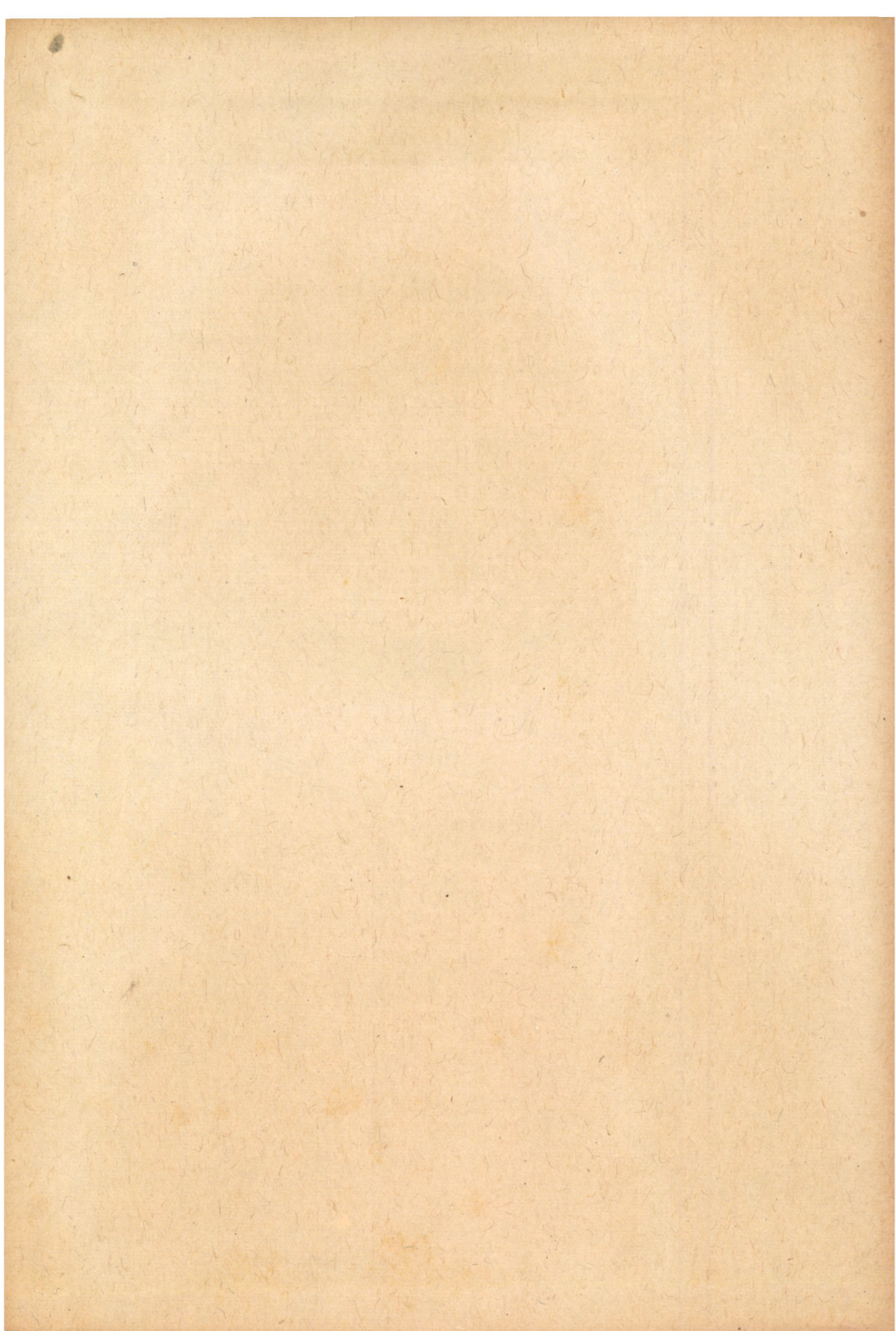
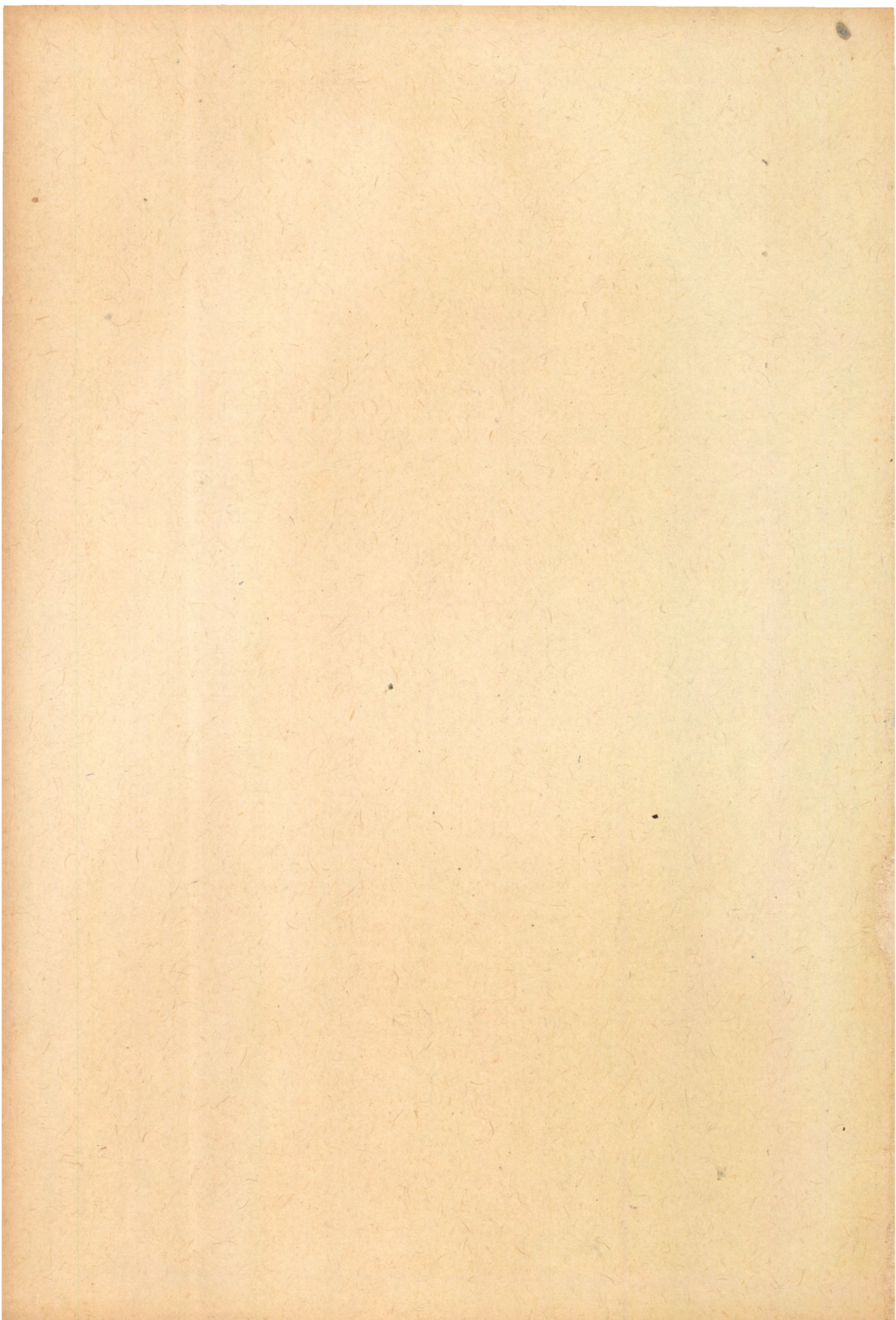


VÁNDOR JÓZSEF

KÉMIAI TERMODINAMIKA







VÁNDOR JÓZSEF

KÉMIAI TERMODINAMIKA

I. KÖTET, I. RÉSZ

UNIFORM RENDSZEREK
KÉMIAI TERMODINAMIKÁJÁNAK
ALAPFOGALMAI



1952

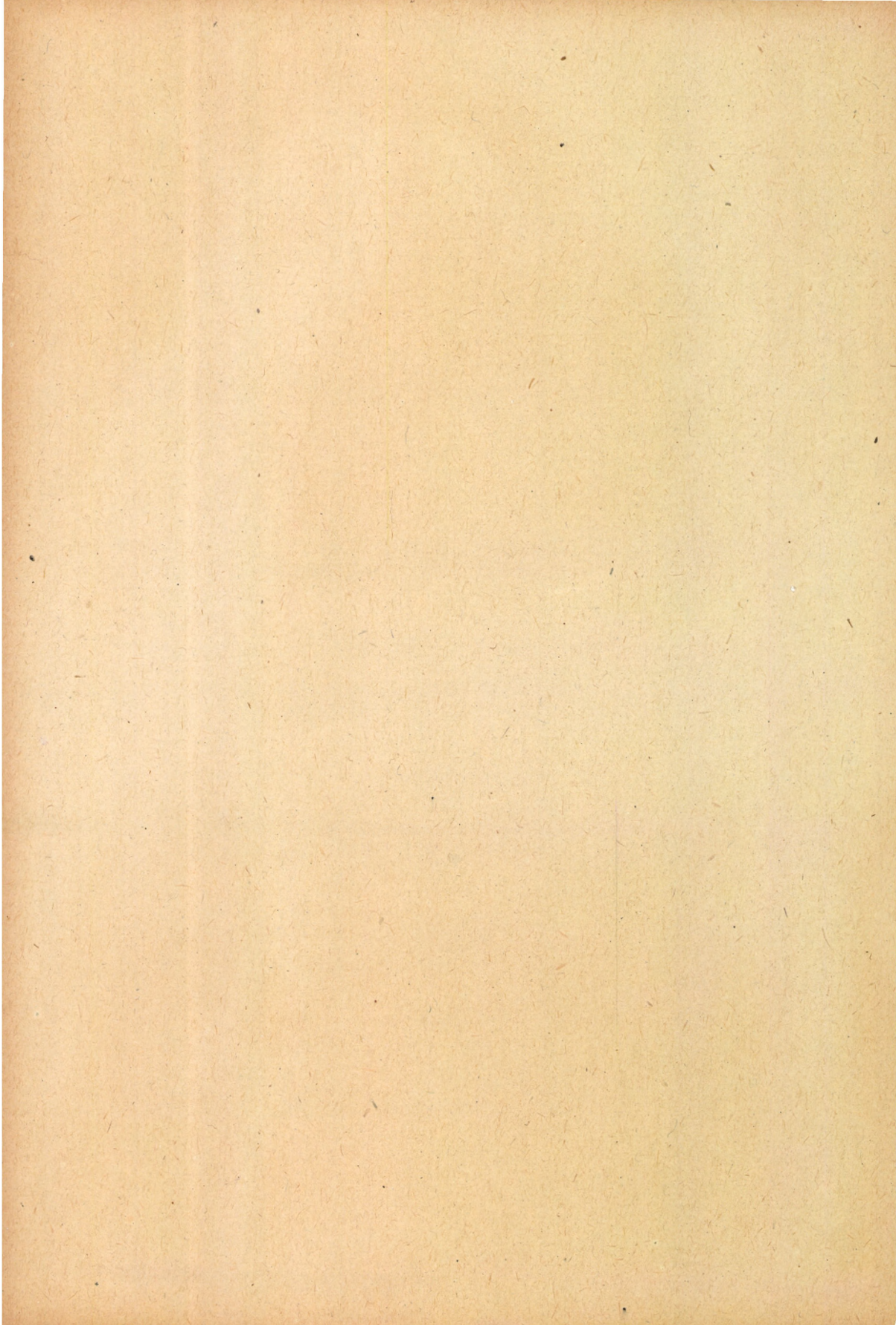
MEGJELENIK A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI OSZTÁLYA
OSZTÁLYVEZETŐSÉGÉNEK HATÁROZATÁBÓL

TECHNIKAI SZERKESZTŐ
FENYVES ERVIN

Akadémiai kiadó (Budapest, V., Alkotmány-u. 21.) Felelős: Mestyán János

Akadémiai nyomda, Budapest, V., Gerlőczy-u. 2. — 14829/52. — Felelős vezető: ifj. Puskás Ferenc

ÉDESANYÁM EMLÉKÉNEK



ELŐSZÓ

Könyvem nem készült tankönyvnek. Anyagában messze túlhaladja a szokásos egyetemi tananyagot. Bár tartalmilag *J. W. Gibbs* klasszikus kémiai termodinamikáján épül fel, szintétikusan ki van bővítve az irreverzibilis folyamatok termodinamikájával. Gibbs korában az atomelméletre vonatkozó ismereteink még csak kezdeti stádiumban voltak, az irreverzibilis folyamatok lényege pedig még feltáratlan volt. Mégis azt kell állítani, hogy ezideig nem merült fel oly termodinamikai probléma, mely Gibbs termodinamikai módszereivel nem lenne megoldható.

A könyv tartalmi felépítésénél kiküszöbölni iparkodtam mindent, aminek ma már csak történelmi reminiscencia jelentősége van és nem járul hozzá a termodinamika lényegének világos és helyes megértéséhez. Így Gibbs módszerét követve a II. főtétele és az entrópia fogalmát nem Carnot cikluson át vezettem be, bár megfelelő helyen röviden ciklusokkal is foglalkozom. Ezek elsősorban a technikusokat és nem a kémikusokat érdeklik, de ha ez az állítás nem is lenne teljesen helytálló, akkor is helyesebb didaktikai szempontból a Carnot ciklus kikapcsolása és azért is, mert ez az út a termodinamika sokkal mélyebb megértését teszi lehetővé.

Anélkül, hogy az axiomatikus termodinamika (*Carathéodory*, *Ehrenfest—Afanassjeva*, *M. Born*) útját követném, mégis erősen támaszkodom módszereire, kikapcsolva az idealisztikus ellentmondásmentességre és teljességre törekvő apriorisztikus jelleget.

Mivel a klasszikus termodinamika szimbolisztikus formulái teljesen meddők, ha a bennük szereplő termikus, vagy mechanikus nagyságokat nem ismerjük más forrásokból, könyvemben foglalkoznom kellett a kinetikai elmélettel és a statisztikus termodinamikával, de csak oly mértékben, amennyire a klasszikus termodinamika megértéséhez szükségesnek mutatkozott.

Könyvem nem tarthatna igényt arra, hogy teljesen korszerű legyen, ha figyelmen kívül hagyná a kémiai termodinamikának azt az 1920 után indult irányát, melyet ma az irreverzibilis folyamatok termodinamikája néven ismerünk és melynek megalapozása *Th. De Donder* nevéhez fűződik. Ez a lényegében *Gibbs* szellemét képviselő irányzat szakított a *van't Hoff—Nernst*-féle iskola affinitás fogalmával. Az irreverzibilis folyamatok termodinamikájában az idő mint variabilis szerepel, a reakciókinetika bevezetése már a termodinamika tárgyalásának kezdeti szakaszában válik szükségessé.

Az idő és a termodinamika kapcsolatának tisztázása és az egyre növekvő jelentőségű irreverzibilis folyamatok (termodiffúzió, és általában a kémiai reakciók szempontjából nagyfontosságú transzportjelenségek) megértése szempontjából elkerülhetetlen volt az irreverzibilis folyamatok termodinamikájának alapkérdéseivel oly értelemben is foglalkozni, ahogyan azt *Onsager*, *Eckart*, *Meixner*, *Prigogine*, *de Groot* és mások alapvető munkáiban megtaláljuk.

Rá kell mutatnom arra, hogy különleges súllyal foglalkoztam a termodinamika azon részével, mely a heterogén egyensúlyok tanának és ezzel együtt a fizikai-kémiai analízisnek alapjait képezi. Itt elsősorban a *Kurnakov* iskola eredményeire támaszkodtam. Teljesen külön fejezetet szenteltem a határfelületek és a makromolekuláris rendszerek termodinamikájának.

Mindamellet, hogy a kémiai termodinamikát a legmodernebb alapokon iparkodtam felépíteni, mégis sok tekintetben felhasználtam *Lewis* és *Randall*, valamint *Schottky*, *Ulich* és *Wagner* régebbi eredményeinek egy részét. Ugyanakkor azonban elvettem a termodinamika apparátusának ugyan kényelmes, de erősen formalista tárgyalási módját, mely *N. Shaw* munkája alapján elterjedt és amely egyedül arra alkalmas, hogy a termodinamikát nem megértesse, hanem mechanizálja.

Nehézséget okozott az a körülmény, hogy az irreverzibilis folyamatok termodinamikája nálunk eddig teljesen ismeretlen volt és így nem volt számomra lehetséges a termodinamikának közvetlenül e szélesebb bázison történő felépítése, mely azután határesetként szolgáltatja a termodinamika sztatikus részét. Tehát a sztatikus jellegű alapfogalmakból kiindulva kellett eljutnom az irreverzibilis folyamatok termodinamikájához és a termodinamika alapfogalmainak teljes általánosságban történő letárgyalása után vált csak lehetségessé az eredményeknek határesetekre való leszűkítése.

A világirodalomban aránylagosan sok kémiai termodinamikai könyv jelenik meg. Ez egyrészt azt bizonyítja, hogy eddig nem sikerült azt a tárgyalási módszert megtalálni, mely az exaktságot, az érthetőséget és a gyakorlati hasznosíthatóságot egyesítette volna, másrészt élénken bizonyítja a termodinamikának kétségtelen fejlődését, haladását, szemben a klasszikus termodinamika lezártságát hirdető véleményével.

Súlyos problémát okozott a termodinamika matematikai része, amelyben figyelemmel kellett lennem a kémikusok általánosan ismert kismértékű matematikai képzettségére. Ezért egyes levezetésekkel sok helyütt túlságosan részletesen kellett foglalkoznom.

A termodinamika gyakorlati felhasználásának demonstrálására számos gyakorlati példát vettem fel a könyv anyagába. Az alapfogalmakkal foglalkozó fejezetekben (A. 1—7) ez azonban csak kis mértékben volt lehetséges, mivel az itt közöltek túl általánosak és konkrét értelmet csak az állapotegyenlet bevezetése után nyernek.

Könyvem 4 részre tagolódik. Az első rész tárgyalja a klasszikus termodinamika (sztatika) általános alapfogalmainak és az uniform rendszerek irreverzibilis folyamatainak termodinamikáját is. A második rész a kinetikai gázelmélettel, a statisztikus termodinamikával és a mértékrendszerekkel foglalkozik. A harmadik és negyedik rész végülis az egy és több komponensű rendszerek termodinamikájával, és pedig mind a kémiai reakció nélküli, mind az azokkal kapcsolatos rendszerek eseteiben fennálló kérdésekkel foglalkozik. Foglalkozik továbbá az extrémén híg oldatokkal, elektrolit oldatokkal, irreverzibilis sztranszportjelenségekkel és általában folytonos és politerm rendszerek termodinamikájával.

Mindent összevéve igyekeztem könyvemben a modern kémiai termodinamika szintetikus összefoglalását adni. E munkával kapcsolatban különös köszönettel tartozom Jánossy Lajos e. ny. r. tanárnak és Fenyves Ervin tanársegédnek kéziratom átolvasásáért és az adott számos értékes tanácsért. Köszönetemet kell kifejezni munkatársamnak, László Ilonának, aki a korrektúra átolvasásánál segítségemre volt.

Könyvemet azzal a reménnyel bocsátom a nyilvánosság elé, hogy a kémikusok körében az utóbbi időben feltámadt nagy érdeklődés a termodinamika iránt e könyv segítségével még fokozódni fog, és ezzel egyetemben talán sikerülni fog a hazai termodinamikai oktatás számos tisztázatlan és körülvitatott kérdését egy lépéssel előbbre vinni.

Budapest, 1951

Vándor József

TARTALOMJEGYZÉK

Alapforrásmunkák	11
Potenciálok jelölései	12
0. Bevezetés	13
§. 0.01—0.07	13
Irodalom	26

A. A KLASSZIKUS TERMODINAMIKA ALAPFOGALMAI

1. Alapfogalmak. I. Nemreagáló komponensekből álló rendszerek

§. 1.01. Termodinamikai állapot. Makrostrukturális stacionárius állapot	29
§. 1.02. Termodinamikai rendszer. Fázisok. Termodinamikai folyamat	30
§. 1.03. Adiabatikus és diatermikus válaszfalak	31
§. 1.04. Állapotegyenlet. Empirikus hőmérséklet. A termodinamika 0. főtétele	32
§. 1.05. Belső energia. A termodinamika I. főtétele. A hőmennyiség fogalma	34
§. 1.06. A munka és hő ekvivalenciája	35
§. 1.07. A belső energia, mint teljes differenciál, a munka és hőmennyiség, mint nem teljes differenciálok	37
§. 1.08. Természetes, nem természetes és reverzibilis folyamatok	40
§. 1.09. Nem-sztatikus és kvázi-sztatikus folyamatok	42
§. 1.10. Termodinamikai állapotváltozók	43
§. 1.11. Rendszerek és fázisok kémiai összetétele	43
§. 1.12. Extenzív és intenzív tulajdonságok	46
§. 1.13. A fázisokon vagy a fázisok által végzett munka	51
§. 1.14. Entrópia, abszolút hőmérséklet és a termodinamika II. főtétele	51
§. 1.15. A nem-kompenzált hő	54
§. 1.16. A hőmérséklet mint integrációs faktor. A II. főtétel axiomatikája	57
§. 1.17. Hőcserélődés és hőmérséklet	66
§. 1.18. Néhány szó a II. főtétel interpretációjához	68
§. 1.19. Zárt és nyílt fázisok. Zárt fázisok szabadsági foka	69
§. 1.20. A kémiai potenciál	70
§. 1.21. A termodinamikai potenciálok és reverzibilis folyamatokra vonatkozó fundamentális egyenletek	71
§. 1.22. Zárt fázisok termodinamikai potenciáljai irreverzibilis folyamatok esetén ..	81
§. 1.23. Adiabatikus változások zárt rendszerekben	84
§. 1.24. Izotermikus változások zárt rendszerekben	85
§. 1.25. Zárt rendszerek egyensúlyának általános feltételei	87
§. 1.26. Az egyensúlyok stabilitásának feltétele	88
§. 1.27. Egy komponensből álló fázis	89
§. 1.28. A Gibbs-Duhem reláció	91
§. 1.29. Több fázisú rendszerek fundamentális egyenletei	92
§. 1.30. Hidrosztatikus egyensúly	93
§. 1.31. Fázisok komponens egyensúlya	94

§. 1.32. Membrán egyensúly	95
§. 1.33. A kémiai potenciál exakt definíciója	95
Irodalom	96
2. Alapfogalmak. II. Reagáló komponensekből álló rendszerek	
§. 2.01. Kémiai reakciók zárt rendszerekben	97
§. 2.02. A reakciósebesség	98
§. 2.03. Több egymástól független szimultán reakció zárt rendszerekben	99
§. 2.04. Több fázisból álló zárt rendszerben lefolyó kémiai reakció	101
§. 2.05. Több fázisból álló zárt rendszerben lefolyó, több, egymástól független kémiai reakció	102
§. 2.06. Kémiai affinitás	104
§. 2.07. Affinitás és reakciósebesség	105
§. 2.08. Az affinitás és a termodinamikai potenciálok	106
§. 2.09. Az affinitás és a kémiai potenciál	112
Irodalom	115
3. Alapfogalmak. III. Néhány általános kiegészítő kapcsolat	
§. 3.01. Termikus tágulási együttható, nyomás együttható és izotermikus kompressziós-együttható	116
§. 3.02. Maxwell-relációk	117
§. 3.03. A termodinamikai potenciálok változása a nyomással állandó hőmérsékleten	118
§. 3.04. A termodinamikai potenciálok változása a térfogattal állandó hőmérsékleten	119
§. 3.05. A termodinamikai potenciálok változása a hőmérséklettel és a térfogattal zárt rendszerben	120
§. 3.06. Reverzibilis ciklusok	121
Irodalom	122
4. Alapfogalmak. IV. Termikus alapfogalmak	
§. 4.01. Reakcióhő és termikus együtthatók	123
§. 4.02. Termikus együtthatók reverzibilis folyamatok esetén	127
§. 4.03. A hőkapacitások (fajhő) kapcsolatai	127
§. 4.04. A hőkapacitások kapcsolata $dp = 0$ vagy $dV = 0$ esetén	130
§. 4.05. A reakcióhő kapcsolata $dp = 0$ vagy $dV = 0$ esetén	131
§. 4.06. Az affinitás és a reakcióhő kapcsolata. A Berthelot—De Donder-teoréma ..	132
§. 4.07. Több fázisból álló rendszerek	138
§. 4.08. Több szimultán reakció egy fázisból álló rendszerek esetén	139
§. 4.09. Szimultán reakciók ekvivalens rendszerei	143
§. 4.10. Több fázisból álló rendszer szimultán reakciók esetén	151
Irodalom	151
5. Alapfogalmak. V. A termodinamikai nagyságok középértékei	
§. 5.01. A termodinamikai nagyságok átlagértékei	152
§. 5.02. A hőkapacitások átlagértékei	152
§. 5.03. A reakcióhő átlagértékei	153
§. 5.04. Az affinitás átlagértéke	156
§. 5.05. Az átlagos reakcióhő és az átlagos affinitások kapcsolatai	157
Irodalom	160

6. Alapfogalmak. VI. Az affinitások számításai

§. 6.01. Az affinitás általános kifejezései	161
§. 6.02. Az affinitás, mint a hőmérséklet függvénye	162
§. 6.03. Az affinitás, mint a nyomás függvénye	166
§. 6.04. Az affinitás, mint a reakció haladottságának függvénye	166
§. 6.05. Az affinitás számítása több szimultán reakció esetén	170
§. 6.06. A kémiai potenciálnak molszámok szerinti parciális differenciálhányadosai	171
Irodalom	172

7. Alapfogalmak. VII. A Gibbs-Helmholtz és a Berthelot-De Donder egyenletek

§. 7.01. A Gibbs-Helmholtz egyenletek	173
§. 7.02. A Berthelot-De Donder egyenletek	183
§. 7.03. Nernst hőtétele	188
§. 7.04. Az abszolút nullapont elérhetetlensége	193
§. 7.05. A klasszikus termodinamika teljesítőképességének határai. A statisztikus módszer bevezetésének szükségessége	195
Irodalom	196
Függelék	197
Jelölések	198
Tárgymutató	199

Alapforrásmunkák

1. J. W. Gibbs: Collected Works. I.—II. köt. Yale Univ.
2. Commentary on the Scientific Works of J. Willard Gibbs. Yale Univ. I—II. K. 1936.
3. J. H. van't Hoff: Études de dynamique chimique. 1884.
4. L. Boltzmann: Vorlesungen über Gastheorie. I—II. 1895.
5. J. J. van Laar: Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential. 1906.
6. J. J. van Laar: Lehrb. d. Mathem. Chemie. 1901.
7. W. Nernst: Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes. 1918.
8. G. N. Lewis—M. Randall: Thermodynamics. 1923.
9. G. Tammann: Lehrb. d. heterogenen Gleichgewichte. 1924.
10. K. F. Herzfeld: Kinetische Theorie der Wärme (Müller, Lehrbuch der Physik XI. Aufl. III. Bd. 2. H. 1925.)
11. H. A. Lorentz: Lectures on theoretical Physics. 1927.
12. J. D. van der Waals—Ph. Kohnstamm: Lehrb. der Thermostatik. I—II. 1927.
13. Th. De Donder: L'Affinité I—III. 1927—1934.
14. Th. De Donder: L'Affinité (nouv. réd par P. van Rysselberghe) 1936.
15. P. Duhem: Energétique Paris. 1911. I—II.
16. P. Duhem: Traité élémentaire de mécanique chimique. I—IV.
17. R. C. Tolman: Relativity, Thermodynamics and Cosmology. 1934.
18. R. H. Fowler: Statistical Mechanics, 1936.
19. R. H. Fowler—E. A. Guggenheim: Statistical Thermodynamics. 1949.
20. I. Prigogine—R. Defay: Thermodynamique chimique. I—II. 1944—46.
21. I. Prigogine: Étude Thermodynamique des Phénomènes irréversibles. 1947.
22. Guggenheim E. A.: Thermodynamics. 1949.
23. De Groot S. R.: Thermodynamics of irreversible processes. 1951.
24. Planck M.: Thermodynamik. VII. Aufl. 1922.
25. Bošnjaković Fr.: Techn. Thermodynamik. I—II. 1948, 1951
26. M. H. Zemansky: Heat and Thermodynamics II. kiad. 1943.
27. F. H. Mac Dougall: Thermodynamics and Chemistry. III. kiad. 1948.
28. I. Jeans: Kinetic theory of Gases. 1948.
29. R. C. Tolman: The principles of statistical mechanics. 1938.
30. Каблуков, И. А., Правило фаз. 1936.
31. Курнаков, Н. С., Введение в физико-химический анализ 1934.
32. Френкель, Я. И., Кинетическая теория жидкостей. 1945.
33. Аносов, В. Я.—С. А. Погорин, Основные начала физического анализ 1947.
34. Френкель, Я. И., Статистическая физика 1948.
35. Вукалович, П. В.—И. И. Новиков, Уравнение состояния реальных газов. 1948.

