéletes gázokra vonatkozóan a

$$\rho = \frac{pM}{RT} \quad (38)$$

általános gáztörvény a ρ tömegsűrűség és a p , T Γ^* -paraméterek között mond ki összefüggést (R a gázállandó, M a molekulásúly); az ideális elegyekre vonatkozó

$$\frac{\mu_k}{T} = \frac{\mu_{ok}}{T} + R \ln c_k \quad (39)$$

összefüggést a $\frac{\mu_k}{T}$ Γ -paraméter és a $c_k = m_k/m$ tömegtört (a k -adik komponens fajlagos tömege között teremt kapcsolatot. A továbbiakban feltételezzük, hogy a vizsgált rendszermodellre az állapotegyenletek rendelkezésre állnak, tehát az A , A^* , A^{-1} , A^{*-1} operátorokat ismerjük.

[34], [35] és [37] alapján most már ki tudjuk fejezni a belső energia, ill. az entrópia megváltozását az a_i fajlagos értékek segítségével:

$$\frac{du}{dt} = \frac{da}{dt} \cdot A^{*-1} a, \quad (40)$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{da}{dt} \cdot A^{-1} a. \quad (41)$$

Térjünk most vissza a mérlegegyenlet [23] alatti lokális alakjára. Egyrészt nyilvánvaló, hogy [23] közvetlenül alkalmazható pl. az s fajlagos entrópiára:

$$\rho \frac{ds}{dt} + \nabla \cdot \tilde{j}_s = \sigma_s. \quad (42)$$

Másrészt a [33] GIBBS egyenletbe [23] alapján behelyettesítve a $\frac{da_i}{dt}$ differenciálhányadosokat, kapjuk, hogy

$$\rho \frac{ds}{dt} = \sum_{i=1}^f \Gamma_i (-\nabla \cdot \tilde{j}_{A_i} + \sigma_{A_i}). \quad (43)$$

Az egyenlet jobb oldalán néhány matematikai átalakítást végezhetünk:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^f \Gamma_i (-\nabla \cdot \tilde{j}_{A_i} + \sigma_{A_i}) &= - \sum_{i=1}^f \Gamma_i \nabla \cdot \tilde{j}_{A_i} + \sum_{i=1}^f \Gamma_i \sigma_{A_i}; \\ &- \sum_{i=1}^f \Gamma_i \nabla \cdot \tilde{j}_{A_i} = - \sum_{i=1}^f [\nabla \cdot (\Gamma_i \tilde{j}_{A_i}) - \tilde{j}_{A_i} \cdot \nabla \Gamma_i] = \\ &- \sum_{i=1}^f \nabla \cdot (\Gamma_i \tilde{j}_{A_i}) + \sum_{i=1}^f \tilde{j}_{A_i} \cdot \nabla \Gamma_i = - \nabla \cdot \sum_{i=1}^f \Gamma_i \tilde{j}_{A_i} + \sum_{i=1}^f \tilde{j}_{A_i} \cdot \nabla \Gamma_i. \end{aligned} \quad (44)$$

Az átalakítások során a szumma jel felbonthatóságát és a ∇ operátorra vonatkozó [11] azonosságokat használtuk ki. Végül is [43] a

$$e \frac{ds}{dt} + \nabla \cdot \sum_{i=1}^f \Gamma_i \tilde{j}_{A_i} = \sum_{i=1}^f \Gamma_i \sigma_{A_i} + \sum_{i=1}^f \tilde{j}_{A_i} \cdot \nabla \Gamma_i. \quad (45)$$

alakba írható. [42] és [45] összehasonlításából kézenfekvők a

$$\tilde{j}_s = \sum_{i=1}^f \Gamma_i \tilde{j}_{A_i} \quad (46)$$

és a

$$\sigma_s = \sum_{i=1}^f \Gamma_i \sigma_{A_i} + \sum_{i=1}^f \tilde{j}_{A_i} \cdot \nabla \Gamma_i \quad (47)$$

