

AZ IRREVERZIBILIS TERMODINAMIKAI FOLYAMATOK KVANTITATÍV LEÍRÁSA

FÉNYES IMRE

Előadta az 1950. november 28-án tartott osztályülésen

Az irreverzibilis termodinamikai folyamatok kvantitatív jellemzésére irányuló vizsgálatok két csoportba oszthatók. Az egyik csoportba tartozók (tudatosan vagy nem tudatosan) a Clausius-féle nem-kompenzált hőre építenek, a többiek új, az egyensúlyi állapot termodinamikájában nem szereplő princípiumokat keresnek.

A klasszikus termodinamika az irreverzibilitást a Clausius-féle nem-kompenzált hővel jellemzi

$$DQ' = TdS - DQ, \quad T > 0 \quad (1)$$

ahol DQ a valóságos hőhatás. Több testből álló rendszer esetén

$$\left. \begin{aligned} DQ'_i &= T_i dS_i - DQ_i, \quad T_i > 0 \\ DQ' &= \sum DQ'_i = \sum T_i dS_i - \sum DQ_i \end{aligned} \right\} \quad (1a)$$

Az irreverzibilitásnak DQ' -vel való jellemzését az teszi indokolttá, hogy reverzibilis változás esetén

$$DQ' \equiv 0, \quad (\text{rev}), \quad (2)$$

míg irreverzibilis változásnál

$$DQ' > 0, \quad (\text{irrev}). \quad (3)$$

A nem-kompenzált hő, bár a (3) szerint az irreverzibilitás irányát egyértelműen megadja, mégsem tekinthető az irreverzibilitás egyértelmű mértékének, mert — miként a DQ — a DQ' sem teljes differenciál, így értéke nemcsak a kezdő és végállapottól, hanem a változás *útj*-ától is függ.

Ebből már látszik, hogy az irreverzibilitás mértékének meghatározása egyértelmű a nem-kompenzált hő integráló osztójának*) meghatározásával. Ha a kezdeti és a végállapotnak van olyan τ függvénye, hogy

*) Az integráló osztó exisztenciájának vizsgálatát és ezzel több alapvetően fontos probléma vizsgálatát a termodinamika hagyományos tárgyalásmódja teljesen elhanyagolja. Azonban exakt megalapozás nélkül egyetlen tudomány sem érhet el komoly eredményeket, ezért állt meg a termodinamika fejlődése is már néhány évtized óta. A klasszikus termodinamika teljes exaktsággal megalapozható, l. szerző megjelenőben levő könyvét a termodinamika alapjairól.

$$\frac{DQ'}{\tau} = d\sigma, \tau > 0 \quad (4)$$

és ha

$$\oint d\sigma = 0, \quad (5)$$

akkor $d\sigma$ az irreverzibilitás egyértelmű mértékének tekinthető. Mivel integráló osztóval nem minden Pfaff-féle kifejezés rendelkezik, és mivel az (5) nem szükségszerű következménye a (4)-nek, mindkét relációnak külön-külön tapasztalati alappal kell bírnia. A $\tau > 0$ megszorítás szintén lényeges, u. i. $\tau = 0$ -nak a definíció szerint nincs értelme, másrészt, ha τ kétféle előjelű lehetne, akkor az irreverzibilitásnak nem volna határozott iránya.

Mivel a (4) és az (5) egzisztenciája, továbbá a τ és a σ fizikai jelentése nem következik a nem-kompenzált hő egzisztenciájából, a kérdés megoldása már itt is új princípiumok bevezetését igényli. Új princípiumok nélkül tehát nem várhatjuk, hogy lényegesen többet tudjunk mondani, mint amennyit a klasszikus termodinamika alapján is megállapíthatunk.