A TERMODINAMIKAI POTENCIÁLOK JELÖLÉSE

	Belső energia	Enthalpia	Szabad energia	Gibbs potenciál	Entrópia	Massieu	Planck
						potenciál	
Massieu (1869) ...	U	U'	—	—	—	ψ	ψ'
Gibbs (1875)	ε	χ	ψ	ζ	η	—	—
Helmholtz (1882) .	U	—	F	—	S	—	—
Duhem (1886) ...	U	—	F	Φ	S	—	—
Planck (1922)	U	—	F	—	S	ψ	Φ
Lewis-Randall (1923)	E	H	A	F	S	—	—
Partington (1924) .	U	H	F	Z	S	—	—
Lorentz (1927) ...	ε	—	ψ	ζ	η	—	—
Sackur (1928) ...	E_v	E_p	F_v	F_p	S	—	—
Schottky, Ulich, Wagner (1929) .	U	W	F	G	S	—	—
van Lerberghe (1931)	U	I	F	H	S	—	—
Guggenheim (1933)	E	H	F	G	S	—	—
Fowler (1936)	E	H	F	G	S	—	—
De Donder—van Ryssselberghe (1936)	E	H	F	G	S	—	—
Fowler—Guggen- heim (1939—1944)	E	H	F	G	S	—	—
McDougall (1921— (1939)	E	H	A	F	S	—	—
Zemansky (1943) .	U	H	A	G	S	—	—
Prigogine-Defay (1944—46)	E	H	F	G	S	—	—
Guggenheim (1949)	U	H	F	G	S	J	Y
De Groot (1951) .	U	H	—	G	S	—	—
E könyvben	U	H	F	G	S	J	Y

A TERMODINAMIKAI POTENCIÁLOK JELÖLÉSÉNEK IRODALMA

1. M. Massieu: C. r. 69, 858, 1057 (1869).
2. J. W. Gibbs: Transactions of the Connecticut Acad. III. 108—248. old. 1875—1876; 343—524; 1871—1877; Collect. Works, I. 55—371. Yale Univ. Press., New Haven.
3. Helmholtz: Sitzgsber. Akad. Wiss., Berlin, 7, 22 (1882).
4. P. Duhem: Le Potentiel Thermodynamique et ses Applications (1886); Traité élémentaire de mécanique chimique (1897).
5. M. Planck: Vorlesungen über Thermodynamik (1922).
6. G. N. Lewis—M. Randall: Thermodynamics (1923).
7. J. R. Partington: Chemical Thermodynamics (1924).
8. H. A. Lorentz: Lectures on theoretical Physics. Vol. II. Thermodynamics (1927).
9. O. Sackur: Lehrbuch der Thermochemie und Thermodynamik (1927).
10. W. Schottky, H. Ulich, C. Wagner: Thermodynamik (1929).
11. G. van Lerberghe: Calcul des affinités physico-chimiques (1931).
12. E. A. Guggenheim: Modern Thermodynamics (1933).
13. R. A. Fowler: Statistical Mechanics (1936).
14. Th. De Donder: L'Affinité (réd. nouvelle par P. van Ryssselberghe) 1936.
15. R. H. Fowler—E. A. Guggenheim: Statistical Thermodynamics (1939). Reprint 1949.
16. F. H. Mc. Dougall: Thermodynamics and Chemistry (1939).
17. M. Zemansky: Heat and Thermodynamics (1943).
18. I. Prigogine—R. Defay: Thermodynamique Chimique (1944, 1946).
19. E. A. Guggenheim: Thermodynamics (1949).
20. De Groot: Thermodynamics of irreversible processes. (1951).

BEVEZETÉS*

§ 0.01. A kémia egész területe a legszorosabb kapcsolatban áll a termodinamikával és a termodinamika biztos vezérfonalat ad a kémia tanulmányozásához. A termodinamikának ezenfelül ugyanaz a jelentősége, mint a matematikának. A matematikai gondolkodásmód elsajátítása teszi lehetővé a természettudományokkal foglalkozónak a helyes és exakt gondolatmenetet és így hatalmas segédeszköze a tudományos és gyakorlati problémák megoldásának. Ugyanez vonatkozik a termodinamikára. Természetes, hogy emellett mind a matematikának, mind a termodinamikának az a feladata, hogy a kémiát kiemelje empirikus, leíró jellegéből. És valóban, míg a kémiát empirikus, leíró vagy quasi elméleti alapon kezelték, addig a kémikusoknak nem is volt szükségük termodinamikára.

A feltétlenül szükséges termodinamikai gondolkodásmód és termodinamikai ismeretek alapos elsajátítása azonban a kémikusképzésben azzal a nehézséggel küzdök, hogy a termodinamikai oktatás meglehetősen elszakadt a gyakorlati felhasználástól és ezenkívül csak alsóbb fokon mozog. A kémiának elméleti megalapozása és kiépítése gyakorlatilag eltávolodott a kémia nagyjából empirikus leíró anyagától és a kémikusok túlnyomó része nem találja a kapcsolatot e két terület között.

A termodinamika nagyobb elterjedésének és felhasználásának első alapvető nehézsége ott van, hogy a klasszikus termodinamika főtételeit (0. I. II.), de különösen a II. főtételt exakt fogalmazásban nehezen érthetőnek tartják, nem szólva természetesen a »formális« megértésről. Pedig a főtételeknek lényegükben való meg nem értése legyőzhetetlen nehézségeket okoz nemcsak a modern kémiai termodinamika és fizikai-kémia átértése, hanem alkalmazása tekintetében is. Elsősorban tisztában kellene lenni azzal, hogy a termodinamika főtételei alapvetőbbek, mint a kémia alaptörvénye, a tömeghatás tétele, vagy akár a mozgás newtoni törvényei. Mégis azt látjuk, hogy az utóbbiakat általában érthetőnek tartják, míg a termodinamika főtételeit nem. Ennek oka nyilván ott keresendő, hogy az utóbbiakkal (tömeg megmaradása, a mozgás newtoni törvényei) mindenki már a középiskolai oktatásban megismerkedik és így a velük kapcsolatos fogalmak megszokottakká válnak. A termodinamika főtételeivel ellenben a kémikusok csak az előbbiekre ráépítve, a felsőfokú oktatásban kerülnek érintkezésbe.

A modern kémiai termodinamika felépítésénél sokféle szempontot kell figyelembe venni, azért, hogy az exaktság, az érthetőség és a gyakorlati használ-

* Kezdőknek célszerű a bevezetést az I. 1. kötet (alapfogalmak) áttanulmányozása után újra elolvasni, mivel teljes megértése csak kielégítő termodinamikai ismeretek birtokában lehetséges.

hatóság feltételeit kielégítsük. Elsősorban szakítani kell a legtöbb tankönyvben uralkodó konvencionálizmussal.

Így a kémiai termodinamika felépítésekor a II. főtétele bevezetésénél szakítani kell a konvencionális úttal, a *Carnot-cikluson* át vezető úttal. A II. főtételeknek a Carnot-cikluson át való bevezetése látszólag szemléletesebb, de ezzel együtt a II. főtétele megértése így módon egy teljesen szűk, egyoldalú szemlélet alapján történik és így helytelen termodinamikai szemléletet szolgáltat. A Carnot-ciklus csak egyik speciális esete a lehetséges ciklusoknak és pedig az az eset, amikor a ciklus egy maximális és minimális hőfok között folyik le. Nem kétséges, hogy a Carnot-ciklus technikai szempontból alapvetően fontos, de egyrészt semmi esetre sem kielégítő a termodinamika exakt megalapozásához, másrészt a kémiai termodinamika szempontjából alárendelt jelentőségű. Jellemző ezért, hogy *J. Willard Gibbs*¹ még a múlt század hetvenes éveiben a kémiai termodinamikát felépítő alapvető és korszakalkotó munkáiban gondosan elkerülte a többé-kevésbé hipotetikus ciklusok felhasználását, mivel a ciklusokat vagy igen egyszerűeknek, de nem exaktoknak, vagy pedig igen exaktoknak, de viszont túl bonyolultaknak találta.

J. W. Gibbs előtti periódusban *J. Thomson* a termodinamika grafikai módszereinek alkalmazásakor különösen a nyomás-térfogat diagrammokat használta, melyekhez harmadik koordinátaként a hőfokot csatolta. Később *J. Thomson* nyomán a belső energiát, a térfogatot és a hőmérsékletet alkalmazták, mivel a nyomás a térfogat és hőmérséklet függvényeként mindig kiadódik.

Ezek a variabilisok oly termodinamikai felületet szolgáltatottak, melyek interpretációja elemi szemlélet alapján egyszerűbb, mintha oly koordinátákat használnánk, melyek kevésbé érthetőek közvetlen szemlélet útján. *Gibbs* mégis, a hagyományos felépítéstől eltérve, a belső energiát, entrópiát és térfogatot használta változókként, mivel a térfogat, nyomás és hőfok közötti kapcsolat belőlük differenciálás útján közvetlenül kiszámítható. Az ellenkező eset azonban nem áll fenn és ezért *Gibbs* módszere teljesebb felvilágosítást ad a termodinamikai rendszerek tulajdonságaira vonatkozólag. *Gibbs* e módszerével mestéri módon tárta fel az adódó termodinamikai felületek sajátosságait, az egyensúlyok geometriai feltételeit, az egyensúly stabilitásának, vagy instabil voltának feltételeit. Ennek köszönhető a heterogén egyensúlyok tanának, a fizikai-kémiai analízis mai modern fejlettsége. Mindazon termodinamikai tankönyvek, melyek nem foglalkoznak a heterogén egyensúlyok kérdésével és a fizikai-kémiai analízissel, a *Gibbs* előtti utat követik. Az egész kémiai termodinamika elvileg egységes tárgyalása azonban megköveteli a *Gibbs* által felfektetett út követését és az azt követő hamarosan meggyőződhet annak egyszerűségéről, könnyű érthetőségéről és végeredményben teljes szemléletességéről.

Gibbs módszere megköveteli az entrópia fogalmának korai bevezetését. *Gibbs* egyszerűen egy rendszer által végzett munka

$$dW = -pdV \quad 0.01.1$$

differenciális kifejezésével analóg módon a felvett hőre vonatkozólag a következő differenciális kifejezést írja fel:

$$dQ = TdS \quad 0.01.2$$

(*Gibbs* eredeti jelölési módját a jelen könyvben használatossal cseréltük fel)

és hozzátesszi, hogy az (1) egyenlet egyszerű mechanikai elgondolásokból vezethető le, míg a (2) egyenlet egy test valamilyen állapotának entrópiáját (S) határozza meg, vagy pedig dS differenciál definíciójaként fogható fel. (1) és (2) egymás mellé való állítása nagy mértékben könnyíti meg az entrópia fogalmának megértését.

Látni fogjuk, hogy az entrópia fogalmának ezen az alapon való bevezetése teljes mértékben lehetséges anélkül, hogy az érthetőség és szemléltethetőség rovására menne — miként azt sokan hiszik — és a II. főtétel lényegében való megértése végtelenül egyszerűvé válik.

A III. főtétel bevezetése általánosságban a termodinamika helyes megértése szempontjából meglehetősen nehéz szokott lenni. A termodinamikával foglalkozó kezdők gyakran nem tudják megérteni, hogy a III. főtétel miért főtétel a 0., I., II. főtétel értelmében és hogy milyen kapcsolatban áll a klasszikus termodinamikával. Nem segít ezen a meg nem értésen az sem, hogy egyes könyvekben azt találjuk, hogy az I. és II. főtétel axiomatikusan értelmezendő, míg a III. főtétel statisztikusan vezethető le és ezért nem axiomatikus jellegű. A valóságban tény, hogy a 0., I. és II. főtétel axiomatikusan fogalmazhatók meg, miként ezt *Carathéodory*, *Ehrenfest*—*Afanassjew*, *M. Born* és mások² elméleti munkái megmutatták. A III. főtétel ellenben a klasszikus termodinamika szempontjából jelenlegi állapotában semmi más, mint konvenció, statisztikus levezetésében pedig ugyancsak axiómák rejlenek. A zavart főleg az okozza, hogy a klasszikus termodinamikát gyakran indokolatlanul vegyítik össze a statisztikus termodinamikával (és a kinetikai elmélettel). A kettő nincs elég világosan egymástól elkülönítve és így nem tűnik ki szemléletileg, hogy hol, miért és mikor kell és lehet a kettőt összekapcsolni. Igen ritkán találjuk világosan kimondva, hogy a klasszikus termodinamika teljesíthetőségének határai hol fekszenek és hogy vannak olyan jelenségek melyeket a klasszikus termodinamika nem tud, de a statisztikus termodinamika meg tud magyarázni. Így a III. főtétel klasszikus termodinamikai úton eddig sehogysem volt értelmezhető és ezzel együtt a gázelfajzás, az entrópia és a termodinamikai függvények konstansai sem. Még sem találjuk a legtöbb esetben magyarázatát annak, hogy miért kell a makrostruktúrális szemléletről (klasszikus termodinamika) mikrostruktúrális szemléletre (statisztikus termodinamika) áttérni. Legtöbbször csak azt hallhatjuk és olvashatjuk, hogy a statisztika modernebb és egyedül célravezető. Helyes ezért, ha *Guggenheim*³ a szokásos zavaros fogalmazások helyett a III. főtételt így vezeti be:

»Bizonyos entrópiaváltozásokra vonatkozólag a statisztikus termodinamika standard módszerei segítségével általános képleteket lehet levezetni, melyek nem következnek a klasszikus termodinamika 0., I., II. főteteleiből. Különösen nagy diszperzitású rendszerek (gázok), igen alacsony hőfokú rendszerek és oly rendszerek entrópiaváltozásaira vonatkozó képletekhez juthatunk, mely rendszerek igen hasonló anyagok (izotópok) keveredésével kapcsolatosak.«

Anélkül, hogy ehelyütt a statisztikus termodinamika, vagy általában a statisztikus mechanika jelentőségének bármily taglalásába bocsátkoznánk, érdekes az előzőkkel kapcsolatban *R. H. Fowler*⁴ következő szavait idézni: »Az a tény, hogy a különleges mechanizmus egy a kísérleti tényekkel összhangban álló teljes egyensúlyi állapothoz vezet, nem bizonyíték a figyelembevett különleges mechanizmus mellett. Csak amellett bizonyít, hogy a mechanizmus törvényeit helyesen és következetesen írtuk le. Bármely mechanizmus ugyanezt az eredményt szolgáltatva volna.«

»A bevezető fejezetben kiemeltük, hogy a statisztikus mechanika egyensúlyelmélete lényegében termodinamikai jellegű. Törvényei függetlenek a kölcsönhatás minden mechanizmusától. Lényegében csak azt kellett feltételeznünk, hogy a szükséges kölcsönhatások bekövetkezhetnek.«

Fowler ezen álláspontjának következménye, hogy a mechanizmustól független statisztikus törvényeknek a klasszikus termodinamika törvényeivel összhangban kell állniuk és a klasszikus módszerek segítségével elvben levezethetőknél kell lenniük.

§ 0.02. A termodinamika megértésének egyik főnehézsége az, hogy a tankönyvek túlnyomó részében nem találjuk meg az alapfogalmak éles, exakt meghatározását. És ez többnyire az állítólagos szemlélhetőség szempontjából tett engedelmények miatt van így. Pedig a tudomány exaktságát nem a szemlélhetőség, hanem az alapfogalmak pontos definiáltsága dönti el. A szemlélhetőség jórészt nevelés és megszokás kérdése.

Ezért látjuk azt, hogy ebben a században *J. W. Gibbs* nyomain behatóan foglalkoztak a termodinamikának pontosan meghatározott alapfogalmakon történő felépítésével, eltérve a sajnos még ma is szokásos teljesen céltalan történelmi reminiscenciák által bonyolulttá tett termodinamikai tárgyalási módtól. *Gibbs* ezt már a múlt században megtette, sajátos szűkszavú modorban, de módszere, mely a kémiai termodinamikát matematikailag exakt tudománnyá tette, csak ebben a században vált közkinccsé. *Gibbs* kémiai termodinamikája szigorú matematikai jellege által tűnik ki és ezért minden formulája érvényességének határai világosan körvonalmazottak. Ugyancsak a század elején alakult ki *Carathéodory*² munkája nyomán az axiomatikus termodinamika.

Ahhoz, hogy a termodinamika érthetővé váljék, pontosan ismernünk kell

1. a hő helyes fogalmát,
2. az energia megmaradása tételének exakt fogalmazását,
3. a hőfok fogalmának és általában a hőmérséklet létének meghatározását,
4. a reverzibilis és irreverzibilis folyamatok lényegét.

Látni fogjuk, hogy a termodinamikai hőfogalom axiomatikusan határozható meg teljes exaktsággal, anélkül, hogy mikrostrukturálisan kellene értelmeznünk.

Az energia megmaradásának tételével kapcsolatban rá kell mutatnunk arra, hogy a munka és a hő kvantitatív kapcsolatának igazolását a tankönyvekben megtaláljuk ugyan, de legtöbbször, sőt majdnem mindig elmulasztják ezt a kapcsolatot a termodinamika exakt módszereivel megalapozni és elfelejtik hozzátenni, vagy csak mellékesen említést tenni arról, hogy veszélyes vagy legalább is értelmetlen általánosságban munkának hővé való átalakulásáról vagy fordítva beszélni. Miként *M. Born*² megmutatta, csak két kivételes esetben lehet erről szó:

- a) teljes ciklusok esetén, amikor a belső energia változása zérus, és
- b) kvázi-stacionárius állapot esetén, amikor a belső energia változása ugyancsak zérus.

A hőmérséklet fogalmának és a hőmérséklet létének kérdésével kapcsolatban rá kell mutatnunk arra, hogy *Gibbs* már fentebb kifejtett módszerével ellentétben, mely a belső energiát, az entrópiát és a térfogatot használja állapotvariábilisként, még ma is általában a belső energiát, a térfogatot (nyomást) és a hőmérsékletet használják variábilisként, az entrópiát pedig mint termodinamikai függvényt kezelik. Pedig minden termodinamikailag iskolázott elmének

világosan kell látnia, hogy a hőmérséklet exakt fogalma empirikusan éppoly kevésbé megalapozott, mint az entrópia fogalma. A különbség ott van, hogy a hőmérsékletet közvetlenül mérhetőnek tartjuk, az entrópiát pedig nem. A hőmérséklet és a hőfokskála csakúgy definíció dolga, mint az entrópia és csak akkor használható, ha pontosan definiáltuk. Ezért a hőfok és az entrópia teljesen egyenrangú fogalmaknak tekinthetők, éppúgy, mint a térfogat és a nyomás.

A reverzibilitás fogalmát *Max Planck*⁵ már a múlt században meghatározta, mint a természetes és nem-természetes folyamatok közös határesetét. Csakis ezen az alapon érthető meg teljesen a reverzibilis folyamatok lényege. De ehhez még meg kell mutatni, hogy a reverzibilitás feltétele egybeesik az egyensúly feltételével. Ennek megértése nélkül a reverzibilitás és az irreverzibilitás termodinamikai fogalma érthetetlen.

És éppen ezért kell különös súlyt helyeznünk e fogalmak exakt meghatározására. Az alapfogalmak exakt meghatározásánál nem szabad figyelmen kívül hagynunk, hogy az emberi elme sokkal inkább hajlamos a világosan és pontosan megfogalmazott meghatározásokat befogadni, mint a szemléltetőség címén, hosszadalmasan körülírt fogalmazásokat, melyek éppen ezért kivétel nélkül kénytelenek olyan körülményeket felsorolni, melyek sem nem alkalmasak a meghatározandó fogalom meghatározására, sem nem fedik a fogalom tartalmát. A mechanikai modellek alkalmazása a folyamatok szemléltetőségének előmozdítására ritkán jár kielégítő eredménnyel, mivel a modellek majdnem sohasem fedik teljesen azt a folyamatot vagy jelenséget, melyet vissza kellene tükrözniök. A hosszadalmas magyarázatok és gyakran a mechanikus modellek is pontosan az ellenkező célt érik el: elhomályosítják a főtételek lényegét és megnehezítik a lényeg megértését.

§ 0.03. Az entrópia korai bevezetése által a termodinamikai potenciálok (függvények) is célszerű módon mindjárt a termodinamika tárgyalásának elején jutnak előtérbe. És csak természetes, hogy a kémiai termodinamika egyik leg-alapvetőbb fogalmával, a kémiai potenciállal ugyancsak a legelején kell megismerkednünk. Bár a kémiai potenciálnak *Gibbs* által történt bevezetése tette csak lehetővé a kémiai termodinamika, a heterogén egyensúlyok tanának és ezzel együtt a fizikai-kémia tekintélyes területének exakt kifejlődését, mégis úgy találjuk, hogy igen sok tankönyvben a kémiai potenciál csak mellékes szerepet játszik és gyakran csak mindössze az oldatok elméleténél jut valamilyen szerephez. Ez visszaesést jelent *Gibbs*-hez viszonyítva. A kémiai potenciálnak e háttérbe szorítása többnyire azzal a helyt nem álló indokolással történik, hogy a kémiai potenciál a *Gibbs*-féle termodinamikai potenciál parciális deriváltja és mint ilyen csak szekundér jelentőségű. Ez az álláspont csökevénye annak a harcnak, melyet *Nernst* folytatott *Gibbs* kémiai termodinamikájával és különösen a kémiai potenciállal szemben. Látnunk kell majd, hogy a *Gibbs*-féle kémiai potenciál jelentősége messze felülmúlja a fenti másodrangú értékelést és felhasználásával a kémiai termodinamika megértése és felhasználhatósága gyakorlati célokra is egyszerűbbé, könnyebbé válik. Rá kell mutatnunk arra, hogy a *kémiai potenciál* és a *Gibbs potenciál* egyenlő egymással akkor, ha egy-komponensű fázissal van dolgunk. Ebből kiindulva és e felismerést a membrán-egyensúllyal kapcsolva meg tudjuk adni a kémiai potenciál általános exakt értelmezését. A kémiai potenciál ilymódon való bevezetését annál is inkább így kell elvégeznünk, mert többek között nem mondhatunk le a termodinamika megértéséhez annyira szükséges plasztikus képről, mely a termikus, a hidrosztatikus és a komponens-egyensúly teljesen analóg jellegét domborítja ki

² Vándor: Kémiai termodinamika

(ez utóbbi esetben éppen a kémiai potenciál segítségével), és amely megengedi, hogy későbbiekben az irreverzibilis folyamatok termodinamikájának eszközeivel negyedik esetként a kémiai egyensúlyt állítsuk az előbbieket mellé. Ilymódon a termodinamikának és ezzel a fizikai-kémiának teljesen egységes képét kapjuk és utóbbi megértése végtelenül egyszerűvé válik.

§ 0.04. Le kell küzdenünk azt a meglehetősen széles körökben elterjedt véleményt, hogy a klasszikus termodinamika egy teljesen lezárt tudományterület és így semmi újat sem tud nyújtani. Ez gyakorlatilag két téves nézethez vezet. Először azt lehet hinni — és sokan az előbbieket nyomán hiszik is — hogy a termodinamika nem fejlődőképes és így *modern termodinamika* mint olyan nem létezik és nem is létezhet. Másodszer ahhoz a véleményhez vezet, hogy egyedül és kizárólag a mikrostrukturális szemlélet, vagyis a statisztikus mechanika ill. a statisztikus termodinamika az, mely tovább vezethet bennünket. Ez utóbbi tévhit egyik oka annak, hogy a klasszikus termodinamika az utóbbi évtizedekben erősen háttérbe szorult. Anélkül, hogy konzervatív módon ragaszkodnánk a klasszikus termodinamikához, meg kell mégis állapítanunk, hogy ez az álláspont egyedül a klasszikus termodinamika lényegének meg nem értéséből és a modern termodinamika ismeretének hiányából ered.

A klasszikus termodinamikának fent említett bizonyos értelemben való aláértékelésének alapját az szolgáltatta, hogy *Gibbs* után lényegében nem történt más, mint részletekbe menő, konkrét jelenségekre vonatkozó kidolgozása a gibbsi termodinamikának. Ezért alakulhatott ki az az álláspont, hogy a klasszikus termodinamika lezárt tudományterület. És valóban a klasszikus termodinamika hosszú ideig egyes egyedül sztatikai jellegű volt, mely a kémiai kinetikai jelenségeket nem tudta feljелеlni. Amikor azonban az affinitásnak állapotfüggvény jellegű meghatározása valósággá vált (1922), a termodinamika újabb fejlődésnek indult és míg azelőtt kizárólag reverzibilis folyamatokkal foglalkozott, érvényességének területe kiterjeszkedett a reális, irreverzibilis folyamatokra is. Az a tény, hogy a klasszikus termodinamika e korszakot megelőzően kizárólag reverzibilis, azaz reálisan nem létező folyamatokkal foglalkozott, okozta azt a második elterjedt tévhitet, hogy a klasszikus termodinamika minden gyakorlati haszon nélküli, terméketlen tudomány. És ezért tartják még ma is sokan feleslegesnek a termodinamika alaposabb és fokozottabb tanulmányozását, illetőleg csak annyiban tartják ezt szükségesnek, amennyiben annak kismértékben közvetlen gyakorlati értéke van. Ezen álláspont szerint ez a gyakorlati érték igen kicsi és ez részben *van't Hoff*, részben *van't Hoff* és *Nernst* munkáinak eredménye. De ez utóbbiak által szolgáltatott módszerek közismerten pontatlanok és közelítő jellegűek, bármilyen egyszerűek is legyenek. Éppen ezért csak igen egyszerű rendszerek esetében alkalmazhatók, bonyolultabbaknál teljesen használhatatlanok.

A termodinamika említett aláértékelésének nemcsak az az oka, hogy a nem modern klasszikus termodinamika kizárólag a valóságban nem létező reverzibilis folyamatokra nézve ad teljes felvilágosítást, hanem az is, hogy a termodinamika termékeny felhasználásához állapotegyenletre van szükségünk. Bár az állapotegyenleteknek óriási számát ismerjük, mégsem rendelkezünk még reális állapotegyenlettel. Az ideális állapotegyenleteknek a termodinamika egyenleteibe való bevezetése útján, olyan egyenletekhez jutunk, melyek egyedül ideális molekularendszerekre, vagyis olyan rendszerekre érvényesek, melyekben a molekulák csakis kinetikai energiával rendelkeznek és intermolekuláris erők nem lépnek fel. Világos, hogy ezek az egyenletek reális rendszerekre nem lehetnek

érvényesek és így az általuk szolgáltatott eredmények az esetek nagy számában teljesen hasznavehetetlenek. Az állapotegyenlet egyre fokozottabb mértékben történő realizálása azonban lehetségessé tette a termodinamika egyre pontosabbá tételét. Ez tehát annyit jelent, hogy teljes általánosságban a

$$TdS - dQ = 0 \quad 0.04.1$$

$$\text{és} \quad pV - RT = 0 \quad 0.04.2$$

kifejezések helyett

$$TdS - dQ \equiv dQ' > 0 \quad 0.04.3$$

$$\text{és} \quad pV - RT \equiv \Delta \leq 0 \quad 0.04.4$$

kifejezések bevezetése által a termodinamikának nemcsak érvényességi területe, hanem gyakorlati felhasználhatóságának területe is óriási mértékben kiszélesedett és a kémiai termodinamika fejlődésének egy új korszakába lépett.

S bár ez az új fejlődés teljesen *Gibbs* módszereinek szellemében történt mégis *Th. De Donder* nevéhez fűződik. De Donder által bevezetett irreverzibilis folyamatok termodinamikája semmi más, mint *Gibbs* módszereinek konzekvens alkalmazása és továbbvitele. Nem szabad elfelejtenünk, hogy egyrészt *Gibbs* nem volt fiziko-kémikus, hanem elsősorban matematikus és elméleti fizikus, másrészt, hogy az ő korában experimentális ismereteink még igen hiányosak voltak. Ezért *Gibbs* kémiai termodinamikája igen általános síkon mozog, egyrészt, — másrészt pedig kizárólag egyensúlyi állapotokkal foglalkozik. Termodinamikájában kémiai reakciók nem szerepelnek, kizárólag beállott egyensúlyi állapotokkal foglalkozik.

A termodinamikának a kémikus szempontból való szükségtelen volta mellett természetesen csak olyanok foglalhatnak állást, akik nem mélyedtek bele annak tanulmányozásába és főleg nem értették át minden következményével egyetemben. Tanulságos ezzel kapcsolatban megemlékezni *A. V. Rakovszkij*⁶ következő sorairól:

»Ismeretes, hogy a »tisztá« termodinamika önmagában jelentős mértékben terméketlen; megtermékenyítéséhez feltétlenül ismernünk kell a rendszerek állapotegyenletét. Ebben rejlik tudományunk tragédiája. A termodinamika hatalmas apparátusa a tényleges állapotegyenlet nemismeretén botlik el, és rendesen csak az ideális gázok állapotegyenletét használja fel. Eredményként kitűnik, hogy a kémia alaptörvénye — a tömeghatás törvénye — csak egy közelítő törvény. Ahhoz, hogy reális rendszereket tényleges vizsgálatoknak vethessünk alá, kétféle úton indulhatunk el. Az első ezek közül — igen egyszerű: fel lehet állítani azt a posztulátumot, hogy a tömeghatástörvény alakja reális rendszerek esetében is érvényes, de nem az anyagok koncentrációját kell benne számításba venni, hanem különleges nagyságokat, melyek úgy vannak megválasztva, hogy ez a törvény az adott alakban igazolódjon. Ha az így választott nagyságok beválnak, úgy gyakorlati szempontból hasznosak és fel kell használni őket. Ez az út, *Lewis* amerikai iskolájának útja, mely mindinkább mélyebben és mélyebben hatol be a termodinamikába és a fizikai kémiába.