értelmezések. [46] szerint tehát minden egyes A_i extenzív mennyiség transzportja a hozzá konjugált Γ_i -nek megfelelő mértékben járul hozzá az entrópia transzportjához. [47] szerint az entrópia forrassűrűsége két részből tevődik össze: egyrészt minden egyes A_i extenzív mennyiség keletkezése, ill. eltűnése a hozzá konjugált Γ_i -nek megfelelő mértékű entrópia keletkezésével, ill. eltűnésével jár; másrészt pusztán az a tény, hogy a rendszerben a Γ -paraméterek inhomogén eloszlása mellett a megfelelő extenzív mennyiségek transzportja játszódik le, e gy járulékot ad az entrópiaforráshoz.

[47] két tagjának fizikai jelentését illetően emlékeztetnünk kell a klasszikus termodinamikában (termosztatikában) használatos „kváziegyensúlyi” vagy „reverzibilis” folyamat fogalmára. Az így nevezett fiktív folyamatokról feltételezzük, hogy csupa egyensúlyi állapoton keresztül, infinitézimálisan kicsiny lépésekben mennek végbe. Beláthatjuk, hogy [47] jobboldalának első tagja ilyen folyamatokra is érvényes, a második tagja azonban az egyensúly feltétele miatt mindkét tényező eltűnik. Ilyen értelemben σ_s [47]-beli felbontása egy

$$\sigma_s^{\text{rev.}} = \sum_{i=1}^f \Gamma_i \sigma_{A_i} \quad (48)$$

reverzibilis és egy

$$\sigma_s^{\text{irrev.}} = \sum_{i=1}^f \tilde{j}_{A_i} \cdot \nabla \Gamma_i \quad (49)$$

irreverzibilis részre való felbontásnak tekinthető. Ha bevezetjük az

$$\tilde{x}_i = \nabla \Gamma_i \quad (i=1, \dots, f) \quad (50)$$

jelölést, ahol \tilde{x}_i -t a \tilde{j}_{A_i} áramsűrűséghez entrópiaképpen konjugált termodinamikai erőnek nevezzük, akkor

$$\sigma_s^{irrev} = \sum_{i=1}^f \tilde{j}_{A_i} \cdot \tilde{x}_i = \tilde{J} \cdot \tilde{X} \quad (51)$$

ahol $\tilde{J} = \{\tilde{j}_{A_i}\}$, $\tilde{X} = \{\tilde{x}_i\}$ f -dimenziós absztrakt vektorok. A későbbiekben egy konkrét példa kapcsán még visszatérünk a fentiekben foglaltakra, most már csak néhány igen lényeges megjegyzésre szorítkozunk.

a) A termodinamika második főtétele az entrópia forrassűrűségének σ_s^{irrev} irreverzibilis részére, más néven a σ entrópiatermelésére a

$$\sigma \geq 0 \quad (52)$$

feltételt rója, ahol az egyenlőség csak a fent említett fiktív „reverzibilis folyamatokra” áll. Valódi (irreverzibilis) esetben σ tehát mindig nagyobb zérusnál, és nagysága az irreverzibilitás mértékének tekinthető.

b) A [42]–[52] egyenletekkel leírt gondolatmenet teljesen analóg módon végigvezethető az u fajlagos belső energiára is, a [23] és [32] egyenletekből kiindulva. Ekkor a

$$\rho \frac{du}{dt} + \nabla \cdot \tilde{j}_u = \sigma_u \quad (53)$$

mérlegben

$$\tilde{j}_u = \sum_{i=1}^f \Gamma_i^* \tilde{j}_{A_i} \quad (54)$$

$$\sigma_u = \sigma_u^{rev} + \sigma_u^{irrev} = \sum_{i=1}^f \Gamma_i^* \sigma_{A_i} + \sum_{i=1}^f \tilde{j}_{A_i} \cdot \nabla \Gamma_i^* \quad (55)$$