Az első csoporthoz tartozik a *De Donder* és iskolája¹ által kiépített elmélet is, mely lényegében a következő: Bizonyos kémiai reakció lefolyásakor a belső energia megváltozása (a Gibbs-féle kémiai potenciált μ_i -vel jelölve):

$$dE = TdS - pdV + \sum \mu_i dm_i, \quad (6)$$

másrészt kvázisztatikus folyamatoknál

$$dE = DQ - pdV, \quad (7)$$

ahová a DQ értéket az (1)-ből behelyettesítve

$$dE = TdS - pdV - DQ' \quad (8)$$

A (6) és a (8) összehasonlításából a nem-kompenzált hő

$$-DQ' = \sum \mu_i dm_i \quad (9)$$

De Donder, minden külön megalapozás nélkül, feltételezte az integráló osztó létezését:

$$DQ' = A d\xi \quad (10)$$

ahol A az affinitás és ξ a reakció haladásának foka (»degré d'avancement de la réaction«). Megjegyezzük, hogy a (10) érvénye igen egyszerűen, már a molekuláris szerkezet tényéből igazolható. Ugyanis

$$d\xi = \frac{dm_i}{\nu_i M_i}, i = 1, 2, \dots \quad (11)$$

ahol ν_i -k a stöchiometriai arányszámok és M_i -k a molekulásúlyok. Így

$$A = -\sum \nu_i M_i \mu_i, \quad (12)$$

ami pontosan egyezik a klasszikus termodinamika affinitásával. ξ a klasszikus termodinamikából szintén ismeretes (a tömeghatás elvének levezetésekor lép fel),

de ott nincs külön neve. *De Donder* termodinamikája semmivel sem haladja túl a klasszikus termodinamika érvényességi területét; egyedüli érdeme az, hogy — a § konzekvens alkalmazásával — a tárgyalást áttekinthetőbbé teszi.

R. C. Tolman és *P. C. Fine* elmélete² közvetve szintén a nem-kompenzált hőre épít. Ennek lényeges pontja az »irreverzibilis entrópia produkció« fogalmának bevezetése. Az entrópia összes változása

$$\Delta S = \Sigma S_m + \Sigma \frac{Q_n}{T_n} + \Delta S_{irr}, \quad (13)$$

ahol ΣS_m az anyaggal, $\Sigma \frac{Q_n}{T_n}$ a hőhatással szállított entrópia mennyiség. Továbbá

$$\Delta S = \int \frac{DQ^*}{T}, \quad (14)$$

ahol DQ^* bizonyos »effektív« hőhatás. Az előbbi jelölésekkel összehasonlítva

$$DQ^* = DQ + DQ' = T dS \quad (15)$$

A (13) — és (15)-ből már látható az irreverzibilis entrópia-produkció és a nem-kompenzált hő kapcsolata. Ez az elmélet azokban a speciális esetekben alkalmazható, midőn ΔS_{irr} a fizika valamelyik fejezetében ismert törvényből származtatható. Pl. a hőmérséklet kiegyenlítődésekor

$$\Delta S_{irr} = \int_T^{T'} \frac{C}{T} dT$$

továbbá pl. a Joule-hővel kapcsolatban (ahol még az időtől való függés is számbavehető)

$$\left(\frac{dS}{dt} \right)_{irr} = \frac{I^2 R}{T},$$

ahol C a hőkapacitás, I az áramerősség, R az ellenállás stb.

Tolman és *Fine*, felhasználva *Eckart*³ eredményeit, elméletüket inhomogén testekre (kontinuumokra) is kiterjesztették. Persze ezzel még szintén nem oldották meg általánosan a problémát.

Az irreverzibilitás kvantitatív tárgyalására vonatkozó vizsgálatok másik csoportját az új elvek keresése jellemzi. Ebben az irányban különösen kiemelendők *T. Ehrenfest*—*Afanassjew*⁴ vizsgálatai. Sajnos, azonban ezek a vizsgálatok csak értékes irányelveket adnak, de még messze vannak attól, hogy segítségükkel felépíthessük az irreverzibilis folyamatok kvantitatív termodinamikáját.

Nemrégén jelent meg *H. Müller*⁵ dolgozata, amelyben arra a kérdésre keres választ: milyen formájú variációs elvvel kell kiegészíteni a klasszikus termodinamika alaptételeit ahhoz, hogy az irreverzibilis változás jellemzése egyértelművé váljék. Ezen az úton elindulva sikerült a problémát formálisan megoldani abban a speciális esetben, amikor az energia az állapotot kölcsönösen

egyértelműen jellemzi. Feltétlenül hasznosnak kell tartanunk minden olyan megállapítást, amelyik az irreverzibilis változást leíró egyenletek formáját előre megszabja, de a Müller-féle elmélet ezen a téren is keveset nyújt. Ugyanis a termodinamikai irreverzibilitást lényegében a kezdő, ill. határfeltételek szabják meg, nem pedig a változást leíró egyenletek formája. Ezen a ponton kapcsolhatjuk az eddig elmondottakat az alábbi, tőlem származó elgondolásokhoz.