Érthető, hogy ennek az útnak egy negatív oldala is van, és ez az új nagyságoknak a koncentrációval való funkcionális kapcsolatának nem ismerete

általános esetben ; amíg ez a kérdés nem oldódott meg, az amerikai utat empirikus-számítási, gyakorlatilag hasznos, de a termodinamika elméleti oldalát elhomályosító módszernek kell neveznünk, mely következésként nemcsak nem képes bonyolult rendszerek új jelenségeit előre megmondani, de a kísérleti úton véletlenül megtaláltakat sem tudja megmagyarázni.

A másik út — *van der Waals* útja — elméletileg helyes, de a valóságnak csak második közelítését jelenti. *Van der Waals* úgy saját híres, egy komponensből álló gázalakú és folyékony rendszerekre vonatkozó állapotegyenletét, mint a binér rendszerekre vonatkozó új egyenletét is alkalmazza. Ámbár a *van der Waals*-állapotegyenlet a legegyszerűbb a vele analóg más egyenletek közül, mégis rendkívül bonyolult képet ad (igaz, a valóság még bonyolultabb); a karakterisztikus függvényeknek a *van der Waals* egyenlettel való összekapcsolásának eredményeként a topológiai fizikai-kémiában a termodinamikai felületek igen harmónikus elmélete adódik. Nem mondhatunk le erről az útról, mivel nemcsak hogy magyarázatát adja számos bonyolult jelenségnek, hanem előre megjósolhat bonyolult, gyakran váratlan jelenségeket. Elegendő rámutatni binér keverékek kritikus jelenségeire, hogy meggyőződjünk ennek az elméletnek óriási értékéről. És ha arra emlékezünk, hogy a mélyhűtés módszerei már erősen behatoltak a technikába, úgy világossá válik, hogy a termodinamikai felületek elméletének már igen nagy gyakorlati jelentősége van. Mélységesen meg vagyunk győződve, hogy ezekkel a tanokkal való megismerkedés óriási hasznot hozhat minden szempontból a fizikai kémiának.»

§ 0.05. A termodinamikának kémiai, illetve fizikai-kémiai problémákra való alkalmazásának első kísérleteitől (*Clapeyron, Horstmann, Clausius, Thomson* stb.) eltekintve, a kémiai termodinamika megteremtése *J. Willard Gibbs* nevéhez fűződik. Gibbs a zsenialitás legnagyobb mértékével mérve, teljesen új korszakot, új tudományt alkotott, olyannyira, hogy gondolatainak, termodinamikai szemléletének megértéséhez, ill. teljes átértéséhez generációkra volt szükség és mindamellétt ma is, 70 évvel később, tanai nemcsak az exakt termodinamikai gondolkodás, szemlélet és módszer zsinórmértékéül szolgálnak, hanem kincsesbányái a gondolatoknak. Gibbs megszabadulva az előtte és még ma is sokszorosan uralkodó egyoldalú technikai termodinamikai szemlélettől, rányomta bélyegét a mai modern termodinamikusra. *Gibbs* módszere szigorúan matematikai és ezért — miként már fentebb említettük — minden eredménye érvényességének határa világosan megállapítható. Gibbs vezette be az annyira termékenynek bizonyult termodinamikai potenciált és ezzel sikerült a kémiai rendszerek egyensúlyának törvényszerűségeit utolérhetetlen egyszerűséggel és általános jelleggel megállapítani. Generációk tevékenységére volt és van még szükség *Gibbs* elméleteinek további részletekbe hatoló kidolgozására és gyakorlati felhasználására. Elegendő itt rámutatnom a már említett holland és szovjet iskolákon kívül *Konovalovra, Duhemre, Saureltre, Jouguetre* és másokra, akik az új teoreémák sorozatával gazdagították *Gibbs* elméleteit. Különösen kiemelendő *van Laar*, aki *Nernst* és követői ellenére általános elismerésre juttatta a termodinamikai potenciált. A *Gibbs* által alkotott kémiai termodinamika gyakorlati értelmű alkalmazhatóságának területét *Lewis* és követői kiszélesítették az aktivitás és a fugacitás fogalmának bevezetésével. (Ezen irányzat kritikáját a *Rakovszkijtől* vett idézetben találhatjuk.)

Végül *Gibbs* volt az, aki a molekuláris statisztikát ragyogó szépségű és egyszerűségű és ezért talán sokak által nehezen érthető formába öntötte. *Gibbs* kémiai termodinamikája óriási elméleti és alapvető jelentősége ellenére kémia

szempontból mégis egyoldalú: csakis olyan kémiai rendszereket vett figyelembe, amelyekben kémiai változások már nem következnek be, tehát egyensúlyi állapotokat. Ezért természetes, hogy egy másik elméleti irány is kifejlődött, és pedig Gibbs kémiai termodinamikáját még nem ismerő *Helmholtz* és *van't Hoff* munkái alapján, amely irányt *van't Hoff—Nernst iskola* néven ismerjük. Ez az irányzat a kémiai reakciók termodinamikájával foglalkozik, de a dolgok lényegéből fakadt, hogy míg Gibbs állapotfüggvényjellegű nagyságokkal operált, addig *van't Hoff—Nernst-iskolának* ilyen, a kémiai reakcióval szigorúan kapcsolatos állapotfüggvény nem állott rendelkezésére és kénytelen volt olyan fogalmakkal dolgozni, mint a reakcióhő, maximális munka stb. Ezenfelül a *van't Hoff—Nernst-irányzat*, bár kémiai reakciókkal foglalkozott, mégis kénytelen volt egyensúlyi állapotokra és reverzibilis folyamatokra támaszkodni. Pedig teljesen világosnak látszik, hogy a kémiai reakció termodinamikájának a valóságban az irreverzibilis folyamatok termodinamikájának kell lennie.

A *van't Hoff—Nernst-irányzat* e tragikus tökéletlensége következtében *Gibbs* kémiai termodinamikájától teljesen elszakadt állapotban jelentkezett. Mindamellet, hogy e két irány elszakadtsága ma már túlhaladott állapot, e fejlődésnek nyomát nem mindenhol találjuk meg. Legfeljebb *Lewis—Randall*, valamint *Schottky*, *Ulich* és *Wagner* a két irány egyesítésére vonatkozó sikertelen kísérleteit találjuk meg.

Th. De Donder volt az, aki megmutatta, hogy a két látszólag ellentétes irányzat egy harmónikus egységgé olvasztható össze. 1922-ben kezdődött meg a fejlődés ezen a vonalon, amikor *De Donder* bevezette a dimenzió nélküli, a reakció előrehaladottsága fokának fogalmát (ξ). Ezt követte az affinitás fogalmának új, exakt, állapotfüggvényjellegű megállapítása.

Miként ismeretes, *van't Hoff* a kémiai affinitás mértékéül az egységnyi mennyiségű anyag átalakulásánál nyerhető maximális munkát tekintette és ez maradt alapja a *Nernst-iránynak* is. Ismeretes azonban az is, hogy egyrészt maximális munka csak reverzibilis folyamatoknál nyerhető, másrészt pedig, hogy a kémiai reakciók termodinamikailag irreverzibilis folyamatok. Az irreverzibilis (természetes) folyamatokra azonban nem

$$TdS - dQ = 0 \quad 0.05.1$$

hanem

$$TdS - dQ \equiv dQ' > 0 \quad 0.05.2$$

érvényes, ahol *Clausius* értelmében dQ' -t nem kompenzált hőnek nevezzük. *De Donder* affinitás-függvénye dQ' deriváltja

$$A = \frac{dQ'}{d\xi} = A(p, T, n_1, \dots, n_n) \quad 0.05.3$$

és egyedül a rendszer valamilyen t időpontban fennálló állapotának függvénye. Látható az is, hogy reverzibilis folyamatoknál (amelyek *van't Hoff* és *Nernst* tanainak alapjai)

$$dQ' = Ad\xi = 0 \quad 0.05.4$$

E függvény bevezetésével *Gibbs* kémiai termodinamikája (termosztatika)

De Donder általános termodinamikájának egyik speciális fejezeteként mutatkozik. De Donder termodinamikája, mely az irreverzibilis folyamatok termodinamikája azonban felöleli azokat a folyamatokat is, melyeknél az idő, mint független változó mutatkozik.

De Donder termodinamikájának lényegét még a következők által is lehet jellemezni. Egy termodinamikus rendszer entrópiája két oknál fogva változhat: 1. A külső világból, környezetből származó entrópia, vagyis hőcserélődésből származó entrópia és 2. a rendszerben keletkező entrópia folytán

$$dS = dS_k + dS_b$$

Mivel De Donder értelmében (0.05.2)

$$dS = \frac{dQ}{T} + \frac{dQ'}{T}$$

látható, hogy

$$dS_k = \frac{dQ}{T}$$

tényleg a hőcserélődésből származó entrópia növekedés, míg

$$dS_b = \frac{dQ'}{T}$$

a Clausius-féle nem kompenzált hővel áll kapcsolatban, tehát a folyamat irreverzibilitásának mértékével. Mivel a klasszikus termodinamika reverzibilis folyamatokkal foglalkozik egyedül, kizárja az entrópia keletkezésének lehetőségét és kizárólag hőcserélődéssel kapcsolatos entrópiaváltozásokkal foglalkozik. A kémiai reakciók mindenkor belső forrásból eredő entrópiaváltozásokkal kapcsolatosak. Ilyen módon a klasszikus termosztatika egyáltalában nem alkalmas arra, hogy a kémiai reakciók termodinamikáját megalapozza. Egyedül a De Donder által megalapozott irány, amely a folyamatok irreverzibilitásának mértékéül a nem kompenzált hő vezetése be, alkalmas erre a feladatra. Mivel a van't Hoff—Nernst elmélet kizárólag reverzibilis folyamatokra támaszkodik, melyekre nézve $dQ' = 0$ és $dS_b = 0$, önmagában is kizárja már annak lehetőségét, hogy a kémiai reakciók termodinamikáját elvileg helyesen oldja meg.

Meg kell azonban emlékeznünk arról, hogy van Laar már 1901-ben a »Lehrbuch der mathematischen Chemie«, majd később, 1906-ban a »Sechs Vorträge über das Thermodynamische Potential« című könyveiben rámutatott arra az útra, mely az irreverzibilis folyamatok termodinamikájának felépítéséhez vezet.

De Donder fent érintett termodinamikája azonban csak egyrésze az irreverzibilis folyamatok termodinamikájának. De Donder termodinamikája egyedül »uniform« rendszerekben végbemenő folyamatokkal foglalkozik. Uniformnak nevezzük az olyan homogén, vagy több homogén fázisból álló rendszert, mely környezetével termikus és mechanikai egyensúlyban van (szemipermeabilis falak nincsenek jelen) és egyben az alkotó fázisok is ugyanilyen egyensúlyban vannak egymással, de a kémiai és a heterogén komponens egyensúly feltételei nincsenek kielégítve. Ha külső erők behatását és makroszkópikus mozgások lehetőségét kizárjuk, úgy egy uniform rendszerben végbemenő irreverzibilis változások állandó nyomáson lefolyó izoterm kémiai reakciókból és a fázisok között bekövetkező izoterm komponens-kicserélődésekből állanak.

Ha a homogén fázisok hőmérséklete és esetleg nyomása különböző, a rendszert »politerm«-nek nevezzük. Az ilyen rendszerekben kémiai reakciókon és komponens kicserélődésen kívül hőtranszport jelensége is fellép. A politerm rendszerek nem folytonos jellegűek, éppúgy mint a többfázisú uniform rendszerek sem. Folytonos jellegűek ellenben az olyan rendszerek, melyek belsejében a hőmérséklet, a nyomás és a kémiai összetétel folytonos módon változnak és így véges számú fázisról szó sem lehet. Ezekben a rendszerekben a hőtranszporttal párhuzamosan anyagtranszport (diffúzió) is fellép.

A politerm és folytonos rendszerek termodinamikája részben *De Donder* termodinamikáján, de részben ettől függetlenül épült fel. Kialakulása elsősorban még *Onsager*⁷, *Eckart*⁸, *Meixner*⁹, *Prigogine*¹⁰, *De Groot*¹¹ és mások neveihez fűződik. Az irreverzibilis folyamatok termodinamikájának ez a hatalmas modern fejlődése tette egyedül lehetővé a politerm és folytonos rendszerekben végbemenő reakciók kinetikájának termodinamikai tárgyalását, az utóbbi évtizedben oly fontossá vált termodiffúziói (*Soret* effektus) és az inverz *Dufour* effektus elméletének kifejlődését. Mindezen kérdésekkel szoros kapcsolatban áll az entrópia áramlásának és keletkezésének kérdése, valamint az idő és a termodinamika közötti kapcsolat tisztázása. Ez utóbbi döntően hozzájárult ahhoz (*Jaumann*¹²), hogy az idő a termodinamikában teljes polgárjogot nyerjen.

A termodinamikával behatóbban nem foglalkozók körében általánosan elterjedt felfogás, hogy az idő a termodinamika körébe be nem vonható, mivel a termodinamika hivatása egyedül beállott egyensúlyokkal való foglalkozás. A valóságban az a helyzet, hogy a termodinamika és az idő fogalma között mély összefüggés áll fenn, mely elengedhetetlenné teszi az időnek a termodinamikába való bevezetését. Elsősorban meg kell állapítanunk, hogy a termodinamika II. főtétele az, mely lehetővé teszi az idő folyása irányának megállapítását, és így a multnak a jövőtől való megkülönböztetését. Mivel természetes (irreverzibilis) folyamatoknál $dQ > 0$ és adiabatikus feltételek mellett $dS > 0$, következik, hogy az entrópia állandóan a növekedés irányában folyik oly rendszerekben, melyek a külvilággal sem hőt, sem anyagot nem cserélnek ki. Ennek folytán

$$\frac{dS}{dt} > 0$$

és mivel $dS > 0$ fenn kell állania $dt > 0$ -nak is. Az entrópia állandó növekedése és az időnek ugyancsak kizárólagosan egyirányú haladása tehát szoros kapcsolatban állanak és egymást feltételezik. Az entrópia változásának és az idő haladásának előjele mindenkor azonos. Az irreverzibilis folyamatok termodinamikája egy új időskálát határoz meg, mely az entrópia keletkezésével kapcsolatos. Ez a termodinamikai idő nem metrikus, tehát nem vezethető vissza hosszakra, hanem aritmetikus, mert az entrópia a kémiai reakciósebességekkel kapcsolatban részecskék számlálását követeli. Ebből egyszersmind következik, hogy a termodinamikai idő statisztikus fogalom. A termodinamikai idő lokális jellegű, mert olyan irreverzibilis folyamatokkal kapcsolatos, melyek a térnek egy határozott, korlátolt helyén folynak le. A nem relativisztikus elméletben az asztronómiai időt egy egyszerű transzformációs egyenlet kapcsolja össze a termodinamikai idővel. A kétféle idő közötti kapcsolat hasonló az abszolút hőfokskála és más fajtájú hőfokskálák közötti kapcsolathoz. (Másfajtájú hőfokskálák alatt nem értendő a beosztásban és fix pontokban eltérő hőfokskálák, mint pl. a Celsius-, a Réaumur- és a Fahrenheit-féle skálák.)

§ 0.06. A termodinamika tartalmi és fogalmi meghatározása szoros kapcsolatban áll a termodinamika teljesítőképeségével, érvényességének határával és végül logikus felépítésének rendszerével. Ezért ezzel a kérdéssel itt bevezetésként behatódobban kell foglalkoznunk, mert látni fogjuk, hogy minden meghatározás feltételezi oly fogalmak ismeretét, melyek exakt meghatározása éppen a termodinamika feladata. E ténynek felismerése oka annak, hogy a legtöbb termodinamikai tankönyv gondosan elkerüli a termodinamika fogalmának és tartalmának meghatározását. De azon könyveknek, melyek mégis megteszik, az előbb említett nehézséggel kell megküzdenniök. A definíciónak tehát lényegében ott van értelme, ahol az olvasók már megfelelő előismeretekkel rendelkeznek.

Igy pl. *B. F. Dodge*¹³ igen elterjedt könyvében a következőket írja: A termodinamika tudományáról teljes általánosságban azt mondhatjuk, hogy »(1) az energia és annak átalakulásával, valamint (2) változásokra és egyensúlyokra való törekvésekkel foglalkozik, különösen termikus hatásokat felmutató rendszerekkel kapcsolatban.« *Dodge* azután azonnal rátér a hőmérséklet fogalmának teljesen hétköznapi értelemben vett empirikus meghatározására. Lehetséges, hogy ez a módszer kielégíti a teljesen gyakorlati beállítottságú kémikusokat, akik nem tartják szükségesnek a termodinamikának teljes egészében és minden következményével való megértését. A meghatározás nagyjából helyes, de felhasználja a termikus hatás fogalmát anélkül, hogy az olvasónak előbb fogalmat adna annak igazi lényegéről. A termodinamika feladata, hogy megmondja, mi a termikus hatás, sőt exakt módon kell megmutatnia, hogy van egyáltalában olyasvalami, amit termikus hatásnak nevezünk. A fenti meghatározási mód lehetetlenné teszi a termodinamika szigorúan logikus felépítését, mely megkívánja, hogy bizonyos számú, elfogadott, pontosan körülírt alapfogalomból kiindulva, a többi fogalmat világosan és érthetően rögzítsük.

Ugyanilyen nehézségek mutatkoznak a termodinamikának hol bőbeszédűbb, hol szűkszavúbb egyéb meghatározásai körül. A való helyzet igen világosan és érthetően adódik *van der Waals* és *Kohnstamm*¹⁴ termostatikájának bevezetésében foglalt rendkívül pontos analiziséből, mely a termodinamika fogalmi és tartalmi meghatározását adja. A megértés szempontjából fontos ezzel az analizissel behatódobban foglalkoznunk.

Robert Meyer és *Joule* mutatták meg először, hogy hő megsemmisíthető és előállítható, amikor is első esetben mechanikai munka keletkezik és hő semmisül meg, a második esetben pedig mechanikai munka tűnik el és ugyanakkor hő keletkezik. A mult század közepéig *Meyer* és *Joule* előtt azt hitték, hogy a hő az anyag valamilyen fajtája és nem semmisíthető meg. Az energia megmaradása törvényeinek *Meyer* és *Joule* által történt felismerése után alakulhatott csak ki a tudomány, melyet termodinamikának nevezünk.

Az energia megmaradása törvényének felismerése a mult század legnagyobb tudományos eredményei közé tartozik. A felismerés birtokában nagyjából megoldottnak tekintették a természet rejtélyeit és az energia megmaradásának törvényét jelentőségében túlértékelték.

A *Meyer* és *Joule* által felfedezett alaptények azonban csak azt igazolják, hogy sok esetben hő képződik akkor, amikor mechanikai munka tűnik el, és fordítva, hő tűnik el, amikor mechanikai munka képződik. E folyamatok okaira vonatkozó minden feltevés azonban túllépte az észlelt jelenségek határait. És így bár ismereteink gyarapodtak, a jelenségek megértése terén egyetlen lépéssel sem jutottunk előbbre.

Haladás e tekintetben csak akkor történt, amikor felmerült az a kérdés, hogy hogyan is kell a hő lényegét elképzelnünk ahhoz, hogy mechanikai munkává való átalakulását meg tudjuk érteni. A felelet erre a kérdésre az volt, hogy a hő a mechanikai munkának valamilyen fajtája, láthatatlan mozgások energiája. Ez akkoriban a gázok kinetikai elméletének felállítására vezetett, mely elmélet azonban nem része magának a termodinamikának.

A termodinamika alkalmazásának területe mindinkább szélesedik és már a fizika oly területein is alkalmazást nyer, ahol ez azelőtt lehetetlennek látszott. Ezekben az esetekben azonban mindig a termodinamikának oly területeken való alkalmazásáról van szó, amely területeken már más forrásokból felhalmozott ismeretekkel rendelkezünk. Ezért igen hibás az az elterjedt vélemény, mely az ilyen más eredetű ismereteinket is tisztára termodinamikai eredetűeknek minősíti, holott az ilyen esetekben szereplő jelenségekről való ismereteink termodinamikai szempontból való magyarázata az egyéb forrásokból eredő ismeretek birtokában épült fel. A termodinamika csakis olyan egyenletek levezetésére oktat, melyek egyik oldalán hőmennyiségek, másik oldalán pedig mechanikai energia szerepel.

§ 0.07. A hőtant két részre oszthatjuk. Az első rész a térfogat változásával foglalkozik a nyomás- és hőmérsékletváltozás függvényeként; foglalkozik e három nagyság általános kapcsolataival, halmazállapotváltozásokkal stb. A kiadódó nagyságokat, mint pl. tágulási együtthatót, telített gőzök nyomását, gázok nyomását, kompressziós együtthatót stb. mechanikus nagyságoknak nevezzük, melyek mind munkamennyiségekkel kapcsolatosak. A második rész kizárólag hőmennyiségekkel foglalkozik: fajhő, párolgáshő, olvadáshő stb. és az ilyfajta nagyságokat termikusoknak nevezzük.

A termodinamika jelentősége abban áll, hogy lehetővé teszi oly egyenletek levezetését, melyek mechanikus nagyságokat termikusokkal kapcsolnak össze. A termodinamika egyenletei segítségével lehetővé teszi, hogy a hőtan egyik részében szereplő nagyságokat kiszámítsuk, ha a másik részben szereplő nagyságokat ismerjük. Tehát a termikus nagyságok ismeretében ki tudjuk számítani a mechanikus nagyságokat és fordítva.

Az előzőkből látható, hogy helytelen az olyan álláspont, mely szerint teljesen elegendő volna pusztán a termodinamikai összefüggéseket ismerni. Világos, hogy amennyiben a termodinamikai egyenletek egyik vagy másik oldalát, azaz vagy a termikus, vagy a mechanikus nagyságokat nem ismerjük valamilyen nem-termodinamikai forrásból, úgy az egyenletek egyáltalában nem mondanak semmit és teljesen terméketlenek.

Az előzőkből két következtetést vonhatunk le:

a) A termodinamika fogalmi és tartalmi meghatározása mindaddig nem lehetséges exakt módon, amíg a »termikus hatás« lényegét exakt módon nem állapítottuk meg és nem tudunk különbséget tenni a *termikus* és *mechanikus* nagyságok között. Amíg ez nem történt meg, addig empirikus és elemi elméleti előismereteink alapján vagy elfogadjuk pl. *van der Waals* és *Kohnstamm* igen világos meghatározását, vagy pedig a termodinamikai ismereteink előrehaladásával visszatérünk erre a kérdésre.

b) Ahhoz, hogy a termodinamikát egyáltalában alkalmazhassuk, a termodinamikai szemlélet mellett más elgondolásokhoz is kell folyamodnunk, melyek az anyag (gázok, folyadékok, szilárd testek) lényegéről való elképzelések segítségével lehetségessé teszik a nyomás, térfogat és hőmérséklet közti kapcsolat levezetését. Más szavakkal: szükségünk van olyan elképzelésekre, melyek

lehetővé teszik anyagi rendszerek állapotegyenletének levezetését. Ez pedig a kinetikai elmélet feladata.

A termodinamika a maga részéről elvezet a testek mechanikai, kinetikai elméletéhez, a maga számára pedig át kell vennie a kinetikai elmélet legfontosabb eredményét, az állapotegyenletet. Ennek birtokában a termodinamikának széleskörű alkalmazási területe nyílik meg. Termodinamikailag tárgyalhatóvá válnak a gázalakú, folyékony és szilárd testek homogén és heterogén egyensúly jelenségei, a kémiai reakciók jelenségei stb.

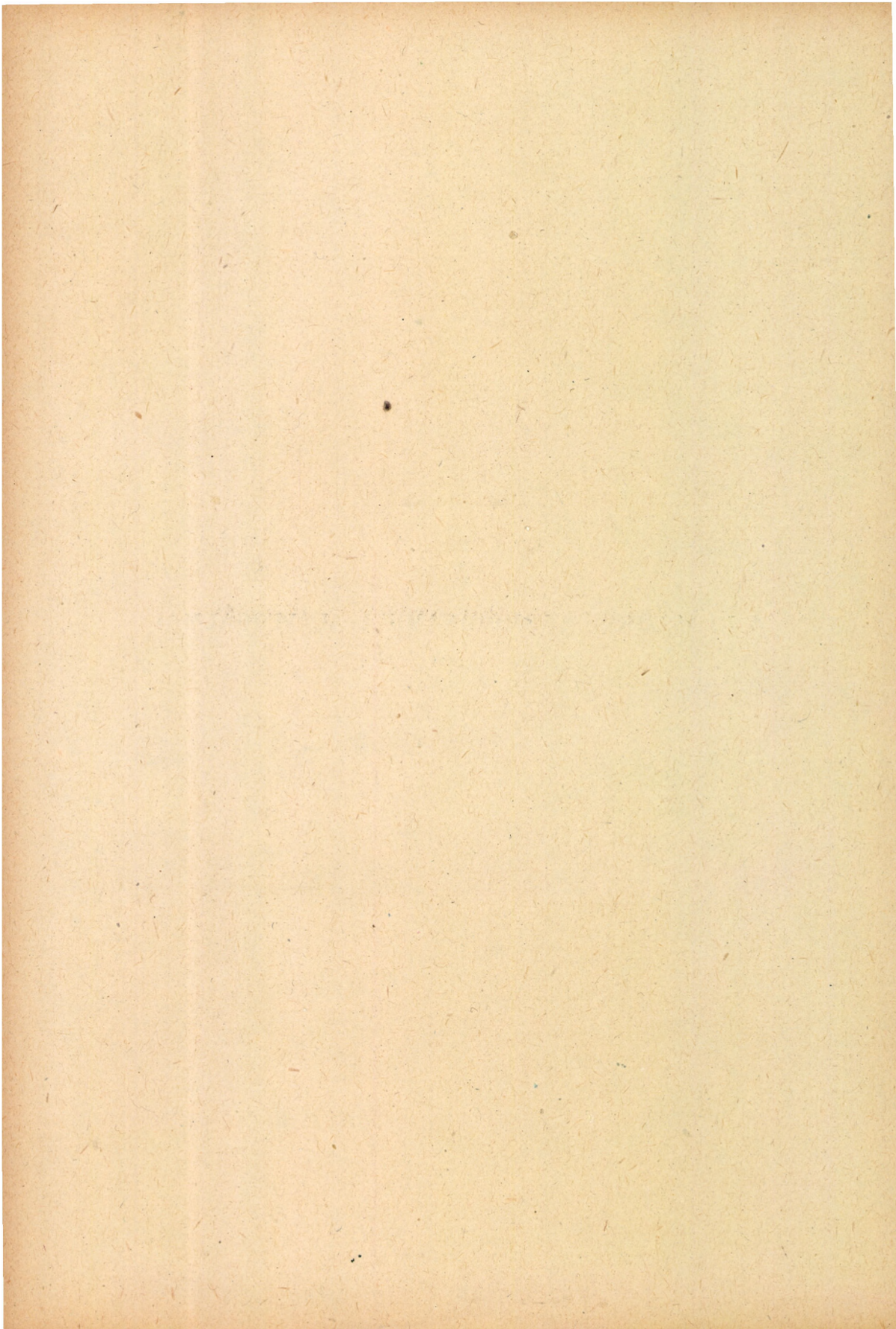
Mindezekből láthatjuk tehát, hogy a termodinamika bizonyos alaptörvényeinek kifejtése után szükségszerűnek mutatkozik a kinetikai elmélet és a statisztikus mechanika eredményeinek bevonása. Ez azt jelenti, hogy a termodinamika felépítésének bizonyos szakaszában az anyagi rendszerek egészének szemléletéről, az ú. n. *makrostrukturális* szemléletről át kell térnünk az anyag lényegével kapcsolatos ú. n. *mikrostrukturális* szemléletre. Hogy konkrétan hol, mikor és miért kell ezt megtennünk, élesen és világosan fogjuk meglátni a későbbiekben.