A $\sigma_u^{irrev} = T\sigma$ mennyiséget másképpen ψ -vel jelölik és energiadisszipációnak nevezik; ψ még a

$$\psi = \tilde{J} \cdot \tilde{X}^* \quad (56)$$

alakba írható, ahol $\tilde{X}^* = \{\tilde{x}_i^*\}$, $\tilde{x}_i^* = T\tilde{x}_i$; \tilde{x}_i^* a \tilde{j}_{A_i} áramsűrűséghez energiaképpen konjugált termodinamikai erő. [52] és az abszolút hőmérséklet pozitivitása miatt

$$\psi = T\sigma \geq 0 \quad (57)$$

a második főtétele alternatív alakja.

c) Az \tilde{x} és \tilde{x}^* mennyiségek „termodinamikai erő” elnevezése azt érzékelteti, hogy – hasonlóan, mint ahogy a mechanikai mozgások esetében a mechanikai erőhatásokat – a termodinamikai transzportfolyamatok esetében az intenzív mennyiségek térbeli inhomogenitásait tekintjük a mozgás okának. Ez az ok – okozati összefüggés kvantitatív módon az \tilde{x} , \tilde{x}^* termodinamikai erők és a \tilde{j}_{A_i} áramsűrűségek között fennálló termodinamikai konstitutív egyenletekben realizálódik, melyekkel a következő pontban fogunk foglalkozni.

Konstitutív egyenletek

Az előző pontban a [23] általános mérlegegyenletek és a [26], [30] GIBBS reláció alapján meghatároztuk az entrópia és a belső energia [42], ill. [53] mérlegeinek konkrét alakját, elkülönítettük az irreverzibilis változásokat jellemző entrópiaprodukció, ill. energiadisszipáció mennyiségét, és megállapítottuk, a termodinamika e központi jelentőségű mennyiségének a \underline{j}_{A_i} áramsűrűségek és az \underline{x}_i , ill. \underline{x}_i^* termodinamikai erők szorzatösszegére való felbonthatóságát:

$$\sigma = \underline{J} \cdot \underline{X} = \sum_{i=1}^f \underline{j}_{A_i} \cdot \underline{x}_i; \quad \psi = \underline{J} \cdot \underline{X}^* = \sum_{i=1}^f \underline{j}_{A_i} \cdot \underline{x}_i^*. \quad (58)$$

A \underline{J} és az \underline{X} , ill. \underline{X}^* vektorterek közötti kapcsolat — hasonlóan ahhoz, mint azt az \underline{a} és a $\underline{\Gamma}$ ill. $\underline{\Gamma}^*$ terek esetében láttuk — a vizsgált rendszer anyagi tulajdonságaitól függ. Másrésztől, minthogy egyensúlyban mind az áramsűrűségek, mind a termodinamikai erők eltűnnek, a köztük fennálló összefüggések is a rendszer jellegzetesen nemegyensúlyi dinamikus sajátosságai. Ezeket az összefüggéseket a termodinamika anyagi vagy konstitutív egyenleteinek nevezzük. Formálisan a \underline{J} és az \underline{X} , ill. \underline{X}^* vektorterek közötti összefüggés a

$$\underline{J} = \mathcal{L} \underline{X} = \mathcal{L}^* \underline{X}^* \quad (59)$$

operátorkapcsolattal szimbolizálható, vagy ha a \mathcal{L} , \mathcal{L}^* operátorokkal leírt leképezés kölcsönösen egyértelmű, akkor még

$$\underline{X} = \mathcal{L}^{-1} \underline{J}; \quad \underline{X}^* = \mathcal{L}^{*-1} \underline{J} \quad (60)$$

is írható.