Próbáljuk meg a termodinamika ismert egyenleteit olyan formára hozni, amelyet a mechanika formális elvei előírnak⁶. Ezáltal nemcsak azt érjük el, hogy a reverzibilis és az irreverzibilis változást leíró egyenleteknek egységes formát adunk, hanem azt is, hogy a mellékfeltételek figyelembe vétele is egységes formalizmus szerint történhetik. Látni fogjuk, hogy a formális mechanikának és a termodinamikának ilyen megfeleltetése csak újabb termodinamikai állapothatározók bevezetése által lehetséges. Ily módon tehát egy általánosított termodinamikához jutunk, amelyik már lehetőséget nyújt az összes termodinamikai folyamat időbeli lefolyásának egyértelmű jellemzésére, és amelyik a klasszikus termodinamikát speciális esetként tartalmazza.

A két szabadsági fokú termodinamikai rendszert két szabadsági fokú mechanikai rendszernek tekintjük. Az egyik szabadsági fok (1-es index) közvetlen mechanikai jelentésű, a másikkak (2-es index) mechanikai jelentése rejtett, és makroszkópiusan csakis termodinamikai tulajdonságként kontrollálható. Legyenek az általános koordináták, általános sebességek, impulzusok és ezek idő szerinti deriváltjai: $q, \dot{q}, p, \dot{p}$, továbbá a térfogat, nyomás, hőmérséklet és entrópia: V, P, T, S ; közöttük az alábbi megfelelés áll fenn:

$$\begin{array}{ccccccccc} q_1 & \dot{q}_1 & p_1 & \dot{p}_1 & q_2 & \dot{q}_2 & p_2 & \dot{p}_2 \\ V & \frac{dV}{dt} & -P & - & T & S & \frac{dS}{dt} \end{array}$$

A rendszer mozgását két (egymástól független) nem-holonom kényszerfeltétel korlátozza, melyek a

$$T = g(V, P), \quad q_2 = g(q_1, p_1)$$

$$S = h(V, P), \quad p_2 = h(q_1, p_1)$$

állapotegyenletekkel azonosak. A rendszer Hamilton-függvénye

$$H = E + e, \quad E = E(V, S) \quad (16)$$

ahol E a belső energia, egyensúlyhoz közeledve $e \rightarrow 0$. A Lagrange-függvény

$$\left. \begin{array}{l} L = -H + \sum p_i \dot{q}_i \\ L = -F + p_1 \frac{dV}{dt} - e = -F - f, \quad F = F(V, T) \end{array} \right\} \quad (17)$$

ahol F a szabad energia és az egyensúlyhoz közeledve $f \rightarrow 0$. Az e és az f ponto-

TÁBLÁZAT

	I.	II.	III.	
Hamilton-egyenletek	$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$	$\frac{dV}{dt} = \frac{\partial e}{\partial p_i}$	$\frac{dV}{dt} = 0$	(1)
		$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V + \frac{\partial e}{\partial S}$	$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V$	(2)
	$\dot{p}_i = \frac{\partial L}{\partial q_i}$	$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S - \frac{\partial e}{\partial V}$	$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S$	(3)
		$\frac{dS}{dt} = \frac{\partial e}{\partial q_2}$	$\frac{dS}{dt} = 0$	(4)
Általános impulzusok	$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$	$p_i = - \frac{\partial f}{\partial \frac{dV}{dt}}$	$p_i = \text{határozatlan}$	(5)
		$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V - \frac{\partial f}{\partial T}$	$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$	(6)
Lagrange-egyenletek	$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0$	$-\frac{d}{dt} \frac{\partial f}{\partial \frac{dV}{dt}} + \frac{\partial f}{\partial V} + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = 0$	$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$	(7)
		$\frac{dS}{dt} + \frac{\partial f}{\partial q_i} = 0$	$\frac{dS}{dt} = 0$	(8)
Helmholtz-egyenlet	$-L = H - \sum \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i$	$F + f = E + e - p_1 \frac{dV}{dt} + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V + T \frac{\partial f}{\partial T}$	$F = E + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$	(9)
„Kinetikus energia”	$2K = H + L$	$2K = E - F + e - f$	$2K = E - F = TS$	(10)
„Potenc. energia”	$2U = H - L$	$2U = E + F + e + f$	$2U = E + F$	(11)
„Általános erők”	$Q_i = \frac{d}{dt} \frac{\partial K}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial K}{\partial q_i}$	$2Q_1 = \frac{d}{dt} \frac{\partial e}{\partial \frac{dV}{dt}} - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T - \frac{\partial e}{\partial V}$	$2Q_1 = P - T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$	(12)
		$2Q_2 = \frac{d}{dt} \frac{\partial e}{\partial T} - \frac{\partial e}{\partial q_2}$	$2Q_2 = 0$	(13)
Hamilton-elv	$\delta \int L dt = 0$	$\delta \int (E + f) dt = 0$	$\delta \int F dt = 0$	(14)