IRODALOM

1. J. W. Gibbs: Collected Works, I. köt. New Haven, Yale University Press.
2. C. Carathéodory: Math. Annalen, 67, 355, (1909). T. Ehrenfest-Afanassjeva: Z. f. Physik, 33, 933 (1925); 34, 638 (1925); Zsurn. prikl. Fiziki 5, 1 (1928). Max Born: Phys. Zschr., 22, 218, 249 282, (1921); A. E. Ruark: Phil. Mag. 49, 584 (1925).
3. E. A. Guggenheim: Thermodynamics, 1949. 47. old.
4. R. H. Fowler: Statistical mechanics, II. kiad. 1936. 3. old. §. 1.2. és 658. old. §. 17.1.
5. M. Planck: Ann. Phys. 30, 563 (1887).
6. A. V. Rakovszkij előszava van der Waals-Kohnstamm: Lehrbuch der Thermostatik orosz nyelvű kiadásához. (1936).
7. Onsager L.: Phys. Rev. 37, 405 (1931); 38, 2265 (1931); Onsager L.—R. M. Fuoss: Journ. Chem. Phys. 36, 2689 (1932).
8. Eckhart, C.: Phys. Rev. 58, 267, 919 (1940).
9. Meixner, I.: Ann. d. Phys. (5) 35, 701 (1939); 36, 105 (1939); 39, 333 (1941); 40, 105 (1941); 41, 409 (1942); 43, 244 (1943); Z. phys. Chem B. 53, 235 (1943); Z. Phys. 124, 129 (1944); Zschr. Naturforsch. 4a, 594 (1949).
10. Prigogine, I.: Etude Thermodynamique des Phénomènes irréversibles. Liège 1947.
11. De Groot, S. R.: Thermodynamics of irreversible processes. Amsterdam 1951.
12. Jaumann, G.: Sitz. Ber. Ak. Wiss. Wien. Math-Naturwiss Kl. Abt. II. A, 120 385 (1911); Denkschr. Ak. Wiss. Wien, Math. Naturw. Kl. 95, 461 (1918).
13. B. F. Dodge: Chemical Engineering Thermodynamics. 1944. 1. old.
14. J. D. van der Waals—Ph. Kohnstamm: Lehrbuch der Thermostatik, I—II. köt, 1927. Bevezetés.

A.

A KLASSZIKUS TERMODINAMIKA ALAPFOGALMAI



I. FEJEZET

1. ALAPFOGALMAK

I. NEMREAGÁLÓ KOMPONENSEKBŐL ÁLLÓ RENDSZEREK]

§ 1.01. Termodinamikai állapot. Makrostrukturális stacionárius állapot

Ha a tömeggel bíró anyagi világ egy bizonyos mennyiségét környezetétől merev, mozdulatlan és az anyag számára áthatolhatatlan fallal különítjük el*, azt látjuk, hogy hosszabb idő múlva ennek az elszigetelt »rendszer«-nek nevezett résznek minden makroszkópikus változása megszűnik. A rendszer stacionárius, vagy másként egyensúlyi állapotba jutott. Ezzel azonban, ez az állapot még nincs szigorúan meghatározva, mivel jelenlegi ismereteink alapján az egyensúlyi állapot nem jelenti azt, hogy a rendszer határfalain belül semmiféle mozgás, változás már nem történik. Az egész rendszernek nem kell feltétlenül a körülzáró falakhoz képest teljesen relatív nyugalomban lennie. Ellenkezőleg, molekuláris elképzeléseink szerint az egyensúlyi állapot bekövetkezése mindössze csupán a makroszkópikusan látható mozgások megszűnését jelenti. Feltételezzük tehát, hogy a makroszkópikus változások, mozgások mellett mikroszkópikus mozgások is léteznek.

A »látható« és »láthatatlan« mozgások, vagyis a »makrostrukturális« és »mikrostrukturális« változások megkülönböztetése a modern fizikának legfontosabb fejezeteinek egyike. Mégis a klasszikus termodinamika biztonságának legfőbb támasza az, hogy majdnem tökéletesen független a mikrostrukturális szemlélettől.

A múlt században módot véltek találni arra, hogy a termodinamika segítségével a kémiai rendszerek elméletét az anyag szerkezetére vonatkozó minden feltevés nélkül ki lehessen építeni. Ez a *Wilh. Ostwald*¹ által képviselt irányzat nem vezetett célhoz, világosan kitűnt azonban az, hogy az anyagi rendszerek egyensúlyi állapotának elméletét igen messzemenően lehetett az anyag belső szerkezetére vonatkozó minden feltevéstől függetlenül felépíteni, mégpedig *J. W. Gibbs* kémiai termodinamikája alapján.

Ez a kísérlet nem vezethetett eredményre, mert a termodinamika önmagában terméketlen a kinetikai elgondolásokból származó állapotegyenlet segítségével, márpedig az egy és ugyanazon empirikus ismereteken felépülő makro-

* Gondolatmeneteinkből teljesen kizárjuk a kozmikus méreteket, mivel semmiféle támpontunk nincs arra, hogy a következőkben kimondottak kiterjeszthetők-e kozmikus rendszerekre. Ezzel kapcsolatban utalunk *R. H. Fowler*, *Statistical Mechanics* II. kiad. 1936. 6.8 és 6.9 fejezeteire. Ugyancsak kizárjuk elgondolásainkból az atomi méretű rendszereket.

és mikrostruktúrális szemléletet nem lehet egymástól elkülöníteni. A kettő inkább kiegészíti, semmint hogy kizárja egymást és nem állanak egymással ellentétben. A klasszikus termodinamika felépítésében mégis sokkal messzebb lehet mikrostruktúrális szemlélet nélkül eljutni, mint ahogy azt a kinetikai elmélet születésekor, a statisztikus mechanika kifejlődésekor gondolták.

§ 1.02. Termodinamikai rendszer. Fázisok. Termodinamikai folyamat

Az előbbieken feltételeztük, hogy rendelkezünk olyan válaszfalakkal, melyekkel az anyag egy bizonyos részét a környezettől el tudjuk különíteni. Az ilyen elkülönített anyagrészeket rendszereknek neveztük. Azon rendszerek legegyszerűbb fajtája, melyekre a termodinamika elveit alkalmazhatjuk, valamilyen homogén anyagmennyiség. Ez azt jelenti, hogy ez az anyagmennyiség az elkülönítő falak közé helyezve nem bomlik látható rétegekre vagy részekre, pl. kapilláris erők, elektromos, mágneses vagy gravitációs erők hatása alatt. Ezen kívül a fázison belül sem folytonos, sem turbulens jellegű eltérések nem léphetnek fel.

Példa erre a homogén anyagmennyiségre vagy homogén rendszerre egy gáz, vagy oldat. Állapotának jellemzésére meg kell adnunk azon kémiai anyagok mennyiségét, melyekből áll és ezenkívül általában két másik nagyságot, mint pl. a térfogatot és nyomást.

Ha a rendszer nem homogén, úgy több kisebb vagy nagyobb homogén részből, fázisból összetettnek tekintjük. Fentiekkel a rendszer és fázis fogalmát nem határoztuk meg kielégítő módon, de céljainknak jelenleg e helyen teljesen megfelelő.

(Általában a következőkben olyan rendszerekkel foglalkozunk, melyek egy vagy több homogén fázisból állanak és a környezettel termikus és mechanikai egyensúlyban vannak. A rendszert alkotó fázisok ugyanilyen egyensúlyban vannak. Ezeket a rendszereket »uniform«-nak nevezzük. Ahol nem uniform rendszerekről van szó, a későbbiekben mindenkor a szövegből megállapítható.)*

Igen sok esetben egy rendszer termodinamikai állapotának leírása céljából a rendszert végtelen sok, végtelen kiterjedelmű fázisból állónak kell tekintenünk. Ez nem okoz nehézséget akkor, ha a fizikai tulajdonságok folytonos módon változnak. Példa erre egy bármilyen elhelyezésű gázoszlop, melynek két vége között hőfokkülönbség áll fenn, olymódon, hogy a két hőfok között az oszlop mentén az átmenet folytonos. Ha ellenben egy nyíláson át turbulensen kiömlő gázt vizsgálunk, amikor is végtelen kis távolságokon, végtelen sok diszkontinuitás (nyomás, sűrűség) lép fel, úgy a termodinamikai állapot teljes leírása elé néha legyőzhetetlen akadályok gördülnek. Ezeket a rendszereket általában »folytonosnak« és »turbulensnek« nevezjük. (Ha a fázisok száma véges, de sem termikus, sem mechanikus, sem kémiai egyensúlyban nincsenek, úgy »politerm« rendszerekről beszélünk.)*

Vannak fázisok, melyeknek egyik mérete végtelen kicsiny, ezek a határfelületeken fellépő fázisok.

Ha egy termodinamikai rendszer állapotát két különböző időpontban hasonlítjuk össze és a rendszer valamilyen makroszkópiusan megfigyelhető sajátságai között különbséget találunk, úgy azt állítjuk, hogy a megfigyelés két időpontja között egy termodinamikai folyamat játszódott le. Ha pl. két makro-

* E megjegyzések itt zárójelben szerepelnek, mert a termikus egyensúly fogalmával csak később ismerkedünk meg. (§ 1.03).

szkópikusan megkülönböztethető koncentrációjú oldat egyenlő mennyiségeit egymással érintkezésbe hozzuk, úgy a kettő koncentrációja diffúzió útján kiegyenlítődsnek indul. Mindkét oldat makroszkópikusan megfigyelhető változáson esik át. A végbemenő folyamat termodinamikai folyamat. Ha azonban a két eredeti oldat nem különböztethető meg valamilyen makroszkópikus sajátosság alapján (pl. a két oldat kémiai összetétele és egyéb sajátosságai is teljesen egyformák), úgy termodinamikai szempontból semmiféle folyamat nem játszódik le. Ha a folyamat olyan, hogy a rendszer valamelyik makroszkópikus sajátossága csak végtelenül kicsiny mértékben változik, úgy infinitezimális folyamattal állunk szemben.

§ 1.03. Adiabtikus és diatermikus válaszfalak

Amikor a rendszert környezetétől valamilyen, az anyag számára áthatolhatatlan fallal különítjük el, fel kell tételeznünk azt, hogy a falakon belül valamilyen módon meg tudjuk mérni a rendszernek pl. térfogatát, nyomását, vagy más sajátosságát. Ennek módjai e helyen számunkra nem érdekesek.

Az elkülönítő falaknak tapasztalati alapon két fajtáját különböztetjük meg, ha előzőleg elfogadjuk azt, hogy az elkülönített és a falakon kívülről lévő anyag a falakon nem hatolhat át, vagyis anyagkicserélődés a rendszer és környezete között nem történhet.

Az elsőfajtájú falra jellemző, hogy az általa elkülönített, termodinamikai szempontból teljes belső egyensúlyban lévő rendszerben külső behatásra semmiféle változás nem következhet be, kivéve, ha *a)* a fal vagy annak egy része elmozdítható és *b)* ha pl. elektromos vagy elektromágneses erők (sugárzás) hatása érvényesül. Ez utóbbiakat egyelőre kapcsoljuk ki teljesen szemlélődésünk köréből és tételezzünk fel teljesen merev falakat. Amikor két, ilyen falak által elkülönített rendszert egymással érintkezésbe hozunk (pl. közös válaszfal útján), úgy a két rendszer állapota egymásra semminemű befolyást nem gyakorol, vagyis az egyik rendszer állapota teljesen független a másik rendszer állapotától. Ha továbbá egy ilyen első fajtájú falakkal elkülönített rendszert bármilyen külső körülmények közé is helyezünk, belsejében semminemű állapotváltozás nem áll be. Egy ilyen rendszer belsejében uralkodó nyomás egyértelmű és egyedüli függvénye a rendszer térfogatának:

$$p = \Phi(V)$$

1.03.1

Ezeket az elsőfajtájú válaszfalakat *adiabatikus* falaknak nevezzük.

A másodikfajtájú falak esetén a külső körülmények változtatásával a rendszer nyomása állandó térfogat mellett megváltozhat, még akkor is, ha merev, nem mozgatható falakat tételezzünk fel és így a rendszernek tetszés szerinti pozitív nyomást adhatunk. Hogyha két ilyen falakkal elkülönített rendszert egymással közvetlen érintkezésbe hozunk, úgy általánosságban azt találjuk, hogy állapotukban változás következik be. A két rendszer egyenkénti és összes térfogatát állandóaknak tartva, pl. az egyik rendszer nyomása a bekövetkezett változás folyamán csökken, a másiké nő. Ebből közvetlenül következik, hogy egy második fajtájú falakkal elkülönített rendszer nyomását a rendszer térfogata egyedül és egyértelműen nem határozza meg, vagyis az 1.03.1. egyenlet nem érvényes.

Tehát

$$p \neq \Phi(V)$$

1.03.2

Az ilyen tulajdonságokkal rendelkező falakat *diatermikusoknak* nevezzük. (Az (1) és (2) egyenletekben foglalt kijelentés egyenlő azzal az ismert megállapítással, hogy az adiabatikusan szigetelt rendszerek szabadsági foka eggyel kisebb, mint a diatermikusan szigetelt rendszereké.)

Ha két, merev és nem mozgatható falakkal adiabatikusan szigetelt rendszert egymással adiabatikus érintkezésbe hozunk, a két rendszer állapotában az előbbieket értelmében semmiféle változás nem áll be. Vagyis mindegyik rendszer nyomását teljesen és egyértelműen meghatározza saját térfogata. Ennek folytán mindegyik rendszerre egy-egy (1) egyenlet írható fel.

$$p_1 = \Phi(V_1)$$

1.03.3

$$p_2 = \Phi(V_2)$$

Ha a két rendszer közti adiabatikus válaszfalon egy diatermikus helyet létesítünk, úgy a diatermikus falakkal kapcsolatban mondottak értelmében a két rendszer állapotában változás következik be. Állandó térfogatuk mellett pl. az egyik rendszer nyomása emelkedik, a másiké csökken, vagy fordítva. (A változás mikéntje a további gondolatmenetek szempontjából azonban lényegtelen.) Ez azt jelenti, hogy most már egyik rendszer nyomása sem egyértelmű függvénye saját térfogatának, hanem függvénye a másik rendszer állapotának is. Ezért a (3) egyenletek ez esetben nem érvényesek, a p_1 , V_1 és p_2 , V_2 nagyságok között ellenben egyetlen összefüggés áll fenn:

$$\Phi(p_1, V_1, p_2, V_2) = 0$$

1.03.4

mivel a két rendszer a külvilággal szemben együttesen adiabatikusan szigetelt, egymással azonban diatermikus érintkezésben áll.

Ezért a két rendszer állapotában mindaddig következik be változás, amíg közöttük nem áll be egyensúly. Ezt az egyensúlyt *diatermikus egyensúlynak* nevezzük és feltételeit a (4) egyenlet fejezi ki.

§ 1.04. Állapotegyenlet. Empirikus hőmérséklet. A termodinamika 0. főtétele

A továbbiakban egyelőre homogén rendszerekre szorítkozunk. Segítségül vesszük a következő tapasztalati tényt:

Ha két homogén rendszer (I. és II.) egymással diatermikus egyensúlyban van és a második rendszer egyidejűleg egy harmadik (III.) rendszerrel is diatermikus egyensúlyban áll, úgy az I. rendszer és III. rendszer is diatermikus egyensúlyban van egymással.

Ezt a kijelentést a *termodinamika 0. főtétele*nek nevezzük.

A 0. főtétele matematikailag a következőképpen fogalmazható meg :
Ha I. és II., valamint II. és III. rendszerek között

$$\Phi_1(p_1, V_1, p_2, V_2) = 0$$

$$\Phi_2(p_2, V_2, p_3, V_3) = 0$$

1.03.4.-nek megfelelő összefüggések állanak fenn, úgy I. és III. rendszerek között is ugyanilyen

$$\Phi_3(p_1, V_1, p_3, V_3) = 0 \quad 1.04.1$$

összefüggés áll fenn.

Ez a három egyenlet, mely a 0. főtételeben foglalt három diatermikus vagy másként röviden termikus egyensúly feltételeit fejezi ki, csak akkor állhat fenn egyidejűleg, ha a következő három egyenlet

$$\varphi_1(p_1, V_1) = \varphi_2(p_2, V_2) = \varphi_3(p_3, V_3) \quad 1.04.2$$

is érvényes. Ehhez a Φ_1 , Φ_2 és Φ_3 egyenletekben az összetartozó p és V értékpároknak elkülöníthetőknek kell lenniök, ami fizikailag mindig fennáll :

$$\Phi_1 = \varphi_1(p_1, V_1) - \varphi_2(p_2, V_2) = 0$$

$$\Phi_2 = \varphi_2(p_2, V_2) - \varphi_3(p_3, V_3) = 0 \quad 1.04.3$$

$$\Phi_3 = \varphi_1(p_1, V_1) - \varphi_3(p_3, V_3) = 0$$

Következésként homogén rendszerek diatermikus egyensúlyának alapegyenleteit mindig lehetséges oly alakra hozni, hogy a rendszerek p és V független változóinak valamely jellegzetes φ függvénye egyensúlyi állapotban egy és ugyanazon értékkel birjon.

A homogén rendszerek jellegzetes φ függvényét a rendszerek állapotegyenletének, a jellegzetes φ függvénynek adott diatermikus egyensúly-állapot melletti értékét pedig a rendszer empirikus hőmérsékletének nevezzük.

A termodinamika 0. főtétele más szavakkal kimondja azt, hogy diatermikus (vagy rövidebben termikus) egyensúlyban lévő homogén rendszerek empirikus hőmérséklete azonos. (Nem termikus egyensúlyban lévő rendszerek empirikus hőmérséklete eltérő.)

A 0. főtétele tehát tartalmilag alapfogalmát adja a hőmérsékletnek és megállapítja annak létét, anélkül azonban, hogy a hőfokskálára vonatkozólag bármiféle kijelentést tartalmazna.

Az előbb elmondottak alapján eljutottunk a hőmérséklet fogalmához, anélkül, hogy a hő létét fel kellett volna tételeznünk, vagy a hő természetére vonatkozólag bárminő elképzelésre lett volna szükség. Ugyanúgy definícióját adtuk az adiabatikus és diatermikus válaszfalak fogalmának anélkül, hogy a hő fogalmát be kellett volna vonnunk.

§ 1.05. Belső energia. A termodinamika I. főtétele. A hőmennyiség fogalma

Tételezzünk fel egy egyensúlyi állapotban lévő homogén rendszert, mely adiabatikusan, de nem merev, nem mozdulatlan falakkal van elszigetelve. A rendszer térfogatát, tehát egyben állapotát külső mechanikai hatással megváltoztathatjuk, növelhetjük vagy csökkenthetjük. Ehhez mechanikai munkát kell felhasználni, s ezt a munkát rendes mechanikai egységekben mérhetjük. Az újra teljesen egyensúlyi állapotba jutott rendszeren szerzett tapasztalatok alapján most már azt állíthatjuk, hogy mindenkor lehetséges oly egyértelműen meghatározott állapotmeghatározó függvényt (vagy röviden állapotfüggvényt) találni, mely a következő feltételeit elégíti ki: a függvény kezdeti állapotának és ugyane függvény végállapotának megfelelő értékei közötti különbség egyenlő az elhasznált mechanikai munkával (W), függetlenül attól, hogy milyen úton jutott a rendszer a kezdeti állapotból a végállapotba. Ezt az állapotfüggvényt *belső energiának* nevezzük és U betűvel jelöljük.

Tapasztalati tények alapján továbbá azt állítjuk, hogy heterogén rendszerek belső energiáját (feltéve, hogy kapilláris és külső, pl. gravitációs, elektromos, elektromágneses erők nem lépnek fel), a homogén rendszerek (fázisok) belső energiájának összegezése útján kapjuk meg. A belső energia tehát additív tulajdonságokkal rendelkezik. Ezekkel a megállapításokkal egyértelműen határoztuk meg adiabatikus rendszerekre vonatkozóan az *energia megmaradásának törvényét*, vagy másként a *termodinamika I. főtétele*t. Ez matematikailag így is kifejezhető:

$$W = U_B - U_A = \Delta U \quad 1.05.1$$

(1) egyenlet kizárólag adiabatikusan elkülönített rendszereken végbemenő folyamatokra, vagy másként *adiabatikus folyamatokra* érvényes. Ha a rendszerek nem adiabatikusan, hanem diatermikusan vannak elszigetelve, úgy a rendszerek között külső mechanikai hatás nélkül is lezajlik egy folyamat, mely a két érintkező rendszer állapotának változásában nyilvánul meg. (§ 1.03.) A 0. főtétele szeitint (§ 1.04.) a változás abban áll, hogy a rendszerek jellegzetes állapotfüggvényének értéke, azaz empirikus hőmérséklete addig változik, amíg egyensúly nem áll be és a diatermikus kapcsolatban álló összes rendszerekre nézve egyenlő értéket nem vett fel. Ezt úgy is kifejezhetjük, hogy a rendszerek között »hőkcserélődés« jön létre.

(1) nem adiabatikus, vagy másként termikus folyamatoknál nem lehet érvényes és így helyette

$$\Delta U - W \equiv Q \neq 0 \quad 1.05.2$$

irandó. Q -t hőmennyiségnek nevezzük és (2) diatermikus folyamatokra is érvényes alakban fejezi ki az energia megmaradásának tételét, azaz a termodinamika I. főtétele

Míg a 0. főtétele megállapítja, hogy van termikus egyensúly, külső mechanikai hatástól független termikus hatás és megállapítja ezenfelül az empirikus hőmérséklet létét, addig az I. főtétele meghatározza a termikus hatás kvantitatív mértékét, a hőmennyiséget.

Fentieket teljes pontossággal így is megfogalmazhatjuk:

Ha egy testet, vagy testek rendszerét meghatározott kezdeti állapotból adiabatikusan mechanikai hatással meghatározott végállapotba visszük, az ehhez szükséges W munka független a közbeni állapotoktól, egyedül a kezdeti és végállapottól függ és egyenlő a rendszer belső energiájának változásával (ΔU). Nem adiabatikusan szigetelt rendszereken végbemenő változásoknál a $\Delta U - W$ értéknek zérustól való eltérését hőmennyiségnek nevezzük (Q) és ez mértéke a nem makromechanikai hatásokból eredő energiaváltozásoknak (termikus hatásoknak).

(2) által kifejezett I. főtételnek három speciális esete lehetséges :

a) adiabatikus szigetelő falak esetén $Q = 0$; $\Delta U = W$

b) merev, nem mozdítható diatermikus falak esetén $W = 0$; $\Delta U = Q$ 1.05.3

c) teljes körfolyamat vagy kvázi stacionárius folyamat esetén $\Delta U = 0$; $-W = Q$

E három speciális esetre a következőkben visszatérünk.

(2) egyenletből (3) alapján következik, hogy egy rendszer U belső energiája növekedhet (csökkenhet) kívülről a rendszerre gyakorolt mechanikai munka (a rendszer által végzett külső munka) vagy hő felvétele (leadása) által.

Ha a változások végtelen kicsik, úgy (2) egyenlet így irandó :

$$dU - dW = dQ \quad 1.05.4$$

A 0. főtétel megállapítja, hogy két egymással termikusan érintkező rendszerben hőcserélődés jön létre, vagyis pl. az egyik rendszer hőt ad le, a másik ezt a hőt felveszi. A hőcserélődés azonban csak akkor jöhet létre, ha a két rendszer jellegzetes állapotfüggvényének értéke, azaz empirikus hőmérséklete nem azonos. A hőcserélődés tehát hőmérsékletkülönbségből eredő energia-cserélődés vagy energiaátadás. A 0. főtétel azonban semmit sem mond a hőátadás, az energiaátadás irányáról. Az I. főtétel lényegében semmi más, mint a mechanikából ismert energiamegmaradás törvényének a termikus jelenségekre való kiterjesztése. E törvénynek ilyértelmű kiterjesztése *Carnot*-ra terjed vissza. *Joule* (1840—45) és *Mayer* (1842.) után *Helmholtz* (1847.) és *Clausius* (1850.) fogalmazták meg pontosan, de mai teljesen szigorú fogalmazása *Max Born*-tól (1921.) ered.²

§ 1.06. A munka és a hő ekvivalenciája

Joule és *Mayer* óta tudjuk, hogy a munka és hő egymással kvantitatív kapcsolatban áll és sok esetben hő képződik, amikor mechanikai munka eltűnik és fordítva, sok esetben pedig hő eltűnése mellett mechanikai munka termelődik. (Lásd § 0.06.) Helytelen azonban teljes általánosságban arról beszélni, hogy a munka hővé, a hő pedig munkává alakul.

Az I. főtétel (1.05.2 és 1.05.4) világosan mutatja, hogy az eltűnt (termelt) hő számszerűleg nem egyenlő a termelt (eltűnt) mechanikai munkával. A hő és munkának egymásba való kvantitatív átalakulása a sok lehetséges eset közül mindössze kettőben történik.

1.05.3 (c)-ből kitűnik, hogy

$$-W = Q$$

egyenlőség, azaz a munka és hő ekvivalenciája csak akkor áll fenn, ha

$$\Delta U = 0$$

vagyis a lezajló folyamat kezdetén és végén a rendszer belső energiája között különbség nincs. Ez összesen két esetben lehetséges:

a) ha a rendszeren végbemenő folyamat egy teljes ciklusnak felel meg, azaz a rendszer a folyamat végén visszatér a kezdő állapotba (körfolyamat).

b) Ha a rendszer a folyamat alatt állandóan kvázi-stacionárius állapotban van és így a munka végzése a belső energia változása nélkül történt.

Ha ettől eltérően egy adiabatikusan szigetelt rendszerrel munkát közlünk, vagy elvonunk, úgy hő sem nem termelődik, sem el nem tűnik, hanem 1.05.3 (a) értelmében a rendszeren végzett munka teljesen a belső energia növelésére fordíttatik, a rendszer által végzett munka pedig a belső energiának rovására megy.

Ha egy diatermikus falon át hőt vonunk el, ill. hőt közlünk egy olyan rendszerrel, melynek szigetelő falai merevek és mozdulatlanok, munkává való átalakulás 1.05.3. (b) értelmében nem történik. A hőfelvétel (leadás) a belső energia növekedésével (csökkenésével) jár.

Látható ebből, hogy a hő és munka ekvivalenciája általánosságban nem áll fenn és a hő-munka ekvivalencia törvénye exaktan a következő módon fogalmazandó:

Egy termodinamikai rendszerrel közölt munka akkor és csak akkor alakul át ekvivalens mennyiségű hővé, ha a rendszeren végbemenő folyamat egy teljes körfolyamatnak felel meg, vagy pedig a rendszer a folyamat alatt kvázi-stacionárius állapotban van, tehát egész idő alatt: $\Delta U = 0$.

Ennek illusztrálására a következő példákat hozhatjuk fel: (Guggenheim⁵):

Egy közönséges elektromos ellenállás (fűtőtest) legyen környezetével termikus egyensúlyban. Egy kontaktus zárásával E potenciálkülönbséget kapcsolunk az ellenállásra, melyen át i intenzitású áram áramlik és így a dt idő alatt végzett elektromos munka:

$$dW = E i dt \quad 1.06.1$$

Ez a munka kezdetben kizárólag az ellenállás belső energiáját növeli ($dQ = 0$)

$$dW = dU \text{ (kezdeti állapot)} \quad 1.06.2$$

Az ellenállás hőmérséklete azonban megváltozik és pedig felemelkedik a környezethez képest. A termikus egyensúly megbomlása folytán dQ hőmennyiség kezd a környezet felé áramlani. Egyidejűleg hőkicserélődés és a belső energia további növekedése megy végbe és így az I. főtétele értelmében:

$$dW = dU - dQ \text{ (általános állapot)} \quad 1.06.3$$

Az ellenállás és a környezet hőmérsékletkülönbségének növekedésével

$$\frac{dQ}{dW} \rightarrow 1 \quad 1.06.4$$

felé törekszik és egy idő múlva kvázi-stacionárius állapot áll be, melyben az ellenállás hőfoka és ezzel belső energiája többé nem növekszik. Ennek folytán

$$-dW = dQ \quad 1.06.5$$

Látható, hogy csak az esetben beszélhetünk $-dW$ munkának dQ hőmennyiségre való átalakulásáról, ha a rendszer kvázi-stacionárius állapotba jutott.

Ha az előbbi ellenállást egy folyadékba merítjük és az egész rendszert (folyadék plusz ellenállás) adiabatikusan elszigeteljük a környezettel szemben, E potenciálkülönbség rákapcsolása után az áram által végzett munka ismét

$$dW = Eidt \quad (1.06.1)$$

Az adiabatikus szigeteltség miatt a rendszer kifelé hőt egyáltalán nem ad le, tehát

$$dQ = 0$$

és így

$$dU = dW$$

vagyis a végzett munka teljesen a rendszer belső energiájának növelésére fordítatik. Munkának hővé való átalakulásáról ezért itt nem beszélhetünk.

§ 1.07. A belső energia, mint teljes differenciál, a munka és hőmennyiség, mint nem teljes differenciálok.

Tételezzük fel, hogy

$$U = f(x, y, z, \dots) \quad 1.07.1$$

az $x, y, z, \dots$ független változók differenciálható függvénye és

$$dU = \frac{\partial U}{\partial x} dx + \frac{\partial U}{\partial y} dy + \frac{\partial U}{\partial z} dz + \dots \quad 1.07.2$$

Alkalmas koordináta rendszert használva az összetartozó $x_1, y_1, z_1, \dots$ független változók U függvénynek A pontját határozzák meg, az összetartozó $x_2, y_2, z_2, \dots$ független változók pedig U függvény B pontját határozzák meg.