Mielőtt még rátérnénk a termodinamikai konstitutív egyenletek gyakorlati megadási módjának kérdéseire, vegyünk észre, hogy — ha egyelőre még csak formálisan is — most már eleget tudunk tenni az alapvető célul kitűzött feladatunknak: meg tudjuk adni az a_i fajlagos mennyiségek téridőbeli evolúcióját leíró differenciálegyenleteket. Ez — pl. entrópiaképpen a következőképpen történhet:

Az i -edik extenzív mennyiség \underline{j}_{A_i} áramsűrűsége a $\underline{J} = \mathcal{L} \underline{X}$ absztrakt vektornak i -edik komponense, ezt jelöljük így:

$$\underline{j}_{A_i} = \mathcal{L}_i \underline{X} \quad (61)$$

Az \underline{X} termodinamikai erő [50] alatti értelmezésével ez így írható:

$$\underline{j}_{A_i} = \mathcal{L}_i \{ \nabla \Gamma_j \} \quad (j=1, \dots, f) \quad (62)$$

A termosztatikai konstitutív egyenletek [37]-beli formája alapján

$$\Gamma_j = A_j^{-1} \underline{a}, \quad (63)$$

amivel végül is

$$\underline{j}_{A_i} = \underline{\mathcal{L}}_i \underline{\nabla} (A_j^{-1} \underline{a}) \quad (j=1, \dots, f) \quad (64)$$

Az áramsűrűségek ezen kifejezését $i=1, \dots, f$ esetre felírhatjuk, és a [23] mérlegegyenletekbe helyettesíthetjük:

$$\rho \frac{da_i}{dt} + \underline{\nabla} \cdot \underline{\mathcal{L}}_i \{ \underline{\nabla} (A_j^{-1} \underline{a}) = \sigma_{A_i} \} \quad (i, j = 1, \dots, f) \quad (65)$$

Ez a differenciálegyenlet-rendszer adott A és $\underline{\mathcal{L}}$ operátorokkal, a σ_{A_i} -k hely- és időfüggésének ismeretében, adott kezdeti és peremfeltételek mellett az a_i fajlagos mennyiségekre elvileg megoldható. A tényleges megoldás természetesen még számtalan nehézséget vet fel. A [65] differenciálegyenlet-rendszernek zárt alakú megoldása csak egészen kivételes esetekben van, és jó közelítő megoldások is csak néhány speciális esetre vannak kidolgozva. Ezek azonban már nem fizikai, hanem matematikai problémák.

Térjünk most vissza a termodinamikai konstitutív egyenletek megadásának kérdésére. Az irreverzibilis termodinamika klasszikus ONSAGERI elmélete először a legegyszerűbb, homogén lineáris kapcsolatot feltételezte az áramsűrűségek és a termodinamikai erők között:

$$\underline{J} = \underline{L} \cdot \underline{X} \quad (66)$$

vagy részletesen kiírva:

$$\underline{j}_{A_i} = \sum_{j=1}^f L_{ij} x_j \quad (i=1, \dots, f) \quad (67)$$

ahol az $\underline{L} = \{L_{ij}\}$ $f \times f$ típusú mátrix elemeit általánosított vezetőképességnek nevezzük, és ebben, az ún. szigorúan lineáris elméletben, értékük kizárólag az anyagi minőségtől függő állandó. A második főtétele [52] követelménye reális folyamatokra ekkor a

$$\underline{X} \cdot \underline{L} \cdot \underline{X} > 0 \quad (68)$$

alakot ölti. Ez tetszőleges \underline{X} -re csak úgy állhat, ha \underline{L} pozitív definit mátrix, ami viszont biztosítja \underline{L} invertálhatóságát. Az \underline{L} mátrix inverzét $\underline{L}^{-1} = \underline{R} = \{R_{ij}\}$ módon jelöljük, és elemeit általánosított ellenállásoknak nevezzük. Felhasználásával

$$\underline{X} = \underline{R} \cdot \underline{J} \quad (69)$$

$$x_i = \sum_{j=1}^f R_{ij} \underline{j}_{A_j} \quad (70)$$

írható.