sabb jelentésére később még rátérünk. Először azt fogjuk megmutatni, hogy $f \equiv 0$ esetén ellentmondásra jutnánk. U. i. a q_i -hez konjugált impulzus

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$$

tehát pl. (mivel F nem függ $\frac{dV}{dt}$ -től)

$$p_1 = - \frac{\partial f}{\partial \frac{dV}{dt}}$$

és ha $f \equiv 0$, akkor $p_1 \equiv 0$. Megfelelően a

$$\frac{d}{dt} p_1 + \frac{\partial L}{\partial q_1} = 0 \quad (18)$$

Lagrange-egyenlet így alakulna

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = 0,$$

ami nyilvánvaló ellentmondás. Az ellentmondás csak akkor szűnik meg, ha f -et és vele együtt p_1 -t is figyelembe vesszük, amikor a (18) termodinamikai megfelelője

$$P + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = 0$$

valóban létezik.

A mechanikai elveknek a termodinamikában való alkalmazásával már *Helmholtz* (?) foglalkozott, aki megállapította hogy a termodinamikában a Lagrange-függvénynek a szabad energia negatívja felel meg. Az előbbiek szerint ez a megállapítás nem egészen helytálló, és így kiegészítésre szorui. A táblázatból látjuk, hogy a (17) szerinti kiegészítés alapján a termodinamika és a formális mechanika kapcsolata kölcsönösen egyértelmű. (A közölt táblázat első oszlopában a formális mechanika második oszlopában az általánosított termodinamika, harmadik oszlopában a határesetként adódó klasszikus termodinamika egyenletei állnak).

Az elmélet, amelynek alapjait vázoltuk, nemcsak az egy komponensű és egyetlen testből (fázisból) álló rendszerre, hanem általános esetben is alkalmazható. e és f éppen azt az energiát jelenti, amelyik a testek kölcsönhatásakor*) átalakul. Meghatározásuk vagy empirikusan, vagy statisztikus megfontolások segítségével történhetik. Ez azt jelenti, hogy a vázolt fenomenológikus elmélet

* E »kölcsönhatási« energiák és a megfelelő intenzitás-paraméterek exakt értelmezése az ú. n. nulladik főtételel lényeges általánosításán alapszik (l. a szerző megjelenőben levő második dolgozatát).

nem teljes (mint ahogyan egyetlen fenomenológikus elmélet sem lehet teljes), csupán a formális kereteket tartalmazza. Mindenesetre már ezzel is lényegesen többet nyújtottunk az eddig elért eredményeknél.

Debreceni Tudományegyetem

Elméleti Fizikai Intézete.

IRODALOM

- ¹ Lásd pl. *Prigogine I.—Defay R.*: *Thermodynamique Chimique*, Paris, Dunold.
² *Rev. of Mod. Phys.* 20, (1948); 51, az elmélet további alkalmazását l. *DallasL. Tuck*: *Journ. of Chem. Phys.* 18 (1950), 1128.
³ *Eckart C.*: *Phys. Rev.* 58 (1940), 267.
⁴ *Zs. f. Phys.* 33 (1925), 933; 34 (1925), 638; *Journ. Applied Phys. Moscow* 5 (1928), 3; *Wis-en Natuurk. Tidschr.* 8 (1936), 29; 8 (1936), 38.
⁵ *Ann. d. Phys.* 7 (1950), 73.
⁶ Lásd szerző megjelenőben levő dolgozatát.
⁷ *Crell's Journal* 100 (1886), 155. A kérdéssel még *Mimura* is foglalkozott, azonban teljesen eredménytelenül: *Journ. Sc. Hiroshima Univ.* 1 (1930), 117.