Ha A és B pontokat egy folytonos vonallal kötjük össze, úgy az A -tól B -ig terjedő vonalintegrál

$$U_B - U_A = \int_A^B dU = f(x_2, y_2, z_2, \dots) - f(x_1, y_1, z_1, \dots) \quad 1.07.3$$

(2) vonalintegrálja tehát semmi más, mint $f(x, y, z, \dots)$ függvénynek B pontban és A pontban felvett értékének különbsége. Az integrál értéke tehát kizárólag a kezdeti és végállapottól függ, és független az integrációs úttól. A (2) lineáris differenciál kifejezésnek ezt a sajátosságát úgy fejezzük ki, hogy (2) kifejezés egy teljes differenciál. Tehát (2) U függvény teljes differenciálja.

Ha most teljes általánosságban a következő kifejezést

$$P_x dx + P_y dy + P_z dz + \dots \quad 1.07.4$$

vizsgáljuk, ahol $P_x, P_y, P_z, \dots$ stb. $x, y, z, \dots$ stb. független változók függvényei, $x_1, y_1, z_1, \dots$ és $x_2, y_2, z_2, \dots$ összetartozó független változók pedig határozzanak meg ismét két pontot, A -t és B -t, alkalmas koordináta rendszerben. Rajzoljunk egy folytonos összekötővonalat A -tól B -ig. A görbe minden A pontjához $x_1, y_1, z_1, \dots$ összetartozó független változók tartoznak. $A-B$ görbe minden végtelen kis ds eleméhez (4) kifejezésnek egy határozott értéke tartozik. Az $A-B$ görbedarabon fekvő összes ds elemek összegét (4) vonalintegráljának hívjuk $A-B$ görbe mentén. Ezt a speciálisan felvett görbét integrációs útnak is szokás nevezni. Miután a $P_x, P_y, P_z, \dots$ stb. értékét az integráció folyamán a görbe pontjainak koordinátái határozzák meg, (4)-nek $A-B$ -ig terjedő integráljának értéke általában függ az integráció választott útjától, azaz $A-B$ görbétől. Más szavakkal ez annyit jelent, hogy egy bizonyos $A-B$ -ig vezető görbe mentén meghatározott vonalintegrál értéke általában eltér egy másik $A-B$ -ig vezető görbe mentén meghatározott vonalintegrál értékétől. Ez azonban annyit is jelent, hogy (4) lineáris differenciál kifejezés általában nem teljes differenciál. Teljes differenciál csak akkor lenne, ha

$$\text{és} \quad P_x = \frac{\partial U}{\partial x}; \quad P_y = \frac{\partial U}{\partial y}; \quad P_z = \frac{\partial U}{\partial z}; \quad \text{stb.} \quad 1.07.5$$

$$\frac{\partial P_x}{\partial y} = \frac{\partial P_y}{\partial x}; \quad \frac{\partial P_x}{\partial z} = \frac{\partial P_z}{\partial x}; \quad \frac{\partial P_y}{\partial z} = \frac{\partial P_z}{\partial y}; \quad \text{stb.}, \quad 1.07.6$$

(5) illetőleg (6) érvényessége szükséges és kielégítő feltétele annak, hogy létezik olyan U függvény, melynek (4) a teljes differenciálja. A lineáris differenciál kifejezések tehát általában nem teljes differenciálok, csak akkor azok, ha (5), illetőleg (6) feltételek kielégülnek.

Ha valamely lineáris differenciál-kifejezés egy $f(x, y, z, \dots)$ függvény teljes differenciálja, úgy:

- a) $f(x_1, y_1, z_1, \dots)$ és $f(x_2, y_2, z_2, \dots)$ helyek közti vonalintegrál értéke kizárólag f -függvénynek e két helyétől függ és független az integrációs úttól, és
- b) egy zárt vonal mentén meghatározott vonalintegrál értéke 0, vagyis

$$\oint_A^A df = \oint df(x, y, z, \dots) = 0 \quad 1.07.7$$

§. 1.05.-ben foglalt empirikus alapokon épült meghatározás értelmében egy termodinamikai rendszernek belső energiája állapotfüggvény jellegű és értéke

mint ilyen csakis a rendszer mindenkori állapotától függ és független attól az úttól, melyen ebbe az állapotba jutott. Ha tehát egy termodinamikai rendszert egy kezdeti A állapotból valamilyen úton-módon egy B végállapotba viszünk át, úgy a belső energia változása független attól az úttól, melyen át A -ból B -be jut, vagyis

$$\Delta U = U_B - U_A \quad (1.05.1)$$

Ha U függvény differenciálját

$$dU = P_x dx + P_y dy + P_z dz + \dots \quad 1.07.8$$

alakban írjuk fel, ahol $x, y, z, \dots$ a termodinamikai rendszer állapotvariábilisait jelenti és $P_x, P_y, P_z, \dots$ ezen állapotvariábilisok függvényei, úgy (1.05.1) azt jelenti (5)-el egyetértésben, hogy $P_x, P_y, P_z, \dots$ kielégítik a teljes differenciálokkal szemben támasztott (5) illetőleg (6) feltételeket. Ha állapotvariábilisok gyanánt a rendszer nyomását (p), térfogatát (V) és hőmérsékletét (T) választjuk, úgy (8) a következő alakot ölti:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,p} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,p} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{V,T} dp \quad 1.07.9$$

Ezzel ellentétben a dQ hőmennyiség és a dW munkateljesítmény nem teljes differenciálok és nem is lehetnek azok, mivel meghatározásaink szerint sem Q , sem W nem lehet állapotfüggvény.

Egy termodinamikai rendszert az egyik egyensúlyi állapotból igen különböző utakon vihetünk át egy másik egyensúlyi állapotba. Az eközben a rendszer által teljesített munka vagy a rendszeren külső erők által végzett munka nagysága függ az úttól, melyen a rendszer egyik egyensúlyi állapotából a másikba jutott. Ha pl. egy komprimált gázt állandó hőmérsékleten kétszeres térfogatára kívánunk hozni, ezt több úton érhetjük el. A gázt először adiabatikusan tágulni hagyhatjuk kétszeres térfogatára és pedig ellennyomás nélkül egy evakuált edénybe. Ezután diatermikus válaszfalak útján a gázt újra felmelegítjük eredeti hőmérsékletére. A végzett munka ebben az esetben 0. Elérhetjük ezt a végállapotot oly módon is, hogy a gázt ugyancsak adiabatikusan tágulni engedjük eredeti térfogatának kétszeresére, azonban nem vákuum ellenében, hanem oly módon, hogy a gáz tágulás közben munkát kénytelen végezni. A tágulás tehát ellennyomás ellenében történik, pl. a gáz egy súlyokkal terhelt dugattyút kénytelen felemelni. A tágulás után a gázt újra felmelegítjük eredeti hőmérsékletére, és pedig ismét úgy, hogy az adiabatikus falat vagy annak egy részét diatermikusra cseréljük. Világos, hogy ezen az úton:

a) egyrészt munka termelődik,

b) másrészt a gáz felmelegítésére több hőre van szükség, mint az előző esetben.

dQ ily módon ténylegesen nem teljes differenciál és Q nem állapotfüggvény.

Mivel a belső energia változása egyrészt kizárólag a rendszer kezdeti és végállapotától függ, másrészt a belső energia az I. főtétel értelmében a hőmennyi-

ség és a végzett munka algebrai összegéből adódik (1.05.4) és az összeadandók egyikéből (dQ) kitűnik, hogy értéke függ az állapotváltozás útjától, a másik összeadandónak, a végzett munkának (dW) is függnie kell az úttól. Ellenkező esetben dU nem lehetne független az állapotváltozás útjától.

Az előbbiekből tehát kitűnik, hogy :

- U belső energia állapotfüggvény és dU teljes differenciál.
- Q hőmennyiség nem állapotfüggvény és dQ nem teljes differenciál.
- W végzett munka nem állapotfüggvény és dW nem teljes differenciál.

Annak jelölés, hogy dQ és dW nem teljes differenciálok, az irodalomban gyakran találkozunk megkülönböztető jelölésekkel, a dU teljes differenciállal szemben. Ilyen jelölés pl. dQ és dW , vagy DQ és DW . Mi az ilyen megkülönböztetést feleslegesnek tartjuk, miután dQ és dW -ről ismerteknek tételezzük fel azok nem teljes differenciál voltát.

§ 1.08. Természetes, nem természetes és reverzibilis folyamatok

Termodinamikai rendszerekben többféle folyamat játszódhat le. Ezeket *M. Planck*³ három csoportra osztotta :

- természetes, b) nem természetes, c) reverzibilis folyamatok.

Természetesnek nevezzük azokat a folyamatokat, melyek a természetben ténylegesen lejátszódnak. Ilyen folyamatok mindig egyensúly felé törekszenek és spontán jellegűek. Ezért gyakran spontán folyamatoknak is nevezik őket.

A *nem természetes* folyamatok az egyensúlyi állapottól távolodni iparkodnak, és a természetben önmaguktól nem játszódnak le.

A *reverzibilis* folyamatok a természetes és nem természetes folyamatok közös határesetei, melyekre jellemző, hogy mindkét irányban lefolyhatnak az egyensúlyi állapotok sorozatán át. A természetben reverzibilis folyamatok nem fordulnak elő, de elvben bármelyik irányban létrehozhatunk a feltételek kis változtatásával oly természetes folyamatot, mely tetszésszerűen kis mértékben különbözik csak a szándékolt reverzibilis folyamattól. A reverzibilis folyamat tehát egy ideális határfolyamat jellegével bír.

A természetes, nem természetes és reverzibilis folyamatok lényegét könnyen megérthetjük a következő példából :

Vizsgáljunk egy rendszert, mely egy folyadékból és annak gőzéből áll. Az egész rendszer álljon P nyomás alatt. Egy adott állapotban a folyadék és gőz egyensúlya esetén a gőznyomás legyen p . Feltételezve, hogy $P < p$, vagyis a rendszer össznyomása kisebb mint az egyensúlyi gőznyomás, a természetes folyamat az, ha a folyadék mindaddig párolog, míg a rendszer P nyomása eléri a p egyensúlyi gőznyomást. Ha azonban $P > p$, vagyis a rendszer nagyobb nyomás alatt áll, mint az egyensúlyi gőznyomás, a folyadékpárolgás nem lenne természetes folyamat, mivel a párolgás a rendszer nyomását még jobban eltávolítaná az egyensúlytól. Ellenkezőleg, a gőz kondenzációja a természetes folyamat és ez tényleg minden esetben be is következik, mialatt a rendszer P nyomása a p egyensúlyi nyomásig lecsökken. Végül ha $P = p$, vagyis ha a rendszer P nyomása éppen egyenlő a p egyensúlyi gőznyomással, úgy a párolgás és kondenzálás egyaránt reverzibilis folyamat, mert P igen csekély csökkentésével vagy növelésével mindkét irányú folyamat természetes módon végbemehet.

Ezt teljes pontossággal a következőképpen fogalmazhatjuk meg: ha az egyensúlyi gőznyomás $\pm \delta$ értékkel különbözik a rendszer nyomásától, vagyis

$$P = p \pm \delta \quad (\delta > 0) \quad 1.08.1$$

akkor $-\delta$ esetén, a párolgás folyamata természetes. δ -t fokozatosan csökkentve $\delta \rightarrow 0$ határesetben a folyamat reverzibilissé válik, mivel a rendszer végtelen kis $-\delta$ esetén is a párolgás útján természetes módon közeledhet az egyensúly felé. Ezzel ellenkezőleg $+\delta$ esetén a párolgás folyamata nem természetes, de a kondenzálás természetes folyamat. Ha itt is $\delta \rightarrow 0$ határesethez közeledünk, a folyamat reverzibilissé válik, mivel a kondenzálás végtelen kis δ esetén is természetes módon folyhat le.

A reverzibilis állapotot tehát fenti módon két oldalról közelítettük meg és ezért egybeesik az egyensúlyi állapottal. Látható, hogy a reverzibilis folyamatnak határesetként való felfogása, miként erről fentebb szó volt, teljes mértékben indokolt. *Ha egy rendszer teljes egyensúlyban van, úgy minden elképzelhető végtelenül kicsiny változásnak reverzibilisnek kell lennie.* Ezek a folyamatok nem lehetnek sem természetesek, sem nemtermészetesek. A természetes folyamatok egyensúly felé törekvést jelentenek, de feltételezés szerint reverzibilis folyamat esetén a rendszer egyensúlyban van és ezért a folyamat nem lehet természetes, de nem-természetes folyamat sem lehet, mert ebben az esetben az ellentétes folyamat természetes lenne és így újra egyensúly felé való törekvés jelentkezne. Ez ismét ellentmondana annak a feltételezésnek, hogy a rendszer egyensúlyban van.

Reverzibilis folyamat csak akkor lehetséges, ha a tényleges állapot végtelen kis mértékben tér el az egyensúlyi állapottól. Ezért ha egy véges folyamatot reverzibilis módon akarunk lefolytatni, a rendszernek az egész folyamat alatt végtelen kis távolságokban kell egyensúlyi állapotok folytonos sorozatán áthaladnia. Ennek következménye az, hogy a teljes véges folyamat lezajlása végtelen hosszú időt venne igénybe és ezért nem valósítható meg. A reverzibilis folyamatok tehát teljesen hipotetikus jellegűek és csak kisebb nagyobb mértékben közelíthetők meg experimentálisan. A természetben lezajló folyamatok ezért kivétel nélkül irreverzibilisek. Mindennek ellenére a reverzibilis folyamatok termodinamikájának ismerete alapvető fontosságú. A reverzibilis folyamatok határozzák meg az egyensúly feltételeit és a határfeltételek ismeretéből megállapítható, hogy egy adott folyamat lehetséges-e vagy sem. A reverzibilis folyamatok végtelen lassú lefolyása és meg nem valósíthatósága csak akkor bír jelentőséggel, ha a folyamatok experimentális ellenőrzéséről, vagy ténylegesen lefolyó folyamatok törvényszerűségeinek meghatározásáról van szó. Ehhez feltétlenül ismernünk kell a véges sebességgel lejátszódó és ezért *irreverzibilis folyamatok termodinamikáját*. A reverzibilis folyamatok termodinamikája nyilvánvalóan ideális határeset az irreverzibilis folyamatok termodinamikájának.

Ha egy olyan rendszerünk van, mely környezetével munkateljesítés vagy hőcserélődés útján kapcsolatos, úgy a *reverzibilis folyamat* kifejezést csak akkor használhatjuk, ha az egész folyamat ideje alatt a rendszer és környezete egyensúlyban van. Ha azonban a környezettel egyensúly nem áll fenn, és a rendszer egyedül belső egyensúlyban van, kizárólag *reverzibilis változásról* beszélhetünk. Ha egy rendszerben oly változások mennek végbe, melynek

folyamán *A* állapotból *B* állapotba, majd onnan vissza az *A* állapotba jut, úgy tekinthetjük a bekövetkezett változást (melyet ciklusnak, vagy körfolyamatnak nevezünk) mintha a változást teljesen megfordítottuk volna, tehát reverzibilis folyamatot hajtottunk végre. Ez az álláspont azonban csak addig helyes, míg a rendszert magát érinti. Ha azonban az eredeti állapot helyreállításához a környezetben változásokat kellett előidézniünk, a folyamat már nem tekinthető reverzibilisnek.

Egy dugattyúval ellátott henger belsejében legyen bezárva egy folyadék és annak gőzéből álló rendszer. A folyadék és gőze álljon egyensúlyban, vagyis a gőz gyakoroljon egyensúlyi nyomást az egész rendszerre és így a dugattyúra is. Tételezzük fel, hogy a rendszer a henger falain át hőt vesz fel a környezetből, minek folytán folyadék párolog el. Állandó nyomást feltételezve a henger belsejében, a keletkező gőz a dugattyú előretolása útján munkát végez. Ez nem *reverzibilis folyamat*, hanem kizárólag *reverzibilis változás*. Reverzibilis folyamatról csak akkor lehetne szó, ha a henger környezetének hőfoka azonos volna a folyadék és gőzének hőfokával, ill. csak végtelenül kis mértékben lenne magasabb annál. Egyéb esetekben a hőcserélődés a henger falain át nem reverzibilis és így az egész folyamat sem az, ámbár a hengeren belül lejátszódó folyamat reverzibilis. Ugyanis, ha két egymással nem egyensúlyban levő rendszer között hőcserélődés történik, a végbemenő változás még akkor sem reverzibilis, ha az egyes rendszerek belső egyensúlyban voltak és a hőcserélődés alatt ez a belső egyensúly nem bomlott meg. Csak akkor lehet szó reverzibilis folyamatról, ha a két rendszer egymással termikus egyensúlyban van.

A kémiában igen gyakran van szó reverzibilis reakciókról. Ezalatt általában azt értik, hogy a reakció-feltételek megváltoztatásával (nyomás, hőmérséklet, újabb reagensek hozzáadása stb.) a reakciót visszafelé lehet fordítani és újból a kiindulási anyagok keletkeznek. Eltekintve attól, hogy a reakciónak ily módon való megfordítása nem lehetséges teljes általánosságban, a megfordítás a környezetben változást hoz létre, hiszen munkát kellett befektetni, külső, egyéb energiákat és reagenseket kell felhasználni. A *reverzibilis kémiai reakciók termodinamikailag nem reverzibilisek*, mivel ez utóbbi csak akkor állana fenn, ha a kémiai rendszer környezetével egyensúlyi állapotban lenne, és a reakció megfordítása a környezet állapotában semminemű változást nem idézne elő.

§ 1.09. Nem-sztatikus és kvázi-sztatikus folyamatok

Ha egy komprimált gázt adiabatikus körülmények között egy nyíláson át egy evakuált edénybe engedünk kitágulni, a végzett munka zérus. A gáz kitágulása erős turbulens áramlás közben megy végbe és ez makrostrukturálisan is megfigyelhető. A folyamat oly heves, hogy a rendszer állapotát nem lehet minden adott pillanatban egyértelműen megadni, különösen nem azokkal a módszerekkel, melyekkel az egyensúlyi állapotok ismeretéből rendelkezünk. Nem lehet e pillanatnyi állapotokat hőfok, nyomás, térfogat (sűrűség) segítségével megadni, mivel ezeket a nagyságokat ezideig csakis sztatikus (egyensúlyi) állapotokkal kapcsolatban ismerjük. A sztatikus (egyensúlyi) állapot-diagrammokon pedig nem áll módunkban a rendszernek a folyamat alatti pillanatnyi állapotait feltüntetni.

Azokat a folyamatokat, melyeket a sztatikus állapotdiagrammokon feltüntetni nem tudunk, nem-sztatikus folyamatoknak nevezzük.

Az előbb jellemzett folyamatok sztatikus állapottól teljesen eltérő módon zajlanak le. Van azonban a folyamatoknak egy csoportja, melyek lezajlása csak végtelen kis mértékben különbözik a sztatikus állapottól. Ezeknél a folyamatoknál a rendszer pillanatnyi állapota csak végtelenül kicsiny módon különbözik az egyensúlyi vagy másként stacionárius állapottól.

Így pl. ha egy gáz előbb említett adiabatikus tágulása nem vákuummal szemben történik, hanem olymódon, hogy a gáz nyomása mindig végtelen kis értékkel magasabb, mint a ráható külső nyomás, úgy egy olyan folyamattal van dolgunk, mely tetszésszerinti közelítéssel egy sztatikus állapottal azonosítható. Ezáltal a folyamatok menete végtelenül lelassúbbodik és ha gondolkísérletben a sűrűlődni figyelmen kívül hagyjuk, végtelen hosszú idő alatt a folyamat teljesen végbe megy. Az ilyen fajtajú folyamat, melyet a fentiek alapján *kvázi-sztatikus folyamatnak* nevezünk, ideális határesetként érdekel bennünket.

A *kvázi-sztatikus* folyamatokat azonosíthatjuk a *reverzibilis* folyamatokkal, tehát olyanokkal, melyek úgy az egyik, mint a másik irányban is végbemehetnek. Az előbbi példa szerinti folyamat teljes mértékben kielégíti a reverzibilis folyamat feltételeit.

Amíg egyrészt a kvázi-sztatikus folyamatok azonosak a reverzibilis folyamatokkal, addig másrészt a nemsztatikus folyamatokat az irreverzibilisekkel kell azonosítanunk. Valóban lehetetlenség elképzelni, miként lehetne termodinamikai értelemben megfordítani a gázoknak a vákuummal szemben igen hevesen végbemenő kitágulását.

§ 1.10. Termodinamikai állapotváltozók

Termodinamikai állapotváltozóknak, vagy egyszerűen állapotváltozóknak nevezünk minden nagyságot, mely egy termodinamikai rendszer valamely makroszkópikus tulajdonságának felel meg. Ilyenek pl. a térfogat (V), a nyomás (p), a hőmérséklet (T), a tömeg (m), a törésmutató és általában minden közvetlenül vagy közvetve mérhető fizikai-kémiai nagyság.

Egy rendszer állapotváltozói között vannak olyanok, amelyeknek értékét szabadon választhatjuk. Ezeket független változóknak nevezzük. A többi állapotváltozót a független állapotváltozók határozzák meg és ezért függő változóknak nevezzük őket.

A függő és független változók közötti matematikai összefüggés a rendszer állapotegyenlete. (§. 1.04.).

§ 1.11. Rendszerek és fázisok kémiai összetétele

Egy rendszer vagy fázis kémiai összetételét a bennelévő függetlenül változó kémiai egyedek mennyisége határozza meg. A kémiai összetevőkegységeként bármilyen súlyegységet alkalmazhatunk, de leggyakrabban a mólsúly használatos.

Az előbbieken a rendszerek és fázisok összetételének jellemzésére függetlenül változó kémiai egyedeket használtunk. Ez minden nehézség nélkül lehetséges, amíg a független kémiai komponensek között kémiai reakciók nem mennek végbe. Eddig szemlélődésünk körébe nem vontuk be a kémiai reakció lehetőségét,

de amint ez megtörténik, a független változó kémiai komponens fogalmát pontosabban kell még meghatároznunk.

Egyszerűség kedvéért tételezzük fel először, hogy egy termodinamikai rendszer egyetlen egy fázisból áll. A fázis teljes tömege legyen m , az egyes komponensek tömegei pedig $m_1, m_2, m_3, \dots, m_k$. Ha a komponensek száma k , akkor

$$m = m_1 + m_2 + m_3 + \dots + m_k \quad 1.11.1$$

vagy másként

$$m = \sum_i m_i \quad (i = 1, 2, \dots, k) \quad 1.11.2$$

Ha a k komponens molekulatömegeit $M_1, M_2, M_3, \dots, M_k$ -val jelöljük, úgy a rendszerben lévő egyes komponensek mólszáma

$$n_i = \frac{m_i}{M_i} \quad (i = 1, 2, \dots, k) \quad 1.11.3$$

A rendszerben lévő összes mólok száma pedig

$$n = \sum_i n_i = \sum_i \frac{m_i}{M_i} \quad (i = 1, 2, \dots, k) \quad 1.11.4$$

Az egyes komponensek móltörtje ilymódon

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad (i = 1, 2, \dots, k) \quad 1.11.5$$

A móltört fogalmának értelmében

$$\sum_i x_i = 1 \quad (i = 1, 2, \dots, k) \quad 1.11.6$$

Tekintsünk most egy olyan rendszert, mely φ számú fázisból áll. Minden fázis tömegét jelöljük $m^{(\alpha)}$ -val, ahol $\alpha = 1, 2, \dots, \varphi$. Az α -fázis komponenseinek száma legyen ismét k . És így α -fázis i -ik komponensének tömegét $m_i^{(\alpha)}$ jelöli. Az i -ik komponens tömege az összes φ -fázisban

$$m_i = \sum_{\alpha} m_i^{(\alpha)} \quad (\alpha = 1, 2, \dots, \varphi) \quad 1.11.7$$

Az α -fázis tömege

$$m^{(\alpha)} = \sum_i m_i^{(\alpha)} \quad (i = 1, 2, \dots, k) \quad 1.11.8$$

A rendszer teljes tömege

$$m = \sum_i \sum_{\alpha} m_i^{(\alpha)} \quad \left(\begin{matrix} \alpha = 1, 2, \dots, \varphi \\ i = 1, 2, \dots, k \end{matrix} \right) \quad 1.11.9$$

Az összegezést tehát az összes komponensekre és az összes fázisokra kell kiterjeszteni, (9) még így is írható (7), ill. (8) alapján :

$$m = \sum_i m_i = \sum_{\alpha} m^{(\alpha)} \quad \left(\begin{matrix} i = 1, 2, \dots, k \\ \alpha = 1, 2, \dots, \varphi \end{matrix} \right) \quad 1.11.10$$

Az α -fázisban lévő i -ik komponens mólszáma

$$n_i^{(\alpha)} = \frac{m_i^{(\alpha)}}{M_i^{(\alpha)}} \quad 1.11.11$$

ahol $M_i^{(\alpha)}$ az i -ik komponens molekulásúlya az α -fázisban.

Konvenció alapján azonban az egyes komponenseknek ugyanazt a molekulásúlyt tulajdonítjuk az összes fázisokban :

$$M_i^{(1)} = M_i^{(2)} = M_i^{(3)} = \dots = M_i \quad 1.11.12$$

Az i -ik komponensnek az egész rendszerben jelenlévő összes móljainak száma

$$n_i = \sum_{\alpha} n_i^{(\alpha)} \quad (\alpha = 1, 2, \dots, \varphi) \quad 1.11.13$$

Az egy fázisban (α) lévő komponensek összes mólszáma

$$n^{(\alpha)} = \sum_i n_i^{(\alpha)} \quad (i = 1, 2, \dots, k) \quad 1.11.14$$

Az egész rendszerben lévő összes mólok száma

$$n = \sum_i n_i = \sum_{\alpha} n^{(\alpha)} = \sum_{\alpha} \sum_i n_i^{(\alpha)} \quad \left(\begin{matrix} \alpha = 1, 2, \dots, \varphi \\ i = 1, 2, \dots, k \end{matrix} \right) \quad 1.11.15$$

Az α -fázisban lévő i -ik komponens móltörtje

$$x_i^{(\alpha)} = \frac{n_i^{(\alpha)}}{n^{(\alpha)}} = \frac{n_i^{(\alpha)}}{\sum_i n_i^{(\alpha)}} \quad 1.11.16$$

és végül

$$\sum_i x_i^{(\alpha)} = 1 \quad 1.11.17$$

Egy három fázisból álló rendszer komponensei H_2O és NaCl . A szilárd fázis NaCl -ből, a folyékony fázis H_2O és NaCl -ből, végül a gőzfázis H_2O -ból áll. A szilárd fázisban 28,3 g NaCl , a folyékony fázisban 34,45 g NaCl és 95,55 g H_2O , a gőzfázisban 13,5 g vízgőz van. A fent közölt összefüggések alapján

$$m_1^{(1)} = 28,3; \quad m_1^{(2)} = 34,45; \quad m_2^{(2)} = 95,55; \quad m_2^{(3)} = 13,5$$

$$m = 171,8 \text{ g.}$$

A fázisok tömege

$$m^{(1)} = 28,3 \text{ g}$$

$$m^{(2)} = 130,0 \text{ g}$$

$$m^{(3)} = 13,5 \text{ g}$$

Az egyes komponensek összes mennyisége a rendszerben

$$m_1 = 62,75 \text{ g NaCl}$$

$$m_2 = 109,05 \text{ g H}_2\text{O}$$

Mólszámok és móltörtök :

$$n_1^{(1)} = \frac{28,3}{58,5} = 0,484 \quad x_1^{(1)} = 1$$

$$n_1^{(2)} = \frac{34,45}{58,5} = 0,589 \quad x_1^{(2)} = 0,0998$$

$$n_2^{(2)} = \frac{95,55}{18} = 5,308 \quad x_2^{(2)} = 0,9002$$

$$n_2^{(3)} = \frac{13,5}{18} = 0,75 \quad x_2^{(3)} = 1$$

A rendszerben lévő összes mólok száma

$$n = 7,113.$$

§ 1. 12. Extenzív és intenzív tulajdonságok

A termodinamikai rendszerek oly változóit, mint a tömeget, térfogatot, mólszámot stb. *extenzív változóknak* (tulajdonságoknak) vagy *kapacitástényezőknek* nevezzük. Egy egész rendszer extenzív változóit a rendszer részei extenzív változóinak összegezése útján kapjuk. Az eddig általunk megismert és fent felsorolt változókon kívül fontos extenzív változóként még a belső energiát (U) kell itt felemlítenünk. Ha a rendszer φ fázisból áll, úgy

$$U = \sum_{\alpha} U^{(\alpha)}$$

$$M = \sum_{\alpha} m^{(\alpha)}$$

1.12.1

$$V = \sum_{\alpha} V^{(\alpha)} \quad 1.12.1$$

$$n = \sum_{\alpha} n^{(\alpha)} \quad (\alpha = 1, 2, \dots, \varphi)$$

Ezzel ellentétben az olyan változókat, mint pl. nyomás, hőmérséklet, móltört, *intenzív változóknak* (tulajdonságoknak), vagy *intenzitástényezőknek* nevezzük.