A klasszikus elmélet egyik sokat vitatott tételét képezik a nevezetes **ONSAGER**-féle szimmetriarelációk:

$$L_{ij} = L_{ji}; R_{ij} = R_{ji}. \quad (71)$$

Bár az elmélet szempontjából ezek érvényessége alapvető kérdés, a gyakorlati alkalmazásokban nincsen különösebb jelentőségük.

A szigorúan lineáris **ONSAGER** elmélet első kézenfekvő általánosítását jelenti az ún. kvázilineáris, vagy gyengén nemlineáris eset, amikor megengedjük az \underline{L} mátrix elemeinek a Γ -paramétereiktől való függését. Erre a módosításra szinte minden esetben szükség van, amikor az egyensúlyi állapotról való eltérés számottevő, ugyanis, mint azt egy példán később látni fogjuk, vezetési együtthatóknak a Γ -paramétereiktől való függése jelentős mértékű lehet. Mindenesetre, ebben a kvázilineáris esetben azt még feltételezzük, hogy a Γ -paraméterek gradienseinek értékei (azaz a termodinamikai erők nagysága) nem befolyásolja a vezetési együtthatókat.

A nemlineáris vagy erősen nemlineáris elmélet már az együtthatóknak a Γ -paraméterek gradienseitől, sőt esetleg magasabb differenciálhányadosoktól való függését is megengedi. A gyakorlatban ennek figyelembevételére ritkán van szükség, bár egyszerű példát is lehet rá találni, pl. az elektrolitok vezetőképességének a térerősségtől való függését.

A klasszikus **ONSAGER** elmélet tehát a legegyszerűbb esetből indul ki, és egyre bonyolultabb lehetőségek figyelembevételével fokozatosan közelítette meg a valóságos viszonyokat. Ezzel a módszerrel szemben a **TRUESDELL** nevével fémjelzett modern amerikai iskola a fokozatos restriktciók módszerével közelít. A legáltalánosabb operátor-kapcsolatokból kiindulva az alapvető természettörvények által állított megszorítások figyelembevételével szűrik ki az operátorok megengedhető osztályait, amit a konkrét anyagi rendszermodell sajátosságai által emelt restriktciókkal tovább szűkítenek. Csupán ízelítőül néhány, a figyelembe vehető megszorítások közül:

a) az anyagi objektivitás elve: az egyenleteknek a térbeli eltolással és forgatással, valamint az időbeli eltolással szemben invariánsnak kell lennie, azaz a természettörvényeknek függetleneknek kell lenniük attól, hogy — egyébként azonos körülmények között — a világegyetem mely pontján és mely időpontban tekintjük őket;

b) a determinizmus elve: valamely jelenséget csak a bekövetkezése pillanatáig lejátszódott események befolyásolhatnak;

c) a második főtétel: az entrópiaprodukciónak minden helyen és minden időpillanatban pozitívnak kell lennie;

d) anyagi szimmetriák: az összefüggéseknek invariánsoknak kell lenniük a konkrét anyagi rendszer szimmetriatulajdonságai által megszabott transzformációkkal szemben;

stb.

Komoly feladatot jelent ezeket a követelményeket matematikai formában figyelembe venni és az operátorok megengedett osztályait meghatározni, de számos jelenségcsoport és anyagmodell esetére az eredmények megszülettek. Az eredmények igen sok — gyakran meglepő — elméleti következtetést engednek, de a kísérleti eredményekkel való összehangolásuk még sok nehézséget jelent.

Ezzel az elmélet összefoglalását befejezzük, és a következőkben egy egyszerű példán illusztráljuk az eddig tárgyalt fogalmak és összefüggések egy részét.

Izoterm diffúzió

Tekintsünk egy n -komponensű izoterm elegyet, melynek össztömege m , benne az egyes komponensek tömege m_1, \dots, m_n . Az össztömeget és annak azt egyes komponensek között való megoszlását tehát $n + 1$ számú extenzív paraméterrel jellemezhetjük, melyek közül azonban csak n számú független, a nyilvánvaló

$$m_n = m - \sum_{i=1}^{n-1} m_i \quad (72)$$

összefüggés miatt. Tegyük fel, hogy a [72] reláció segítségével kiküszöböl n -edik komponens az oldószer, amelyről a későbbiek kedvéért még azt is fel tételezzük, hogy az össztömeg legnagyobb részét alkotja, azaz a többi $n-1$ komponensre nézve az elegy híg.

Ha az elegy inhomogén, akkor a lokális jellemzés érdekében be kell vezetnünk az egyes komponensek c_i tömegtörtjeit (fajlagos tömegeit) az

$$m_i = \int_V \rho c_i dV \quad (i = 1, \dots, n) \quad (73)$$

összefüggések segítségével, ahol ρ a tömegsűrűség. A tömegtörtek közül is csak $n-1$ számú független van, hiszen

$$\sum_{j=1}^n c_j = 1. \quad (74)$$

Az előzőkben mondottaknak megfelelően [74] segítségével az n -edik komponensnek tekintendő szert kiküszöböljük, így a rendszer lokális leírását a

$$c_i = c_i(\underline{r}, t) \quad (i = 1, \dots, f = n-1) \quad (75)$$

gyenletek fogják jelenteni.

Írjuk fel az egyes komponensekre vonatkozó tömegmérlegeket:

$$\frac{d(\varrho c_i)}{dt} + \nabla \cdot \tilde{j}_i = \sigma_i \quad (i = 1, \dots, f), \quad (76)$$

ahol \tilde{j}_i az i -edik komponens diffúziós tömegáramsűrűsége; a σ_i forrassűrűség a kémiai reakciók távollétében azonosan zérus.

Hogy közelebb kerüljünk a gyakorlatban szokásos írásmódhoz, térjünk át a moláris mennyiségek használatára. Az i -edik komponens összmólszáma $n_i = m_i/M_i$, ahol M_i az i -edik komponens molekulásúlya. A molaritás $N_i = \varrho_i/M_i$, moláris diffúziós áramsűrűség $\tilde{j}_i = \tilde{j}_i/M_i$. A moláris mennyiségek bevezetésével és a $\sigma_i = 0$ feltétel figyelembevételével a [76] mérleg a

$$\frac{dN_i}{dt} + \nabla \cdot \tilde{j}_i = 0 \quad (i = 1, \dots, f) \quad (77)$$

alakba írható. Az n_1, \dots, n_f mólszámokhoz, mint extenzív mennyiségekhez konjugált Γ -paraméterek a

$$\left(\frac{\partial s}{\partial n_i} \right)_{n_j = \text{állandó } (j \neq i)} = - \frac{\mu_i}{T} \quad (i = 1, \dots, f) \quad (78)$$

negatív előjellel vett redukált kémiai potenciálok, így a \tilde{j} áramsűrűségekhez entrópiaképpen konjugált termodinamikai erők az

$$\mathfrak{x}_i = \nabla \left(- \frac{\mu_i}{T} \right) = - \frac{1}{T} \nabla \mu_i \quad (79)$$

mennyiségek, ahol a második egyenlőségénél kihasználtuk a rendszer izotermitását kimondó feltételt.

Nézzük meg most az anyagi egyenleteket. Sztatikus konstitutív egyenletként híg oldatokra a

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln N_i \quad (80)$$

állapotegyenleteket tekinthetjük, ahonnan a $-\mu_i^\circ$ tag állandó lévén —

$$\mathfrak{x}_i = - \frac{1}{T} \nabla \mu_i = - R \nabla (\ln N_i) = - \frac{R}{N_i} \nabla N_i. \quad (81)$$

Termodinamikai konstitutív egyenletként tekintjük a

$$\tilde{j}_i = \sum_{j=1}^f L_{ij}(N_1, \dots, N_f) \mathfrak{x}_j \quad (82)$$

k vázilineáris összefüggést, ahol tehát az L_{ij} együtthatók az $N_1 \dots N_f$ moláris koncentrációk függvényei lehetnek. [77], [81] és [82] figyelembevételével

$$\frac{dN_i}{dt} = \tilde{\nabla} \cdot \left(\sum_{j=1}^f L_{ij} \frac{R}{N_j} \tilde{\nabla} N_j \right) \quad (i = 1, \dots, f) \quad (83)$$

differenciálegyenlet-rendszert kapjuk, ami az N_i molaritásokat mint ismeretleneket tekintve egy elvileg megoldható, de a lehetséges nemlinearitások miatt nagyon nehezen kezelhető feladat.