Az intenzív változók egyensúlyban lévő rendszerek minden részében ugyanolyan értékűek. Egy termikus egyensúlyban lévő rendszer hőfoka annak minden részében azonos, egy hidrodinamikai egyensúlyban lévő rendszer minden részében egyforma nyomás uralkodik stb.

Legyen egy homogén fázisból álló rendszer valamely extenzív változója pl. térfogata állandó nyomás és hőmérséklet mellett

$$V = V(p, T; n_1, n_2, n_3, \dots, n_k) \quad 1.12.2$$

a mólszámok függvénye. Ha már most az eredeti $n_1, n_2, n_3, \dots, n_k$ mólszámú rendszert egy ugyanolyan mólszámú másik rendszerrel hozunk kapcsolatba, úgy az egész rendszer

$$2n_1, 2n_2, 2n_3, \dots, 2n_k$$

mólszámú komponensekből fog állni. A rendszer térfogata pedig $2V$ lesz. Ha ezt ν -ször megismétljük, a komponensek száma

$$\nu n_1, \nu n_2, \nu n_3, \dots, \nu n_k$$

a rendszer térfogata pedig νV lesz. Ennek folytán (2) egyenlet így is írható

$$\nu V = V(p, T; \nu n_1, \nu n_2, \nu n_3, \dots, \nu n_k) \quad 1.12.3$$

(3) bármely p és T , $n_1, \dots, n_k$ és ν értékek mellett identikusan kielégül. (3) egyenlet a lineáris homogén egész függvények jellegzetes sajátosságát fejezi ki. Ha ugyanis egy ilyen függvény minden változóját ν -vel szorozzuk, akkor magát a függvényt is ν -vel szoroztuk. Az extenzív változók tehát lineáris homogén egész függvényei a mólszámoknak és így Euler⁴ tétele értelmében, ha p és T állandó

$$V = n_1 \frac{\partial V}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial V}{\partial n_2} + n_3 \frac{\partial V}{\partial n_3} + \dots = \sum_i n_i \frac{\partial V}{\partial n_i} \quad 1.12.4$$

Mármost

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \equiv \bar{v}_i \quad 1.12.5$$

az i -ik komponens parciális móltérfogata állandó p és T , valamint a többi komponens állandó mólszáma mellett. A rendszer térfogata ilyen módon

$$V = \sum_i n_i \bar{v}_i \quad 1.12.6$$

Ha egy fázis moláris térfogatát

$$\bar{v} = \frac{V}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} = \frac{V}{\sum_i n_i} = \frac{V}{n}$$

vagy másként

$$V = n \bar{v} \quad 1.12.7$$

az i -ik komponens móltörtjét pedig

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{n_i}{n} \quad 1.12.8$$

jelenti, úgy (6) egyenlet így is írható :

$$\bar{v} = \sum_i x_i \bar{v}_i \quad 1.12.9$$

ahol

$$\sum_i x_i = 1$$

Differenciáljuk a (4) kifejezést valamely j -ik komponensre vonatkozólag

$$\frac{\partial V}{\partial n_j} = \sum_i \frac{\partial^2 V}{\partial n_i \partial n_j} n_i + \sum_i \frac{\partial V}{\partial n_i} \cdot \frac{\partial n_i}{\partial n_j} = \sum_i \frac{\partial^2 V}{\partial n_i \partial n_j} n_i + \frac{\partial V}{\partial n_j} \quad 1.12.10$$

figyelembe véve, hogy

$$\sum_i \frac{\partial V}{\partial n_i} \cdot \frac{\partial n_i}{\partial n_j} = \frac{\partial V}{\partial n_j}$$

mivel az összegből csak az a tag marad meg, melyre nézve $i = j$ és így $\frac{\partial n_i}{\partial n_j} = 1$,

míg az összes többi tag, melyre nézve $i \neq j$ miatt $\frac{\partial n_i}{\partial n_j} = 0$, eltűnik. Követlenül adódik ezért

$$\sum_i \frac{\partial^2 V}{\partial n_i \partial n_j} n_i = 0 \quad 1.12.10'$$

vagy pedig (5) figyelembevételével

$$\sum_i \frac{\partial \bar{v}_i}{\partial n_j} n_i = 0 \quad 1.12.11$$

vagy

$$\sum_i \frac{\partial \bar{v}_j}{\partial n_i} n_i = 0 \quad 1.12.12$$

Egy rendszer vagy fázis térfogata általában p , T és n_i függvénye is. Ezért teljes differenciálja

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p, n_i} dT + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T, p} dn_i \quad 1.12.13$$

(5) egyenletet figyelembevéve

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p, n_i} dT + \sum_i \bar{v}_i dn_i \quad 1.12.14$$

(6) egyenletből viszont

$$dV = \sum_i n_i d\bar{v}_i + \sum_i \bar{v}_i dn_i \quad 1.12.15$$

adódik. (15)-t (14)-el összehasonlítva találjuk

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p, n_i} dT = \sum_i n_i d\bar{v}_i \quad 1.12.16$$

Ha a változások állandó nyomás és hőmérséklet mellett mennek végbe, úgy

$$\sum_i n_i d\bar{v}_i = 0 \quad 1.12.17$$

Figyelembevéve végül, hogy a móltörtek úgy aránylanak egymáshoz, mint a mólszámok:

$$x_1 : x_2 : x_3 : \dots = n_1 : n_2 : n_3 : \dots \quad 1.12.18$$

(17) egyenletből következik a következő kapcsolat is:

$$\sum_i x_i d\bar{v}_i = 0 \quad (T \text{ és } p \text{ állandó}) \quad 1.12.19$$

Az (5) által bevezetett $\bar{v}_i$ parciális moláris térfogat nem extenzív, hanem intenzív változó, mivel a parciális moláris térfogat a homogén fázisok minden részében egyazon értékű. Ha mármost Z általánosságban valamely extenzív tulajdonságot jelent, úgy (5) összefüggés analógiájára

$$\bar{z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} \quad 1.12.20$$

intenzív változók határozhatók meg. Ilyen pl. a parciális moláris belső energia

$$\bar{u}_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} \quad 1.12.21$$

A § 1.12.-ben bevezetett összefüggések az összes extenzív és (20) által belőlük leszarmaztatott intenzív variábilisokra érvényesek. Így

$$6\text{-nak megfelelően } Z = \sum_i n_i \bar{z}_i \quad 1.12.22$$

$$(9\text{-nek}) \quad \gg \quad \bar{z} = \sum_i x_i \bar{z}_i \quad 1.12.23$$

$$(11\text{-nek}) \quad \gg \quad \sum_i \frac{\partial \bar{z}_i}{\partial n_j} n_i = 0 \quad 1.12.24$$

$$(12\text{-nek}) \quad \gg \quad \sum_i \frac{\partial \bar{z}_j}{\partial n_i} n_i = 0 \quad 1.12.25$$

$$(17\text{-nek}) \quad \gg \quad \sum_i n_i \bar{d} z_i = 0 \quad 1.12.26$$

$$(19\text{-nek}) \quad \gg \quad \sum_i x_i \bar{d} z_i = 0 \quad 1.12.27$$

Az előbbi relációk egy homogén fázisból álló rendszerekre vonatkoztak. Ha a rendszer φ számú fázisból áll, úgy a következő módon alakulnak:

$$\sum_{\alpha} V^{(\alpha)} = \sum_{\alpha} V^{(\alpha)}(p^{(\alpha)}, T^{(\alpha)}; n_1^{(\alpha)}, \dots, n_k^{(\alpha)}) \quad (\alpha = 1, 2, \dots, \varphi) \quad 1.12.28$$

$$\sum_{\alpha} \nu^{(\alpha)} V^{(\alpha)} = \sum_{\alpha} V^{(\alpha)}(p^{(\alpha)}, T^{(\alpha)}; \nu^{(\alpha)} n_1^{(\alpha)}, \dots, \nu^{(\alpha)} n_k^{(\alpha)}) \quad 1.12.29$$

Az i -ik komponens parciális moláris térfogata az α -fázisban (5)-nek megfelelően

$$\bar{v}_i^{(\alpha)} = \left(\frac{\partial V^{(\alpha)}}{\partial n_i^{(\alpha)}} \right)_{p^{(\alpha)}, T^{(\alpha)}} \quad 1.12.30$$

Ennek megfelelően (6)-ból következik

$$V = \sum_{\alpha} V^{(\alpha)} = \sum_{\alpha} \sum_i n_i^{(\alpha)} \bar{v}_i^{(\alpha)} \quad 1.12.31$$

Egy fázis moláris térfogata

$$\bar{v}^{(\alpha)} = \sum_i x_i^{(\alpha)} \bar{v}_i^{(\alpha)} \quad 1.12.32$$

ahol

$$\sum_i x_i^{(\alpha)} = 1 \quad 1.12.33$$

Értelemszerűen az összes kapcsolatok tetszőszerinti $Z^{(\alpha)}$ extenzív-variábilisre és a belőle leszámaztatott

$$\bar{z}_i^{(\alpha)} \equiv \left(\frac{\partial Z^{(\alpha)}}{\partial n_i^{(\alpha)}} \right)_{p^{(\alpha)} T^{(\alpha)}} \quad 1.12.34$$

parciális moláris intenzív variábilisra is átvihetők, amikor is

$$Z = \sum_{\alpha} Z^{(\alpha)} = \sum_{\alpha} Z^{(\alpha)} (p^{(\alpha)}, T^{(\alpha)}; n_1^{(\alpha)}, \dots, n_k^{(\alpha)}) \quad 1.12.35$$

és

$$Z = \sum_{\alpha} Z^{(\alpha)} = \sum_{\alpha} \sum_i n_i^{(\alpha)} \bar{z}_i^{(\alpha)} \quad 1.12.36$$

§ 1.13. A fázisokon vagy a fázisok által végzett munka

A fázisok nyomásának fogalma a hidrosztatikából ismert. Elemi fizikai összefüggések alapján egy fázis által végzett munka

$$-dW = pdV \quad 1.13.1$$

ha a fázisban p nyomás uralkodik és térfogata dV -vel növekszik.

§ 1.14. Entrópia, abszolút hőmérséklet és a termodinamika II. főtétele

§ 1.07.-ben láttuk, hogy a termodinamikai rendszerek által felvett (leadott) hő (Q) és a rendszerek által végzett vagy a rajtuk végzett munka (W) nem állapotvariábilisok (állapotfüggvények) és mint ilyenek változásuk függ az úttól, melyen a rendszeren végbemenő folyamat halad. Ennek folytán sem dW , sem dQ nem teljes differenciálok.

(1.13.1.) a munka és az állapotvariábilis jellegű térfogat között létesít kapcsolatot. dV teljes differenciál és ennek folytán

$$dV = - \frac{dW}{p} \quad 1.14.1$$

kifejezésben $-1/p$ integrációs tényezőként fogható fel. dW -nek van tehát egy

$$\lambda_w = -1/p \quad 1.14.2$$

integrációs faktora, mely $-dW$ -t dV teljes differenciáljává alakítja át. A munka és hő ekvivalenciája alapján fel lehet és fel kell tételeznünk, hogy dQ -nak szintén kell, hogy legyen egy integrációs tényezője. Jelöljük ezt az integrációs faktort, mellyel dQ szorozva egy dS -sel jelölt teljes differenciált szolgáltat a következő módon :

$$\lambda_Q = 1/\vartheta \quad 1.14.3$$

és így

$$\frac{dQ}{\vartheta} = dS \quad 1.14.4$$

Úgy $1/\vartheta$ integrációs tényező, mint S függvény egyelőre ismeretlen.

(1) egyenletben W mechanikai munka p intenzív és V extenzív mechanikai állapotvariábilisokkal kapcsolatos. Ezenfelül a munka meghatározására p és V mint teljesen egyenrangú állapotváltozók szerepelnek.

Analógia alapján kézenfekvő, hogy (4) egyenletben ϑ termikus nagyság intenzív állapotváltozót jelent, továbbá, hogy S extenzív állapotváltozó jellegű. Itt egyelőre meg kell elégednünk azzal, hogy ϑ -t hőmérsékletnek, ill. a hőmérséklet valamely függvényének nevezzük, S pedig egy új állapotváltozó, melyet a továbbiakban *entrópiának* nevezünk. A későbbiekben pontosan igazolni fogjuk, hogy ϑ ténylegesen hőmérsékletnek felel meg és, hogy $1/\vartheta$ semmi más, mint dQ integrációs faktora, mely dS teljes differenciált szolgáltatja.

Fentiekből következik, hogy itt és a következőkben a *hőmérsékletet* és az *entrópiát* két alapvető és teljesen egyenrangú nagyságnak tartjuk, éppúgy, mint ahogy a nyomást és a térfogatot annak tartjuk. Éppen ezért e két fogalom magyarázatára nem kell egyszerűbb fogalmakat felhasználnunk. Épp oly egyszerűeknek tartjuk őket, mint az említett nyomást és térfogatot. Azonban az 1.14.4 egyenlet által egyidejűleg és egyenrangúan bevezetett hőmérséklet és entrópia tulajdonságait még meg kell határoznunk.

Az entrópiának és hőmérsékletnek ily módon való együttes értelmezése bizonyos nehézségekbe ütközik, mivel általában egyrészt megszoktuk az entrópiának derivált függvényként és fogalomként való kezelését, egyszerűen azért, mert a hőmérsékletet közvetlenül mérhetőnek gondoljuk, az entrópiát pedig nem. Ennek megfelelően a hőmérsékletet a hőállapot mértékeként, az entrópiát pedig a hőcserélődés irányát megszabó fogalomként értelmeztük. Az entrópia e felfogás szerint bonyolult, a hőmérséklet pedig egyszerű fogalom. A valóságban a hőmérséklet semmivel sem egyszerűbb fogalom mint az entrópia. Guggenheim⁵ a hőmérséklet fogalmának bonyolult voltát a következő szavakkal foglalta össze :

»Megvizsgálva azt a kérdést, hogy tulajdonképpen hogyan is mérjük a hőmérsékletet, kétféle felelet között választhatunk, melyek közül egyik sem kielégítő :

1. Mérhetjük bármilyen módon, valamilyen fajtájú hőmérővel. Ezúton azonban ügyetlen, nem természetes hőmérsékletskálához jutunk.

2. Mérhetjük a hőmérőknek egy rendkívüli fajtájával, mely egy *tökéletes gáznak* nevezett különleges anyag használatát tételezi fel. Ily módon egy abszolút

skálához jutunk. De ha azt kérdezzük, hogy mi is az a *tökéletes gáz* és hogy milyen kritériumok alapján ismerhetjük fel, azt az egyetlen lehetséges választ kaphatjuk anélkül, hogy a termodinamika területét elhagynánk, hogy a tökéletes gáz egy bizonyos tulajdonsággal rendelkező anyag, mely tulajdonságai közül legfontosabb az, hogy hőmérőnek használva egy alkalmas és természetes hőfokskálát ad.

Nyilvánvaló, hogy ez csak igen származékos alapja egy exakt matematikai tudománynak. Ez a szemellátható circulus vitiosus annak a tudattalan kísérletnek a következménye, mellyel a szerkezetet a helyes építőkövek megválasztása nélkül akartuk felépíteni. Az entrópia szokásos bevezetése nem kielégítő, mert függővé tettük az abszolút hőmérséklettől, melynek definíciója — függetlenül attól a követelménytől, hogy egyes anyagok tökéletesebb hőmérőt szolgáltatnak, mint mások — oly fogalmat tétel fel, mint a *Carnot-ciklust*, mely végeredményben éppen olyan komplex, mint magának az entrópiának a fogalma.

Megfontoltan határoztuk el, hogy az abszolút hőmérsékletet és az entrópiát éppenúgy két alapvető mennyiségnek tekintsük, mint a nyomást és a térfogatot»...

(1) és (4) egyenletek összevetéséből teljesen világos, hogy az általunk fentebb entrópiának nevezett S függvény egy extenzív állapotváltozó fogalmát fedi. Ennek következtében egy rendszer entrópiája a rendszer részei (fázisai) entrópiájának összegéből adódik ki; az entrópia tehát hasonló a tömeghez, a térfogathoz és a belső energiához. Ha tehát egy rendszert valamilyen A állapotból tetszésszerűen úton-módon valamilyen B állapotba viszünk át, az entrópia változása független az úttól, melyen át A -ból B -be jutott és kizárólag A és B állapotokban elfoglalt értékeitől függ, tehát

$$\Delta S = S_B - S_A \quad 1.14.5$$

Ha a rendszert egy teljes körfolyamatnak vetjük alá, tehát A állapotból kiindulva újra az A állapotba hozzuk a rendszert, úgy az entrópia összes változása zérus

$$\Delta S = S_A - S_A = 0 \quad 1.14.6$$

Infinitezimális változásokból összetevődő folyamatoknál (4) miatt

$$S_B - S_A = \int_A^B dS = \int_A^B \frac{dQ}{\vartheta} \quad 1.14.7$$

és zárt körfolyamat esetén

$$S_A - S_A = \int_A^A \frac{dQ}{\vartheta} = 0 \quad 1.14.8$$

vagy másként

$$\oint \frac{dQ}{\vartheta} = 0 \quad 1.14.9$$

és így dS ténylegesen kielégíti a teljes differenciál feltételeit.

Fentiekkel az entrópia tulajdonságait teljesen meghatároztuk.

Egy rendszer entrópiája két úton változhat és pedig a környezettel való kölcsönhatás és a rendszer belsejében végbemenő változások útján. Ezt így írhatjuk fel:

$$dS = dS_k + dS_b \quad 1.14.10$$

ahol dS jelenti az egész rendszer entrópiájának változását, dS_k a környezettel való kölcsönhatásból származó entrópiaváltozást, dS_b pedig a belső folyamatból eredő entrópiaváltozást.

A környezettel való kölcsönhatásból eredő entrópiaváltozás a kölcsönhatásnál fellépő hőcserélődéssel (4) értelmében.

$$dS_k = \frac{dQ}{\vartheta} \quad 1.14.11$$

kapcsolatban áll, ahol ϑ egy pozitív nagyság, melyet definícióként fentebb a rendszer hőfokának függvényeként értelmeztünk. Ezért ϑ -t egy különleges hőfoknak is tekinthetjük, melyet abszolút hőfoknak nevezünk és T -vel jelölünk vagyis

$$dS_k = \frac{dQ}{T} \quad 1.14.12$$

A belső folyamatokból eredő entrópiaváltozás természetes folyamatoknál mindig pozitív és minden reverzibilis változásnál zérus, de sohasem lehet negatív vagyis

$$dS_b > 0 \text{ természetes folyamatoknál} \quad 1.14.13$$

$$dS_b = 0 \text{ reverzibilis folyamatoknál} \quad 1.14.14$$

(11) és (14) összevetéséből következik, hogy a rendszer teljes entrópiaváltozása reverzibilis folyamatok esetén

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad 1.14.15$$

(15) a termodinamika második főtételét foglalja magában.

§ 1.15. A nem-kompenzált hő

Reverzibilis folyamatok esetén a II. főtételt 1.14.15 egyenlet fejezi ki, mely így is írható:

$$TdS - dQ = 0 \quad 1.15.1$$

Irreverzibilis (természetes) folyamatoknál azonban 1.14.13 miatt

$$dS > \frac{dQ}{T} \quad 1.15.2$$

vagy másként

$$TdS - dQ > 0 \quad 1.15.3$$

(3) által kifejezett differenciát *Clausius* szerint *nem-kompenzált hőmennyiségnek* nevezzük és dQ' -vel jelöljük. Ily módon

$$TdS - dQ \equiv dQ' > 0 \quad 1.15.4$$

Ez az egyenlet adja a nem kompenzált hőmennyiség fogalmát, mely eszerint semmi más, mint az adott folyamat által bekövetkezett entrópiaváltozásnak a hőmérséklettel képezett szorzata és a rendszer által felvett hőmennyiség különbsége. Ha $dQ' = 0$, a reverzibilis folyamatokhoz jutunk vissza. Mivel az irreverzibilis folyamatoknál $dQ' > 0$, a nem kompenzált hő mértéke egy folyamat irreverzibilitásának. Értelemszerűen nem természetes folyamatoknál $dQ' < 0$.

A »nem-kompenzált hő« kifejezés történelmi jelentőségű, de valójában nem fejezi ki dQ' lényegét. Amíg a dQ hőmennyiség oly energiamennyiséget jelent, mely a rendszert határoló falakon áthalad, tehát a külvilággal való energiacserét jelenti, addig a dQ' »nem-kompenzált hő« a rendszer belsejében végbemenő irreverzibilis folyamatokkal kapcsolatos. Ha (4) egyenletet

$$dS = \frac{dQ}{T} + \frac{dQ'}{T} \quad 1.15.4'$$

alakban írjuk és összehasonlítjuk 1.14.10 és 1.14.12 kifejezésekkel, úgy azt találjuk fentieknek megfelelően, hogy

$$dS_b = \frac{dQ'}{T} \quad 1.15.4''$$

Ha a rendszer adiabatikusan teljesen szigetelt, vagyis $dQ = 0$, úgy ezek szerint a rendszer teljes entrópia változása kizárólag a rendszer belsejében végbemenő irreverzibilis folyamatból származó entrópiaváltozásból ered

$$dS = dS_b = \frac{dQ'}{T} > 0 \quad 1.15.4'''$$

Ennek értelmében adiabatikusan szigetelt rendszerek entrópiája az idő folyamán csak nőhet. Adiabatikusan nemszigetelt rendszereknél $dQ \neq 0$ és így az entrópia nőhet vagy csökkenhet. Az entrópia változásnak feltétlenül pozitív része ($dS_b > 0$) nem egyedül a teljes entrópia növekedését jelenti, hanem *entrópia keletkezését a rendszeren belül*. Ha a rendszerben irreverzibilis folyamatok nem

mennek végbe $dQ' = 0$ és így $dS_b = 0$, amint azonban irreverzibilis folyamat kezdődik $dQ' > 0$ és entrópiaképződés indul meg. Az entrópia keletkezésének felismerése tette lehetővé fizikai kémiai rendszereken végbemenő folyamatok tanulmányozása útján az irreverzibilis folyamatok termodinamikájának felépítését.

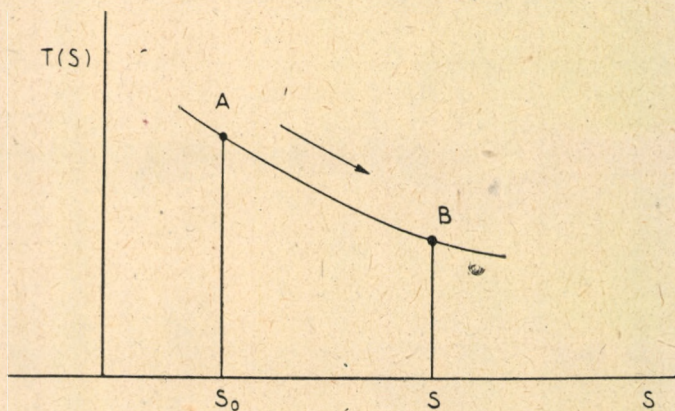
Ha az S entrópiát független változónak választjuk, úgy valamilyen folyamatnál:

$$T \equiv T(S) \quad 1.15.5$$

A rendszer által felvett hő, reverzibilis folyamatokat feltételezve

$$Q = \int_{S_0}^S T(S) dS \quad 1.15.6$$

ha a rendszer entrópiája S_0 -tól S -ig változik, miközben A állapotból B állapotba megy át. Q hőmennyiséget az 1. ábrán S_0ABS terület fejezi ki.



1. ábra

Az I. főtételbe (1.05.4) dQ értékét (1)-ből behelyettesítve és integrálva, a belső energia változását

$$\Delta U = U - U_0 = W + \int_{S_0}^S T(S) dS \quad 1.15.7$$

kapjuk

Adiabatikus változás esetén pedig, amikor $Q = 0$

$$\Delta U = U - U_0 = W \quad 1.15.8$$

egyetértésben 1.05.3a-val.

Ha a rendszer változása irreverzibilisen folyik le és ismét az entrópiát választjuk független változónak, tehát

$$T \equiv T(S)$$

(4) alapján

$$Q + Q' = \int_{S_0}^S T(S) dS \quad 1.15.9$$

ahol

$$Q' = \int_{S_0}^S dQ' \quad 1.15.10$$

Látható, hogy irreverzibilis folyamat esetén az S_0 ABS (1. ábra) a hőmennyiség és a nem kompenzált hőmennyiség összegét ábrázolja.

Adiabatikus folyamatoknál $Q = 0$ és így

$$Q' = \int_{S_0}^S T(S) dS \quad 1.15.11$$

Az I. főtételből (1.05.4) dQ értékét behelyettesítve és az egyenletet integrálva, a belső energia változása a következőképpen adódik:

$$\Delta U = U - U_0 = W + \int_{S_0}^S T(S) dS - Q' \quad 1.15.12$$

Adiabatikus folyamat esetén (11) miatt a belső energia változása újra

$$\Delta U = U - U_0 = W \quad (1.15.8)$$

lesz.

§ 1.16. A hőmérséklet mint integrációs faktor. A II. főtétel axiomatikája*

§ 1.14-ben analógia alapján és logikus úton kimutattuk, hogy egy rendszer által felvett hőmennyiségnek (dQ) van egy integrációs faktora, mely dQ -t dS teljes differenciállá alakítja, továbbá, hogy az integrációs faktor a hőmérséklettel kapcsolatos. Definícióként az $1/\vartheta$ integrációs faktort azonosítjuk a reciprok abszolút hőmérséklettel, azaz $1/T$ -vel. Az entrópia és az abszolút hőmérséklet bevezetésének ez a módja logikai szempontból ugyan kényszerítő, de exakt matematikai szempontból nem kielégítő és elsősorban csak annak megértését segíti elő, hogy termodinamikai szempontból miért vált szükségessé az entrópia és ezzel együtt az abszolút hőmérséklet fogalmának bevezetése.

* Ez a § az első olvasásnál kihagyható.

A tradicionális klasszikus termodinamika bonyolult és idealizált gondolkísérletekkel operál és ha a hőfok fogalmának bevezetéséhez az ideális gáz fogalmát vagy pedig a II. főtétele bizonyításához a *Carnot-ciklust* használja, úgy könnyen arra a gondolatra juthatunk, hogy a *Carnot* és *Clausius* által használt feltételezések lényegesen messzebb mennek, mint ahogy szigorúan véve szükséges. Ténylegesen a kapott matematikai végképletekben a sok különleges feltételezésből alig marad valami. Továbbmenően arra kell gondolni, hogy az entrópia principiumból levont következtetések egy része sokkal szűkebbre szorított feltételezésekből vezethető le, semmint az a Carnot-ciklussal kapcsolatban történik.

*C. Carathéodory*⁶ volt az, aki ezen a téren exakt, de absztrakt matematikai úton iparkodott világosságot teremteni. A következőkben *T. Ehrenfest-Affanassjeva*⁷ munkáinak figyelembevételével *M. Born*² gondolatmenetét követjük. *M. Born* bizonyítása, bár *Carathéodory* útját követi, kémikusok és fizikusok számára érthetőbb.

Figyelembevételével 1.13.1 kifejezést, a termodinamika I. főtétele

$$dQ = dU + pdV \quad 1.16.1$$

alakot ölti és lényegében egy *Pfaff*-féle differenciál kifejezésnek felel meg.⁸ Ennek általános formája két variabilisra vonatkozólag (x és y)

$$dQ = X(xy) dx + Y(xy) dy \quad 1.16.2$$

Miként § 1.07-ben kimutattuk, dQ nem teljes differenciál és $\int_A^B dQ$ általában függ a termodinamikai rendszeren végbemenő folyamat azon útjától, melyen A állapotból B állapotba jut, másszóval az integrációs úttól. Ennek folytán

$$\int_A^B dQ = Q_B - Q_A \quad 1.16.3$$

egyenlőség nem áll fenn.

Ha $dQ = d\sigma$ teljes differenciál lenne, ahol σ x és y függvénye, úgy

$$d\sigma = \frac{\partial \sigma}{\partial x} dx + \frac{\partial \sigma}{\partial y} dy \quad 1.16.4$$

(2) és (4) összehasonlításából folyik,

$$X = \frac{\partial \sigma}{\partial x} \text{ és } Y = \frac{\partial \sigma}{\partial y} \quad 1.16.5$$

és így a teljes differenciál fogalmából

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial y} \right) = \frac{\partial Y}{\partial x} \quad 1.16.6$$

következik. Tetszőleges X és Y függvények esetén ez azonban általánosságban nem áll fenn.

Ha $dQ = 0$ (adiabatikus folyamat) a (2)-höz tartozó *Pfaff*-féle differenciálegyenlet így írható:

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{X}{Y} \quad 1.16.7$$

Ez az egyenlet egy x, y síkban levő $\sigma(xy) \equiv \sigma$ egyparaméteres görbesereggel oldható meg, melynek paramétere σ . Minden egyes görbe mentén nemcsak

$$dQ = 0$$

hanem

$$d\sigma = \frac{\partial \sigma}{\partial x} dx + \frac{\partial \sigma}{\partial y} dy = 0 \quad 1.16.8$$

is és ezért

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{\frac{\partial \sigma}{\partial x}}{\frac{\partial \sigma}{\partial y}} \quad 1.16.9$$

(7) és (9) összehasonlításából adódik

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{\frac{\partial \sigma}{\partial x}}{\frac{\partial \sigma}{\partial y}} = -\frac{X}{Y} \quad 1.16.10$$

valamint

$$X = \vartheta \frac{\partial \sigma}{\partial x} \quad \text{és} \quad Y = \vartheta \frac{\partial \sigma}{\partial y} \quad 1.16.11$$

ahol ϑ teljes általánosságban x és y függvénye.