Jelentősen leegyszerűsödik a feladat, ha feltételezzük, hogy az L_{ij} együtthatók csak az N_j koncentrációktól függenek, és azzal is egyenesen arányosak, azaz a

$$D_{ij} = \frac{L_{ij} R}{N_j} \quad (84)$$

mennyiségek, az ún. általánosított diffúziós együtthatók, a helytől, időtől és koncentrációtól független állandók. A $\tilde{\nabla}$ operátorral végezhető műveletek [11] szabályai értelmében

$$\tilde{\nabla} \cdot \left(\sum_{j=1}^f D_{ij} \tilde{\nabla} N_j \right) = \sum_{j=1}^f \tilde{\nabla} \cdot (D_{ij} \tilde{\nabla} N_j) = \sum_{i=1}^f D_{ij} \tilde{\nabla} \cdot \tilde{\nabla} N_j. \quad (85)$$

Ha a $\tilde{\nabla}$ operátornak a fenti módon történő, kétszer egymás után való alkalmazásának jelölésére bevezetjük a ∇^2 nabra-négyzet vagy LAPLACE operátort, akkor a megoldandó feladat a

$$\frac{dN_i}{dt} = \sum_{j=1}^f D_{ij} \nabla^2 N_j \quad (i = 1, \dots, f) \quad (86)$$

alakra redukálódik, amelynek kezelésére már alkalmas matematikai eszközök állnak rendelkezésre.

További megszorításként legyen

$$D_{ij} = \begin{cases} D_i, & \text{ha } i=j \\ 0, & \text{ha } i \neq j \end{cases} \quad (i=1, \dots, f) \quad (87)$$

Ekkor [81], [82] és [84] alapján

$$\dot{j}_i = D_i \nabla^2 N_i \quad (88)$$

[86]-ból pedig

$$\frac{dN_i}{dt} = D_i \nabla^2 N_i. \quad (89)$$

[88] és [89] éppen a diffúzió két klasszikus FICK-féle törvénye.

IRODALOM

- BAK, A. T., J. LICHTENBERG: *Mathematics for Scientists*. Benjamin, New York, (1966).
- BANACH, S.: *Differenciál- és integrálszámítás*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, (1970).
- DE GROOT, S. R.: *Thermodynamics of Irreversible Processes*. North Holland Publ. Co., Amsterdam, (1951).
- DENBIGH, K. G.: *Thermodynamics of the Steady State*. Methuen, London, (1951).
- FAZEKAS, F.: *Vektoranalízis*. Tankönyvkiadó, Budapest, (1965).
- FÉNYES, I.: *Termosztatika és termodinamika*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, (1968).
- FERMI, E.: *Thermodynamics*. Prentice-Hall Inc., New York, (1937).
- GÁSPÁR, GY.: *Mátrixszámítás*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, (1963).
- GYARMATI, I.: *Bevezetés az irreverzibilis termodinamikába*. MTL., Budapest, (1960).
- GYARMATI, I.: *Nemegyensúlyi termodinamika*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, (1967).
- HANLEY, H. M.: *Transport Processes in Fluids*. Marcel Dekker, (1966).
- KATCHALSKY, A., P. F. CURRAN: *Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics*. Harvard Univ. Press. Cambridge, Mass., (1965).
- PRIGOGINE, I.: *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*. Springfield, (1955).
- STACHÓ, T.: *Felsőbb mennyiségtan*. Budapest, (1942).