(11) kifejezés (2)-be helyettesítve (4) miatt

$$dQ = \vartheta d\sigma \quad 1.16.12$$

vagy

$$d\sigma = \frac{dQ}{\vartheta} \quad 1.16.12'$$

Mivel $d\sigma$ (4) feltételezés értelmében teljes differenciál, dQ ϑ -val való osztás ($1/\vartheta$ -val való szorzás) útján teljes differenciállá alakul. $1/\vartheta$ tehát dQ integrációs tényezője.

Fentiekből következik, hogy egy kétváltozós *Pfaff*-féle differenciál-kifejezésnek (2) mindig van integrációs faktora, mely (11)-ből adódik

$$\frac{1}{\vartheta} = \frac{1}{X} \frac{\partial \sigma}{\partial x} = \frac{1}{Y} \frac{\partial \sigma}{\partial y} \quad 1.16.13$$

ahol $\sigma(xy) \equiv \sigma$ a $dQ = 0$ integrációs görbesereg paramétere. σ helyett bevezetjük

$$S[\sigma(xy)] \equiv S \quad 1.16.13'$$

függvényt, mely tetszésszerűen megfordíthatóan egyértelmű függvény. Ekkor (12) miatt

$$dS = \frac{dS}{d\sigma} d\sigma = \frac{dS}{d\sigma} \cdot \frac{dQ}{\vartheta} \quad 1.16.14$$

adódik. Bevezetve

$$\frac{1}{\vartheta} \cdot \frac{dS}{d\sigma} = \frac{1}{T} \quad 1.16.15$$

rövidítést (12) így alakul:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad 1.16.16$$

(14)–(16) egyenletek mindössze annyit jelentenek, hogy $1/\vartheta$ integrációs tényező helyett $1/T$ is használható, miáltal $\sigma(xy)$ helyett egy $S(xy)$ integrációs függvény lép fel. Jelenti egyben azt is, hogy (15)-nek megfelelően önkényesen választott $S(\sigma)$ függvények segítségével tetszésszerűen sok integrációs tényezőhöz juthatunk.

Az előbbi absztrakt matematikai levezetés fizikailag következőképpen értelmezhető:

Ábrázoljuk egy homogén rendszer állapotát egy kétváltozós koordináta-síkban. Ha a rendszert adiabatikusan szigeteljük, úgy az állapotot ábrázoló pont közelében egy sereg oly másik pont fekszik, mely nem érhető el tetszőleges állapotváltoztatással, feltéve, hogy az adiabatikus szigetelés változatlanul megmarad. A rendszer csak oly állapotpontokba vihető át, melyekhez vezető állapotgörbékre $dQ = 0$ érvényes; vagyis csak olyan pontok érhetők el, melyek $dQ = 0$ feltételt kielégítő állapotgörbék mentén fekszenek.

Carathéodory interpretációja szerint, ha minden állapotpont elérhető lenne $dQ = 0$ feltétel megsértése nélkül, úgy a *Pfaff*-kifejezésnek nem lenne integrációs tényezője. Ha ellenben vannak olyan pontok, melyek nem érhetők el, a *Pfaff*-kifejezésnek van integrációs tényezője. Mivel a kétváltozós *Pfaff*-kifejezésnek mindig van integrációs faktora, a két állapotváltozós rendszerekre nézve minden állapot tetszőleges közelében vannak oly szomszédos állapotok, melyek az első állapotból adiabatikus úton ($dQ = 0$) nem érhetők el.

Más a helyzet, ha a *Pfaff*-kifejezés háromváltozós:

$$dQ = Xdx + Ydy + Zdz \quad 1.16.17$$

Példa erre, ha két olyan gázzal van dolgunk, melyek diatermikus falakkal

vannak elkülönítve és a falak elmozdíthatók helyükből. Ez esetben a két gázból álló teljes rendszerre nézve a hőmennyiségek, a teljesített munka és a belső energiák addicionálódnak. Ezért kvázi-sztatikus változás esetén

$$dQ + d\bar{Q} = dU + d\bar{U} + p dV + p d\bar{V} \quad 1.16.18$$

érvényes. (A felső vonal a második gázt jelzi.)

Ha a két rendszer egy közös adiabatikus fallal van a környezettől elkülönítve

$$dQ + d\bar{Q} = 0 \text{ (adiabatikus felt.)} \quad 1.16.19$$

és így

$$dU + d\bar{U} + p dV + p d\bar{V} = 0 \text{ (kvázi-sztatikus adiabatikus változás)} \quad 1.16.20$$

Mivel dU teljes differenciál

$$dU = \frac{\partial U}{\partial V} dV + \frac{\partial U}{\partial t} dt \quad 1.16.21$$

(20) úgy is írható, ha t és $\bar{t}$, a két gáz hőfokát jelenti:

$$dQ + d\bar{Q} = 0 = \left(\frac{\partial U}{\partial V} + p\right) dV + \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial \bar{V}} + p\right) d\bar{V} + \left(\frac{\partial U}{\partial t} + \frac{\partial \bar{U}}{\partial \bar{t}}\right) dt \quad 1.16.22$$

dQ (17) egyenletben általánosságban nem teljes differenciál, mert ha az lenne, úgy

$$dQ = d\sigma = \frac{\partial \sigma}{\partial x} dx + \frac{\partial \sigma}{\partial y} dy + \frac{\partial \sigma}{\partial z} dz \quad 1.16.23$$

és (17) egyenlet szerint

$$X = \frac{\partial \sigma}{\partial x}; \quad Y = \frac{\partial \sigma}{\partial y}; \quad Z = \frac{\partial \sigma}{\partial z} \quad 1.16.24$$

valamint

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}; \quad \frac{\partial Y}{\partial z} = \frac{\partial Z}{\partial y}; \quad \frac{\partial X}{\partial z} = \frac{\partial Z}{\partial x} \quad 1.16.25$$

kapcsolatoknak kellene fennállaniuk. Ez azonban tetszőleges X , Y , Z függvények esetén általánosságban nem igaz.

Feltételezve, hogy dQ -nak van integrációs faktora,

$$\frac{dQ}{\delta} = d\sigma = \frac{\partial \sigma}{\partial x} dx + \frac{\partial \sigma}{\partial y} dy + \frac{\partial \sigma}{\partial z} dz \quad 1.16.26$$

kifejezés érvényes és $dQ = 0$ differenciál egyenletnek minden megoldása $d\sigma = 0$ megoldása is lenne, ami azonban nem minden esetben áll fenn és ez könnyen igazolható.

Ha (17)-nek van egy φ integrációs faktora, úgy a következőképpen is felírható:

$$d\sigma = \varphi dQ = \varphi X dx + \varphi Y dy + \varphi \quad 1.16.27$$

és a parciális differenciálhányadosok sajátságai miatt

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial y}(\varphi X) &= \frac{\partial}{\partial x}(\varphi Y) \\ \frac{\partial}{\partial z}(\varphi X) &= \frac{\partial}{\partial x}(\varphi Z) \\ \frac{\partial}{\partial z}(\varphi Y) &= \frac{\partial}{\partial y}(\varphi Z) \end{aligned} \quad 1.16.28$$

vagy differenciálva

$$\begin{aligned} \varphi \frac{\partial X}{\partial y} + X \frac{\partial \varphi}{\partial y} &= \varphi \frac{\partial Y}{\partial x} + Y \frac{\partial \varphi}{\partial x} \\ \varphi \frac{\partial X}{\partial z} + X \frac{\partial \varphi}{\partial z} &= \varphi \frac{\partial Z}{\partial x} + Z \frac{\partial \varphi}{\partial x} \\ \varphi \frac{\partial Y}{\partial z} + Y \frac{\partial \varphi}{\partial z} &= \varphi \frac{\partial Z}{\partial y} + Z \frac{\partial \varphi}{\partial y} \end{aligned} \quad 1.16.29$$

adódik.

E három utolsó egyenlet sorrendben Z -vel, Y -al, X -el szorozva, majd összeadva az integrálhatóság következő feltételét kapjuk:

$$X \left(\frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial y} \right) + Y \left(\frac{\partial Z}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial z} \right) + Z \left(\frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x} \right) = 0 \quad 1.16.30$$

Ha az integrálhatóság e feltételével megvizsgáljuk pl. a következő Pfaff-féle differenciálegyenletet

$$dQ = y dx + k dz \quad 1.16.31$$

(30) baloldala nem nulla, hanem k -nak adódik. Az integrálhatóság feltétele így nincs kielégítve és (31) Pfaff-differenciál kifejezésnek nincs integrációs tényezője.

Fizikailag az integrációs faktor hiánya a következő gondolat-kísérlettel szemléltethető:

Két ideális gáz egy-egy mólja adiabatikus, de mozgó falakkal van elkülönítve és így a két gáz nyomása egyenlő. Ha U_1 és U_2 a két gáz belső energiája, V a teljes rendszer térfogata és p a rendszer nyomása, az I. főtétele így alakul:

$$dQ = dU_1 + dU_2 + p dV \quad 1.16.32$$

A teljes rendszernek három változója van : U_1 , U_2 , V . A rendszer sajátága az, hogy bármely más állapotot elérhet eredeti állapotából kiindulva és pedig tetszőleges úton anélkül, hogy $dQ = 0$ adiabatikus feltételt megsértene. Nem minden állapot érhető el azonban közvetlenül. Így adiabatikus szigetelés esetén a rendszer változatlan térfogata mellett nem lehet tetszésszerű belső energianövekedést közvetlenül elérni. Viszont elérhető közvetett úton és pedig, ha a rendszert az adiabatikus szigetelés fenntartásával külső munka felhasználásával komprimáljuk, miáltal a rendszer nyomása és belső energiája megnövekszik. A rendszer egyik feléből bizonyos mennyiségű hőt vonunk el, melyet valamilyen úton-módon azonnal közlünk a rendszer másik felével. Így érvényes marad az egész rendszerre nézve a $dQ = 0$ adiabatikus feltétel. Engedjük most az egész rendszert adiabatikusan pl. külső munka végzése nélkül kitágulni, úgyhogy a rendszer eredeti térfogata helyreálljon. Miután $dQ = 0$ és végzett munka ugyancsak nincs, a rendszernek most nagyobb belső energiája van, mint a kezdeti állapotban. Így a leírt úton a folyamat végpontján és kezdetén teljesen egyforma térfogat mellett a rendszer belső energiájának tetszésszerű növekedését lehet elérni. Végeredményben a háromváltozós állapottérben bármely pont elérhető, $dQ = 0$ feltételnek megsértése nélkül. Ez azt jelenti, hogy (32) Pfaff-kifejezésnek nincs integrációs faktora. Erről egyébként meggyőződhetünk úgy is, hogy (30) feltételt alkalmazzuk. Kiadódik

$$\frac{\partial p}{\partial U_1} = \frac{\partial p}{\partial U_2} \quad 1.16.33$$

ami nyilván ellenkezik a feltételezésekkel, mivel általában

$$\frac{\partial p}{\partial U_1} \neq \frac{\partial p}{\partial U_2} \quad 1.16.34$$

és így az integrálhatóság feltétele nincs kielégítve. U_1 és U_2 ugyanis feltételezés szerint két különböző gáz belső energiáit jelentik és így ténylegesen csak egyetlen egy esetben lehetnek egyenlők, de általában nem. Ez az egy eset akkor áll fenn, ha két egymással azonos állapotban levő és kémiaiilag is azonos gázt választunk.

Látható fentiekből, hogy a három vagy több változót tartalmazó Pfaff-féle kifejezéseknek csak kivételesen lehet integrációs tényezője. A termodinamika differenciálegyenletei e kivételek közé tartoznak.

A fenti példán könnyen megállapítható, hogy mi az oka annak, hogy az eredeti állapot környezetében minden pont $dQ = 0$ feltétel megsértése nélkül elérhető, vagyis, hogy a megfelelő Pfaff-kifejezésnek nincs integrációs faktora. Ennek oka abban keresendő, hogy a két gáz adiabatikusan szigetelődik el egymástól. Ez lehetővé teszi kétféle belső energia (kétféle hőmérséklet és kétféle fajhő) fellépését. Ha az adiabatikus falat diatermikus fallal cseréljük fel és a két gáz között termikus egyensúly jön létre, úgy a két gáz hőmérséklete azonos és $U_1 = U_2$ lesz. Az integrálhatóság feltétele ki van elégítve és a Pfaff-kifejezésnek van integrációs faktora. Ugyanakkor látható, hogy az előbbi gondolat-

kísérlet, melynek segítségével minden állapot elérhető volt $dQ = 0$ feltétel megsértése nélkül, többé nem lehetséges, mivel nem lehet a rendszer egyik részéből hőt elvonni és azt a másik részével közölni, anélkül, hogy a termikus egyensúly ne állna újra helyre.

Meg kellett jegyezni, hogy fenti gondolat-kísérlet nem valósítható meg, mivel az adiabatikus falak miatt egyik gáztól sem vonhatunk el hőt és egyiknek sem adhatunk át. Ez megerősíti azt a fenti állítást, mely szerint a termodinamika differenciál egyenletei kivétele nélkül rendelkeznek integrációs tényezővel.

Carathéodory tétele fentiek alapján végső formában matematikailag így fogalmazható meg:

Ha egy

$$dQ = Xdx + Ydy + Zdz$$

Pfaff-jéle differenciálkifejezés oly tulajdonságú, hogy minden P_0 térpont tetszőleges közelében oly P pontok fekszenek, melyek P_0 -ból kiindulva nem érhetők el oly utakon, melyek mellett $dQ = 0$, úgy dQ -nak van integrációs faktora. Ennek következményeként

$$dQ = \vartheta d\sigma \quad \text{vagy} \quad \frac{dQ}{\vartheta} = d\sigma \quad 1.16.35$$

ahol

$$\vartheta = \frac{X}{\partial\sigma/\partial x} = \frac{Y}{\partial\sigma/\partial y} = \frac{Z}{\partial\sigma/\partial z} \quad 1.16.36$$

[lásd (11)].

(11), (13), (13'), (14), (15) és (16)-tal egyetértésben $1/\vartheta$ integrációs faktor mellett tetszésszerűen sok egyéb integrációs faktor lehetséges és így $1/\vartheta$ helyett $1/T$ is használható, miáltal $\sigma(xyz)$ helyett egy $S(xyz)$ integrációs függvény lép fel; tehát

$$dQ = TdS \quad 1.16.37$$

Fizikai fogalmazásban *Carathéodory* tétele az előzők alapján teljesen exakt fogalmazásban a következőképp hangzik:

Anyagi rendszerek bármely állapotának tetszőleges közelségében vannak szomszédos állapotok, melyek az első állapotból kiindulva adiabatikus úton nem érhetők el.

Az eddigi eredmények birtokában már most egyszerűen kimutathatjuk, hogy ϑ egyedül T hőmérséklettől függ és $1/T$ az előzők értelmében ugyancsak integrációs faktora dQ -nak.⁹ Ezzel bizonyítást nyer egyben, hogy az entrópiának nevezett S állapotfüggvény vagy állapotváltozó ténylegesen létezik.

Tekintsünk két diatermikus érintkező és mozdulatlan falakkal elkülönített rendszert. Állapotváltozói gyanánt válasszuk a két rendszer térfogatait: V_1 és V_2 -t és a hőmérsékletet. *Carathéodory* elve szerint az ilyen állapotnak megfelelő háromváltozós differenciálkifejezésnek van integrációs faktora. Ezért a két rendszerre együttesen érvényes

$$dQ = \vartheta d\sigma \quad 1.16.38$$

dQ két részre bontható a teljes rendszer két részének megfelelően :

$$dQ_1 = \vartheta_1 d\sigma_1 \text{ és } dQ_2 = \vartheta_2 d\sigma_2 \quad 1.16.39$$

A teljes rendszerre nézve

$$dQ = dQ_1 + dQ_2 = \vartheta d\sigma = \vartheta_1 d\sigma_1 + \vartheta_2 d\sigma_2 \quad 1.16.40$$

Változók gyanánt akár V_1 , V_2 és t , akár σ_1 , σ_2 és t (ahol t az empirikus hőfokot jelenti) választható, miután az utóbbi három változó is meghatározza az állapotot. (40) egyenletből a következő adódik :

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \sigma_1}\right)_{\sigma_2} = \frac{\vartheta_1}{\vartheta} \quad a)$$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \sigma_2}\right)_{\sigma_1} = \frac{\vartheta_2}{\vartheta} \quad b) \quad 1.16.41$$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial t}\right)_{\sigma_1 \sigma_2} = 0 \quad c)$$

(41. c) következtében σ csakis σ_1 -től és σ_2 -től függ és nem kifejezetten t -től

(41. a) és (41. b) miatt ϑ_1/ϑ és ϑ_2/ϑ szintén függetlenek t -től.

Tehát

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\vartheta_1}{\vartheta}\right) = 0 \quad \text{és} \quad \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\vartheta_2}{\vartheta}\right) = 0 \quad 1.16.42$$

Differenciálva adódik

$$\frac{1}{\vartheta} \frac{\partial \vartheta_1}{\partial t} - \frac{\vartheta_1}{\vartheta^2} \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = 0$$

és

$$\frac{1}{\vartheta} \frac{\partial \vartheta_2}{\partial t} - \frac{\vartheta_2}{\vartheta^2} \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = 0 \quad 1.16.43$$

Ebből következik

$$\frac{1}{\vartheta_1} \cdot \frac{\partial \vartheta_1}{\partial t} = \frac{1}{\vartheta} \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \frac{1}{\vartheta_2} \cdot \frac{\partial \vartheta_2}{\partial t} \quad 1.16.44$$

Miután ϑ_1 kizárólag a rendszer első részével és ϑ_2 kizárólag a második részével kapcsolatos, ϑ_1 csak σ_1 és t , ϑ_2 pedig csak σ_2 és t függvénye lehet. Ily módon (44) csak akkor állhat fenn, ha ϑ_1 és ϑ_2 valamint ϑ egyedül és kizárólag t függvénye. Tehát

$$\frac{\partial \ln \vartheta_1}{\partial t} = \frac{\partial \ln \vartheta_2}{\partial t} = \frac{\partial \ln \vartheta}{\partial t} = f(t) \quad 1.16.45$$

ahol f egy és ugyanazon függvény az összes rendszerekre nézve, mivel — amint látjuk — a rendszer két részére és magára a teljes rendszerre nézve is érvényes. (45) integrációja útján

$$\ln \vartheta = \int f(t) dt + \ln \Sigma (\sigma_1 \sigma_2) \quad 1.16.46$$

ahol $\ln \Sigma (\sigma_1 \sigma_2)$ integrációs konstans jelent. És így

$$\vartheta = e^{\int f(t) dt} \Sigma (\sigma_1 \sigma_2) \quad 1.16.47$$

ϑ integrációs faktor tehát két tényezőből áll, melyekből az első csakis a részrendszerek közös t empirikus hőmérsékletétől, a második pedig csakis az egyes részek speciális σ_1 és σ_2 variábilisaitól függ és az empirikus hőmérséklettől független. Ha már most (47)-ben a legegyszerűbb feltevéssel

$$e^{\int f(t) dt} = CT \quad 1.16.48$$

helyettesítünk, ahol T az abszolút hőmérsékletet jelenti

$$dQ = CT \Sigma (\sigma_1 \sigma_2) d\sigma \quad 1.16.49$$

adódik (38) miatt, és ha végül

$$C \Sigma (\sigma_1 \sigma_2) d\sigma = dS \quad 1.16.50$$

úgy

$$dQ = T dS \quad 1.16.51$$

adódik, vagyis az előbb már levezetett (16) és (37) kifejezés. Ezzel véglegesen kimutattuk $1/T$ integrációs faktor jellegét és hogy $1/T$ segítségével dQ a dS teljes differenciállá alakul. (51) és (16), ill. (37) között az a lényegbeli különbség, hogy (16), ill. (37)-ben T az összes állapotváltozók függvénye és (51)-ben T csakis az összes részrendszerek közös t empirikus hőmérsékletének függvénye. Ez az eredmény teljes mértékben igazolja azon álláspontot, mely szerint az entrópiát és az abszolút hőmérsékletet két egymástól független állapotváltozóként vezettük le, melyek teljesen egyenrangúak és kapcsolatukat (51) határozza meg. (§ 1.14.)

§ 1.17. Hőcserélődés és hőmérséklet

A 0. főtétel értelmében hőcserélődés két rendszer között csak akkor jöhet létre, ha a rendszerek empirikus hőmérséklete nem azonos; azonban a 0. főtétel semmit sem mond arról, hogy a hőátadás milyen irányban folyik le. § 1.16-ban kimutattuk, hogy van egy T abszolútnak nevezett hőmérséklet, mely csakis a t empirikus hőmérséklet függvénye. A következőkben csakis a T abszolút hőmérsékletet használjuk.

A II. főtétel lehetőséget ad arra, hogy a hőcserélődés irányára vonatkozólag felvilágosítást kapjunk. Vizsgáljunk erre a célra egy termikusan szigetelt rendszert, mely egy α és β fázisból áll. A fázisok hőfoka $T^{(\alpha)}$ és $T^{(\beta)}$. Az entrópia extenzív tulajdonságánál fogva az egész rendszer entrópiája a két fázis entrópiájának összege:

$$S = S^{(\alpha)} + S^{(\beta)} \quad 1.17.1$$

Tételezzük fel, hogy α és β fázisok között hőcserélődés megy végbe és pedig α fázisból lépjen át dQ hőmennyiség β fázisba. Ez esetben

$$dS^{(\alpha)} = - \frac{dQ}{T^{(\alpha)}}$$

és

1.17.2

$$dS^{(\beta)} = \frac{dQ}{T^{(\beta)}}$$

A rendszer teljes entrópiaváltozása (1) miatt

$$dS = dS^{(\alpha)} + dS^{(\beta)} = dQ \left(\frac{1}{T^{(\beta)}} - \frac{1}{T^{(\alpha)}} \right) \quad 1.17.3$$

Annak feltétele, hogy egy pozitív hőmennyiség természetes folyamatként lépjen át α fázisból β fázisba az, hogy $dS > 0$ legyen. Ebből következik

$$dQ \left(\frac{1}{T^{(\beta)}} - \frac{1}{T^{(\alpha)}} \right) > 0 \quad 1.17.4$$

Mivel feltételezésünk szerint $dQ > 0$,

$$\frac{1}{T^{(\beta)}} - \frac{1}{T^{(\alpha)}} > 0 \quad 1.17.5$$

továbbá

$$T^{(\alpha)} - T^{(\beta)} > 0 \quad 1.17.6$$

és így

$$T^{(\alpha)} > T^{(\beta)} \quad 1.17.7$$

következik, hogy α fázisból hő csak akkor léphet át β fázisba, ha α fázis hőmérséklete magasabb, mint β fázisé, vagyis más szóval hő csakis magasabb hőmérsékletű helyről mehet át alacsonyabb hőmérsékletű helyre.

Ha $T^{(\alpha)} = T^{(\beta)}$ a rendszer termikus egyensúlyban van és $dS = 0$. A hőcserélődés nincs entrópiaváltozással összekapcsolva és reverzibilis. Ebből következik, hogy a 0. főtétele által kifejezett termikus egyensúly feltétele egyértelmű az egyensúly általános feltételével, azaz a reverzibilitással.

Ha α és β fázisok teljes belső egyensúlyban vannak, úgy az entrópia változása csakis $\alpha \rightarrow \beta$ hőcserélődés következménye lehet. Ha azonban egyik vagy másik vagy mindkét fázis nincs belső egyensúlyban, úgy 1.14.10 értelmében dS_k -hoz, a környezettel való hőcserélődésből származó entrópiaváltozáshoz még a belső változásokból eredő entrópiaváltozások is hozzájárulnak. Mivel

ezek a belső változások csak természetes és így csak irreverzibilis változások lehetnek

$$dS_b > 0 \quad 1.17.8$$

ennek folytán

$$dS = dQ\left(\frac{1}{T(\beta)} - \frac{1}{T(\alpha)}\right) + dS_b \quad 1.17.9$$

és

$$dS > dQ\left(\frac{1}{T(\beta)} - \frac{1}{T(\alpha)}\right) \quad 1.17.9'$$

Az előbbiekből következik, hogy a hőmérséklet potenciál jellegű és ez a II. főtételek egyik lényeges tartalma.

§ 1.18. Néhány szó a II. főtételek interpretációjához

Ismeretes, hogy a II. főtételek felállítására óta széleskörű filozófiai megbeszélések tárgyát képezte. Ezekkel itt nem kívánunk foglalkozni, mivel ezek a kémiai termodinamika szempontjából érdektelenek.

Tehát *Clausius* megállapításával: »*Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu*« nem foglalkozunk, éppúgy nem foglalkozunk itt a II. főtételekkel, mint az energia szétszóródásának törvényével.

Mindössze emlékeztetni akarunk a II. főtételek néhány fogalmazására és következményére, melyekből az entrópia megértése gyakorlati szempontból is könnyebbé válik. Ezek lényegében más szavakkal való ismétlései az előző paragrafusokban mondottaknak.

1. A természetes (spontán) folyamatok önmaguktól folynak le és egyensúlyi állapot felé közelednek. (Ezt már a II. főtételek megalapozása előtt felismerték (§ 1.08)). A folyamat irányát pedig lényegében a II. főtételek szabja meg.

2. Ha egy természetes folyamat lezajlik, lehetetlen oly utat-módot találnunk, melynek segítségével az összes rendszerek eredeti állapotát helyreállíthatnánk. Tehát ha egy rendszer eredeti állapotát vissza akarjuk állítani, úgy ez kizárólag a többi rendszer rovására történhet. A természetes folyamatok tehát irreverzibilisek, a reverzibilis folyamatok pedig határfolyamatok, melyek megközelíthetőek, de teljesen sohasem valósíthatók meg. (§ 1.08.)

3. Hő önmagától sohasem mehet át hidegebb helyről (rendszerből) melegebb helyre (rendszerbe). Ez a mondat lényegében a II. főtételek *Clausius* által megfogalmazott alakja és tulajdonképpen két megállapítást tartalmaz. Negatív formában fejezi ki a hőcserélődés irányát és hozzáteszi, hogy alacsonyabb hőfokú helyről magasabb hőfokú helyre hő nem mehet át »önmagától«. Ez a megállapítás tehát magában foglalja azt, hogy külső segítséggel, tehát más rendszerek rovására ez megtörténhet. *Clausius* ezt hőkompenzációnak nevezi. Vagyis ha hő alacsonyabb hőfokú helyről magasabb hőfokú helyre megy, úgy a kicserélődő hőmennyiség a környezetből kompenzálódik és a környezetben tartós változás jön létre. Utalunk ezzel kapcsolatban a nem kompenzált hő fogalmára. (§ 1.15.)

Clausius meghatározása bennefoglaltatik a 2. pontban közölt és *G. N. Lewistől* származó általánosabb meghatározásban.

4. *Kelvin* 1851-ben következően foglalta össze a II. főtételt és pedig szintén negatív állítással:

Lehetetlenség valamilyen gép segítségével mechanikai munkát termelni oly módon, hogy valamilyen testet vagy annak részét a környezet lehidegebb tárgyának lehidegebb része alá hűtjük. Tehát egy gép nem működhet hűtőgép módjára oly módon, hogy a hűtőfolyamat alatt abszorbeált energiát hasznos munka végzésére használja fel.

5. *M. Planck* fogalmazása a következő: Lehetetlen oly gépet szerkeszteni, mely teljes ciklusban dolgozik és eközben egy súly felemelésén és egy hőtartály hűtésén kívül más hatást nem idéz elő. Ez a meghatározás teljesen azonos *Kelviné*val. Egy ilyen gép lehetővé tenné a környezetenergiatartalmának rovására történő munka végzését.

6. Nem lehetséges olyan folyamat, mely állandó hőfokon levő rendszerből hőt von el és azt egyedüli hatásként munkává alakítja. Látni fogjuk, hogy ez azonos azzal a megállapítással, hogy egy izotermikus ciklus segítségével nem lehet munkát termelni. (*Moutier tétel*a, I. § 3.06).

7. *Wilhelm Ostwald* a II. főtétel lényegét abban látja, hogy lehetetlen ú. n. másodfajtájú perpetuum mobilet szerkeszteni. Ez a fogalmazás a 6. alattival azonos módon azt fejezi ki, hogy izotermikus ciklussal nem lehet munkát termelni.

Ezekkel a kérdésekkel és fogalmazásokkal egyelőre tovább nem foglalkozunk. Teljesen kielégítő reánk nézve az entrópia és a hőmérséklet fogalmának az előző §-okban történt meghatározása. Minden egyebet az elemi tanulmányok alapján ismertnek tételezünk fel.

Nem tartjuk azonban magától értetődőnek, hogy a II. főtétel és annak fogományai kozmikus rendszerekre is érvényesek.

§ 1.19. Zárt és nyílt fázisok. Zárt fázisok szabadsági foka

Ha egy fázis kémiai komponenseinek mennyisége és aránya állandó, vagyis a fázisból egyetlen egy komponens sem léphet ki, ill. ellenkezőleg, szomszédos fázisokból komponensek nem léphetnek be, úgy *zárt fázissal* van dolgunk.

Ha ezzel ellentétben a fázisokból a komponensek együttesen vagy részlegesen kiléphetnek és más fázisba léphetnek át, ill. az ellenkező folyamat lejátszódhat, úgy *nyílt fázisról* beszélünk. Ebben az értelemben egy egész termodinamikai rendszer is lehet zárt és nyílt. Ha figyelembe vesszük, hogy 1.7.3.7 szerint a végzett munka infinitezimális változásnál

$$-dW = p dV$$

a hőmennyiség változása pedig (1.14.15)

$$dQ = T dS$$

úgy zárt fázisok esetén az I. főtétel így írható fel:

$$dU = T dS - p dV$$

1.19.1

feltéve, hogy a fázis belső egyensúlyban van, tehát a folyamat reverzibilis és kémiai reakciók nem játszódhatnak le. A rendszer állapotának meghatározására, miként a § 1.03-ban láttuk, két állapotváltozót szabadon választhatunk, vagyis a fázisnak *két szabadsági foka* van. Ez akkor áll fenn, ha a fázis diatermikusan érintkezik környezetével. Ha pl. S és V a szabadon választható változók, úgy U (1) egyenlet által van meghatározva.

Ha ellenben U -t és V -t választjuk változókként, úgy (1) egyenlet átalakításával

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV \quad 1.19.2$$

egyenlethez jutunk, mely U és V -vel határozza meg S -t. Végül választhatjuk U -t és S -t, és ekkor

$$dV = \frac{T}{p} dS - \frac{dU}{p} \quad 1.19.3$$

egyenlet határozza meg V -t.

Látható, hogy független változók megválasztásánál többféle lehetőség áll fenn.

Ha a fázis adiabatikusan szigetelt,

$$dQ = TdS = 0 \quad 1.19.4$$

adódik és így (1) értelemben a rendszernek egyetlen egy szabadsági foka marad. (l. § 1.03.)

§ 1.20. A kémiai potenciál

1.19.1 értelmében egy zárt fázis belső energiája entrópiájának és térfogatának függvénye. Ha azonban a fázis nyílt (§ 1.19) és a komponensek mennyisége variábilis, nyilvánvalóan 1.19.1 nem lehet érvényes, hanem

$$dU - TdS + pdV \equiv dU' > 0 \quad 1.20.1$$

dU' kétségtelenül a komponenseknek valamilyen egységben kifejezett mennyiségétől, pl. mólszámától, valamint a belső energiának a mólszám szerinti valamilyen deriváltjától függ. A belső energia extenzív tulajdonság lévén egy rendszer belső energiájának változása teljes differenciál. 1.19.1 egyenlet ennek megfelelően így írható:

$$\begin{aligned} dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{Vn_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{Sn_i} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n_1}\right)_{SVn_j} dn_1 + \left(\frac{\partial U}{\partial n_2}\right)_{SVn_j} dn_2 + \dots \\ \dots + \left(\frac{\partial U}{\partial n_k}\right)_{SVn_j} dn_k \end{aligned} \quad 1.20.2$$

ahol (1) egyenlettel való összehasonlításból

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{Vn_i} = T \quad 1.20.3$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} = -p \quad 1.20.4$$

és

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_1}\right)_{S, V, n_j} dn_1 + \left(\frac{\partial U}{\partial n_2}\right)_{S, V, n_j} dn_2 + \dots = \Sigma \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} dn_i = dU' \quad 1.20.5$$

($i = 1, 2, \dots, k$)

Végül jelentse

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} \equiv \mu_i \quad 1.20.6$$

a *Gibbs*¹⁰ által bevezetett kémiai potenciált és pedig az i -ik komponens kémiai potenciálját. A kémiai potenciál amint látjuk, a belső energiának n_i mólszám szerinti parciális differenciálhányadosa állandó entrópia és térfogat mellett, amikor is az i -ik komponensen kívül a többi $k - 1 = j$ komponens mólszáma ugyancsak állandó.

A kémiai potenciált *Gibbs* maga »komponens-potenciálnak« nevezte. Az irodalomban néha »parciális potenciál« elnevezéssel, vagy »termodinamikai potenciál« elnevezéssel is találkozunk. Itt egyedül a *kémiai potenciál* elnevezést fogjuk használni.

A zárt fázisokra érvényes 1.19.1 egyenlet (5) és (6) figyelembevételével nyílt fázisokra a következő alakot ölti:

$$dU = TdS - pdV + \Sigma \mu_i dn_i \quad 1.20.7$$

(7) egyenlet nem jelent az eddigi egyenletekkel szemben semmiféle ellentmondást és kielégíti azt a feltételt, hogy $dn_i = 0$, azaz zárt fázis esetén 1.19.1 egyenletté degenerálódik. Egy gondolatbeli folyamattal képet alkothatunk magunknak (6), azaz a kémiai potenciál értelméről. Adjuk egy fázishoz az i -ik komponens dn_i mólját. Mivel a dn_i mólnak térfogata és entrópiája van, és úgy az entrópia, mint a térfogat extenzív tulajdonságok, a térfogat változatlansága feltételének betartása miatt a fázis nyomásának meg kell növekednie és hőnek kell a fázisból kilépnie, hogy a hőfok csökkenése árán az entrópia állandó maradjon. A dU növekedés így feltételek mellett egyenlő lesz $\mu_i dn_i$ -vel.

A kémiai potenciálnak ez a meghatározása még nem kielégítően pontos és főként még nem érthető potenciál jellege. Ez a későbbiekben teljesen világossá fog válni előttünk. Egyelőre fogadjuk el a potenciál szó használatát.

§ 1.21. A termodinamikai potenciálok és reverzibilis folyamatokra vonatkozó fundamentális egyenletek

1.19.1 egyenlet a belső energiát (U) az entrópia (S) és a térfogat (V) függvényeként ábrázolja, ha zárt fázisra vonatkozik és a folyamatok reverzibilisek. Ha nyílt fázisra érvényesítjük, úgy független változóként még n_i mólszámok is belépnek az egyenletbe. (1.20.7.)

1.19.1 ú. n. integrált alakban zárt fázisokra a következő:

$$U = TS - pV \quad 1.21.1$$

S és V nem minden esetben alkalmas mint független változó, gyakran lényegesen előnyösebb és egyszerűbb S és p -t, vagy T és V -t, vagy T és p -t választani. Ezért néhány termodinamikai függvényt vezettek be, melyekről azonban látni fogjuk, hogy egy közös feltételnek tesznek eleget, amiért az őket meghatározó egyenleteket a *termodinamika fundamentális* egyenleteinek nevezzük, és hogy potenciál jellegűek. Ezek a függvények (1)-en kívül:

$$F = U - TS \quad 1.21.2$$

$$H = U + pV \quad 1.21.3$$

$$G = U - TS + pV \quad 1.21.4$$

A termodinamikai potenciálok U módjára extenzív tulajdonságok és így ha több fázisból áll egy rendszer:

$$U = \sum_{\alpha} U^{(\alpha)} \quad H = \sum_{\alpha} H^{(\alpha)}$$

$$F = \sum_{\alpha} F^{(\alpha)} \quad G = \sum_{\alpha} G^{(\alpha)}$$

Ezek az egyenletek mind zárt fázisokra vonatkoznak, mivel a mólszámok bennük nem szerepelnek. Differenciált alakjuk a következő 1.19.7-et bevezetve:

$$dH = dU + Vdp + pdV = TdS + Vdp \quad 1.21.5$$

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV \quad 1.21.6$$

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp = -SdT + Vdp \quad 1.21.7$$

Ha a differenciált egyenletekbe a nyílt fázisokra vonatkozó 1.20.7 egyenletet vezetjük be, mely egyenletet összehasonlítás kedvéért újra idézünk, úgy a következő egyenleteket kapjuk:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad 1.21.8$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad 1.21.9$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad 1.21.10$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad 1.21.11$$

E négy egyenleten kívül (8)-ból egyszerű átalakítás útján kapjuk még

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{1}{T} \sum_i \mu_i dn_i \quad 1.21.8'$$

Fenti potenciálokon kívül még a következő kettő használatos:

$$J = -\frac{F}{T} = S - \frac{U}{T} \quad 1.21.12$$

$$Y = -\frac{G}{T} = S - \frac{U}{T} - \frac{pV}{T} \quad 1.21.13$$

A két egyenlet differenciálva és dS értékét (8')-ből behelyettesítve

$$dJ = \frac{U}{T^2} dT + \frac{p}{T} dV - \frac{1}{T} \sum_i \mu_i dn_i \quad 1.21.14$$

$$dY = \frac{H}{T^2} dT - \frac{V}{T} dp - \frac{1}{T} \sum_i \mu_i dn_i \quad 1.21.15$$

Fenti egyenletek alapján állítjuk, hogy a termodinamikai függvények

a) U	S, V és n_i	
b) H	S, p és n_i	
c) F	T, V és n_i	
d) G	T, p és n_i	1.21.16
e) J	T, V és n_i	
f) Y	T, p és n_i	
g) S	U, V és n_i	

változók termodinamikai potenciáljai.

A termodinamikai potenciálok elnevezése a következő:

U : legelterjedtebb neve »belső energia« (§ 1.0.5) és ezt az elnevezést használjuk mi is. *Gibbs* egyszerűen energiának (ϵ) nevezte és az újabb irodalomban is gyakran így nevezik (*Lewis, Guggenheim, McDougall*).

F : legelterjedtebb elnevezése »szabad energia« (*Helmholtz, 1882*), vagy »Helmholtz függvény«. *Gibbs*, aki ezt a potenciált először használta, »erőfüggvény« állandó hőmérsékleten (ψ)» nevet adta neki (1875). Gyakran »munkafüggvény« vagy »Helmholtz-féle szabad energia«, vagy »szabad energia állandó térfogaton« elnevezésekkel is találkozunk. Itt »szabad energiának« nevezzük.

H : *Gibbs*, aki 1875-ben vezette be, »hőfüggvény állandó nyomáson«-nak (χ) nevezte. Az irodalomban igen változatos neveit találjuk: »hőfüggvény« összes hő», »hőtartalom«, és »enthalpia«. Az utóbbi időben az utolsó elnevezés terjedt el legjobban és ezért ezt a nevet használjuk itt is.

G : Ezt a függvényt ugyancsak *Gibbs* (1875) vezette be és egyszerűen »potenciál«-ként, vagy » ζ függvény«-ként írt róla. Elnevezése körül a legnagyobb összevisszaság tapasztalható az irodalomban. Így *Lewis* és tanítványai (pl. *McDougall*) nemcsak hogy »szabad energiá«-nak nevezik, hanem F betűvel is jelzik, miáltal teljesen összetéveszthető a *Helmholtz* által szabad energiának nevezett potenciállal. A leggyakoribb elnevezés »termodinamikai potenciál«, mely annyiban nem helytálló, hogy U, F, H, J és Y is termodinamikai potenciálok. Ezért helyesebb (a kevésbé elterjedt »totális termodinamikai potenciál« elnevezéstől eltekintve) *Gibbs* emlékére »*Gibbs-féle termodinamikai potenciálnak*« vagy egyszerűen *Gibbs potenciálnak* nevezni. Itt *Gibbs potenciál*-nak fogjuk nevezni. Meg kell még emlékezni a »*Gibbs-féle szabad energia*«, »szabad energia állandó nyomáson« (*Eucken*), vagy »hasznos energia« (*Guggenheim*) elnevezésekről.

J és Y : Ez a két potenciál éppúgy T, V és n_i , ill. T, p és n_i függvényei, mint F , ill. G . Mindkettőt *Massieu* vezette be 1869-ben, tehát 6 évvel korábban, mint ahogy *Gibbs* a termodinamikai potenciálokat megindokolta. *Massieu*¹¹

folyadékok termodinamikájával foglalkozva megmutatta, hogy a folyadékok összes tulajdonságai az általa jellegzetesnek mondott függvényeivel levezethetők. Az itt J és Y -al jelzett két függvényt ψ és ψ' betűkkel jelezte. A J potenciált *Massieu-függvénynek* fogjuk nevezni, az Y potenciált pedig *Planck-függvénynek*, miután ez utóbbit Planck használta leginkább. A Massieu és Planck függvények ma már kevésbé használatosak. Módot adnak a statisztikus termodinamikában a statisztikus valószínűséggel egyszerűbb kapcsolatok létesítésére, mint a többi termodinamikai potenciál.

A használatos betűjelzésekkel kapcsolatban utalnunk kell a könyv elején közölt táblázatokra. Itt kell rámutatnunk arra, hogy a (2) által bevezetett szabad energia fogalmából kiindulva TS nagyságot gyakran »köött energiának« nevezik.

A (8), (11) egyenleteket *Gibbs*¹² fundamentális egyenleteknek nevezte és pedig azért, mert az általuk meghatározott termodinamikai potenciálokból levezethetők a termodinamikai rendszerek (testek) összes termikus, mechanikus és kémiai sajátosságai. E meghatározás alapján könnyen megállapítható, hogy egy egyenlet fundamentálisnak nevezhető-e vagy sem. (16). hét fundamentális egyenlet ($a - g$) variábilisait foglalja össze. Ezek közül azonban e és f csak formailag különböznek az első négytől és így ezeket általában nem soroljuk az a, b, c, d fundamentális egyenletek közé. g is csak formálisan különbözik a -tól és ezért szintén nem soroljuk az a, b, c, d fundamentális egyenletek közé. Pontosabban kifejezve az F vagy J , ill. G vagy Y potenciálokat használjuk, de mindkettőt nem. g -re, azaz az entrópiára vonatkozó egyenletre alább visszatérünk. Azt állítjuk már most, hogy az

$$U, S, V, n_i \quad (I.)$$

variábilisokat tartalmazó egyenlet fundamentális, ellenben pl. az

$$U, T, V, n_i \quad (II.)$$

egyenlet nem fundamentális. Ennek oka az, hogy 1.20.3 szerint

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} = T \quad 1.20.3)$$

és így az (I)-nek megfelelő fundamentális egyenletből (II) deriválható, ellenben fordítva, (II)-ből (I) nem vezethető le, mivel U és T segítségével S nem fejezhető ki. Valóban, ha megkíséreljük a termodinamikai függvényeket a belső energia (U) segítségével kifejezni, úgy látjuk, hogy ez csak oly módon sikerül, ha U mellett S, V, n_i szerepel, ellenben semmi módon nem sikerül ez U, T, V és n_i segítségével. (8) és (2)–(4)-ből kiszámítható, hogy

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} \quad 1.21.17$$

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} \quad 1.21.18$$

$$F = U - S \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} \quad 1.21.19$$

$$H = U - V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S n_i} \quad 1.21.20$$

$$G = U - S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V n_i} - V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S n_i} \quad 1.21.21$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S V n_j} \quad 1.21.22$$

Ha F szabad energiával akarjuk kifejezni a termodinamikai függvényeket, úgy F mellett kizárólag T , V és n_i szerepel:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V n_i} \quad 1.21.23$$

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T n_i} \quad 1.21.24$$

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V n_i} \quad 1.21.25$$

$$H = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V n_i} - V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T n_i} \quad 1.21.26$$

$$G = F - V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T n_i} \quad 1.21.27$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T V n_j} \quad 1.21.28$$

Ugyanígy kifejezhetjük a termodinamikai függvényeket H enthalpia segítségével is, és ekkor csak S , p és n_i szerepelnek mellette variábilisként:

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p n_i} \quad 1.21.29$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S n_i} \quad 1.21.30$$

$$U = H - p \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S n_i} \quad 1.21.31$$

$$F = H - S \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p n_i} - p \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S n_i} \quad 1.21.32$$

$$G = H - S \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p n_i} \quad 1.21.33$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S p n_j} \quad 1.21.34$$

Végül kifejezhetjük a termodinamikai függvényeket a Gibbs potenciál (G) segítségével is és ekkor G mellett T , p és n_i szerepelnek:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p n_i} \quad 1.21.35$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T n_i} \quad 1.21.36$$

$$U = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{pn_i} - p \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{Tn_i} \quad 1.21.37$$

$$F = G - p \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{Tn_i} \quad 1.21.38$$

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{pn_i} \quad 1.21.39$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{pTn_j} \quad 1.21.40$$

Látható az előzőkből, hogy a termodinamikai függvényekben mindig csak oly potenciálok és állapotvariábilisok fordulnak elő, melyek egy és ugyanazon fundamentális termodinamikai egyenletekben szerepelnek.

Ki kell hangsúlyozni, hogy bár (8') egyenletben az entrópia szerepel termodinamikai potenciálként, ez azonban csak formális átalakítása a (8) fundamentális egyenletnek és ugyancsak S , U , V és n_i szerepelnek benne variábilisként. Természetesen lehetséges az entrópiára vonatkozó (8') egyenletet fundamentálisnak tekinteni (8) helyett, azonban (8) általában egyszerűbb és kényelmesebben kezelhető. Ezért az entrópiát továbbra is mint állapotvariábilist kezeljük, ugyanúgy, mint a T , V , p nagyságokat. Ez teljes mértékben egyezik a § 1.14-ben elfoglalt álláspontunkkal.

Felfogható ez úgy is, hogy Gibbs³ négy dU , dF , dH és dG fundamentális egyenlete helyett lehetséges a dS , dJ és dY fundamentális egyenleteket használni. És ez a rendszer adott esetekben kényelmesebb lehet.

Az előző (22), (28), (34) és (40) kifejezésekből látható, hogy a kémiai potenciál az összes termodinamikai potenciálok parciális deriváltjaként és nemcsak a belső energia deriváltjaként fogható fel.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{SVn_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{VTn_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{Spn_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{pTn_j}$$

A (8)–(11) fundamentális egyenletek § 1.20-ban foglaltak értelmében nyílt fázisokra vonatkoznak. Zárt fázisok esetén $dn_i = 0$ és így

$$dU = TdS - pdV \quad 1.21.41$$

$$dF = -SdT - pdV \quad 1.21.42$$

$$dH = TdS + Vdp \quad 1.21.43$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad 1.21.44$$

egyenletekké egyszerűsödnek.

Megállapítható, hogy a fázis nyíltságát az összes fundamentális egyenletekben egy és ugyanazon tag

$$\sum_i \mu_i dn_i$$

képviseli.

A (17)—(40) egyenletek közül az

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{v n_i} \quad (1.21.25)$$

és

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p n_i} \quad (1.21.39)$$

Gibbs—Helmholtz-egyenletek néven ismertek és egyszerű átalakítás útján

$$U = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \right]_{v n_i} \quad 1.21.45$$

$$H = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right]_{p n_i} \quad 1.21.46$$

vagy pedig (12) ill. (13) miatt

$$U = T^2 \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{v n_i} \quad 1.21.45'$$

és

$$H = T^2 \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{p n_i} \quad 1.21.46'$$

alakra is hozhatók. Ha zárt fázisokról van szó, ez utóbbi egyenletek nem változtatják alakjukat és n_i index elhagyásával irandók:

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_v \quad 1.21.47$$

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad 1.21.48$$

$$U = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \right]_v \quad 1.21.49$$

$$H = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right]_p \quad 1.21.50$$

vagy pedig

$$U = T^2 \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_v \quad 1.21.49'$$

$$H = T^2 \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_p \quad 1.21.50'$$

(17)—(40) egyenletekből a következő négy parciális differenciálhányados csoport különíthető el

$$\begin{array}{ll}
 \text{a) } \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{Vn_i} = T & \text{b) } \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{pn_i} = T \\
 \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{Sn_i} = -p & \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{Sn_i} = V \\
 \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{SVn_j} = \mu_i & \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{Spn_j} = \mu_i \\
 \text{c) } \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{Vn_i} = -S & \text{d) } \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{pn_i} = -S \\
 \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{Tn_i} = -p & \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{Tn_i} = V \\
 \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{VTn_j} = \mu_i & \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{pTn_j} = \mu_i
 \end{array}
 \quad 1.21.51$$

Rá kell mutatni egy az (51) egyenletekből következő összefüggésre: a termodinamikai potenciáloknak valamely extenzív tulajdonság (S, V) szerinti parciális differenciálhányadosa egy intenzív tulajdonságot (T, p) szolgáltat és fordítva, a termodinamikai potenciáloknak valamely intenzív tulajdonság (T, p) szerinti parciális differenciálhányadosa egy extenzív tulajdonsághoz (S, V) vezet. Az összefüggésekben szereplő extenzív ill. intenzív sajátságok konjugáltak, azaz pl. az entrópia szerinti parciális differenciálás a vele konjugált intenzív termikus nagysághoz, a hőfokhoz vezet és fordítva, a hőfok szerinti parciális differenciálás a hőfokkal konjugált entrópiához, mint termikus nagysághoz vezet. Ha ellenben egy extenzív mechanikai nagyság szerint differenciálunk, úgy egy vele konjugált intenzív mechanikai nagysághoz jutunk. Így ha térfogat (extenzív) szerint differenciálunk, a nyomáshoz (intenzív) jutunk, ha ellenben az intenzív jellegű nyomással differenciálunk, úgy az extenzív jellegű térfogathoz jutunk.

Ugyanígy a mólszám (extenzív) szerinti differenciálás mindig a kémiai potenciálhoz (intenzív) vezet.

Fenti egyenletek a zárt rendszerek fundamentális kifejezéseivé redukálódnak, ha $\sum_i \mu_i dn_i = 0$. Az (51) kifejezések mindegyik csoportjának harmadik tagja eltűnik, vagyis

$$\frac{\partial X}{\partial n_i} = 0$$

ha X valamely termodinamikai potenciált (U, F, H, G) jelenti. Ez közvetlenül (41)–(44) egyenletekből is megállapítható.

A parciális differenciálhányadosok általános tulajdonsága

$$\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}$$

folytán (ha dz teljes differenciál) (51) kapcsolatokból a következő további összefüggések adódnak:

$$\begin{array}{l}
 \text{a) } \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{Sn_i} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{Vn_i} \\
 \left(\frac{\partial T}{\partial n_i}\right)_{SVn_j} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial S}\right)_{Vn_i}
 \end{array}
 \quad 1.21.52$$

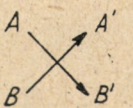
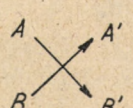
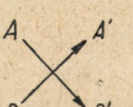
$$\begin{aligned}
 & - \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{SVn_j} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V} \right)_{Sn_i} \\
 \text{b)} \quad & \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{Sn_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_{pn_i} \\
 & \left(\frac{\partial T}{\partial n_i} \right)_{Spn_j} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial S} \right)_{pn_i} \\
 & \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{Spn_j} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{Sn_i} \\
 \text{c)} \quad & \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{Tn_i} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{Vn_i} \\
 & - \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{VTn_j} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{Vn_i} \\
 & - \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{VTn_j} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V} \right)_{Tn_i} \\
 \text{d)} \quad & \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{Tn_i} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{pn_i} \\
 & \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{pTn_j} = - \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{pn_i} \\
 & \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{pTn_j} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{Tn_i}
 \end{aligned}$$

1.21.53

1.21.54

1.21.55

Fenti parciális differenciálhányadosokra nézve általános szabály a következő: ha A és A' jelenti a számlálóban levő variabilist, B és B' a nevezőben levő variabilist, háromféle kapcsolat áll fenn:

a.)		mechanikai állapotváltozók (B és $A' = p$ és V).		
		termikus	«	(A és $B' = T$ és S)
b.)		kémiai	«	(B és $A' = n_i$ és μ_i)
		termikus	«	(A és $B' = T$ és S)
c.)		kémiai	«	(B és $A' = n_i$ és μ_i)
		mechanikai	«	(A és $B' = p$ és V)

Az $A-B'$, ill. $B-A'$ változó párokat konjugáltaknak nevezzük. Ha $\sum_i \mu_i dn_i = 0$, vagyis zárt rendszerrel vagy fázissal van dolgunk, a (52)–(55) kapcsolatok a következőkre redukálódnak

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \\
 \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \\
 \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\
 \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p
 \end{aligned}
 \tag{1.21.56}$$

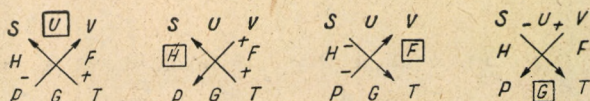
A fundamentális egyenletek megjegyzésére a következő séma szolgál

$$\begin{array}{ccc}
 S & U & V \\
 H & & F \\
 p & G & T
 \end{array}
 \tag{1.21.57}$$

A négyszög sarkain a fundamentális egyenletek variábilisai S , V , p , T vannak felírva, a négyszög oldalainak közepén a négy termodinamikai potenciál foglal helyet. A fundamentális egyenlethez úgy jutunk, ha a potenciállal szembenlevő sarkok variábilisait megszorozzuk a diagonálisan szembenfekvő (a potenciál mellett) variábilis differenciáljaival. Tehát pl. dF fundamentális egyenlet jobb oldalán

SdT és pdV

szerepel. Az előjel megállapítására vonatkozólag a következő szabály érvényes: minden balról jobbra (akár felfelé, akár lefelé) haladó szorzat negatív, minden jobbról-balra (akár felfelé, akár lefelé) haladó szorzat pozitív. Kiindulási pontnak mindig a potenciállal szembenfekvő sarkok veendő, dF fundamentális egyenletben, tehát a jobboldal első tagja $-SdT$, második tagja $-pdV$ lesz. Könnyebbség kedvéért alább kijelöltük a négy fundamentális egyenletet.



Eddig a fundamentális egyenletek integrált alakját csak zárt fázisokra vonatkozólag ismertük. (2)—(4). Nyílt fázisokra vonatkozólag a következő módon juthatunk integrált alakjukhoz:

Tartsuk a fázis hőfokát és nyomását konstansan és változtassuk minden n_i -t oly módon, hogy változása önmagával arányos legyen. Tehát

$$dT = 0 \quad dp = 0 \quad \text{és} \quad dn_i = n_i d\xi \tag{1.21.59}$$

ahol $d\xi$ egy arányossági tényező ($d n_i / n_i = d\xi$), mely n_i változásának mértéke. Ez annyit jelent, hogy $d n_i > 0$ esetén a fázis mennyiségét $(1 + d\xi) : 1$ arányban megnöveljük anélkül, hogy hőmérséklete, nyomása vagy relatív összetétele megváltozna. Ennek folytán az összes intenzív tulajdonságok, különösen az összes μ_i -ik változatlanul maradnak, míg az összes extenzív tulajdonságok $(1 + d\xi) : 1$ arányban megnövekszenek. Ily módon

$$d\mu_i = 0, \quad dU = U d\xi, \quad dS = S d\xi, \quad dV = V d\xi \tag{1.21.60}$$

(59) és (60) behelyettesítve (8)-ba

$$U d\xi = TS d\xi - pV d\xi + \sum_i \mu_i n_i d\xi \quad 1.21.61$$

egyenletet eredményezi. Ha $d\xi$ -vel osztjuk az egyenletet, vagy ami ugyanoda vezet $\xi = 0$ és $\xi = 1$ határok között integrálunk

$$U = TS - pV + \sum_i \mu_i n_i \quad 1.21.62$$

egyenlethez jutunk. Figyelembevételével, továbbá még

$$dF = F d\xi, \quad dH = H d\xi \quad 1.21.63$$

extenzív tulajdonságokat (9) és (10)-ből $dT = 0$ és $dp = 0$ esetén

$$F d\xi = -pV d\xi + \sum_i \mu_i n_i d\xi \quad 1.21.64$$

$$H d\xi = TS d\xi + \sum_i \mu_i n_i d\xi \quad 1.21.65$$

majd $d\xi$ -vel rövidítve, ill. $\xi = 0$ és $\xi = 1$ között integrálva

$$F = -pV + \sum_i \mu_i n_i \quad 1.21.66$$

$$H = TS + \sum_i \mu_i n_i \quad 1.21.67$$

adódik és mivel (2), (3) és (4) miatt

$$G = F + pV = H - TS \quad 1.21.68$$

$$G = \sum_i \mu_i n_i \quad 1.21.69$$

kifejezést kapjuk. Ugyanezt az eredményt kapjuk, ha (11)-be helyettesítjük (59) és a (60)-nak megfelelő $dG = G d\xi$ feltételeket. (69) egyezik 1.12.22 egyenlettel, mely teljes általánosságban vonatkozik az intenzív parciális moláris nagyságokra és a hozzátartozó extenzív tulajdonságokra.

§ 1.22. Zárt fázisok termodinamikai potenciáljai irreverzibilis folyamatok esetén

Irreverzibilis folyamatok esetén a II. főtétele § 1.15-ben foglaltak szerint

$$TdS - dQ \equiv dQ' > \quad (1.15.4)$$

egyenlet alakjában írható fel, ahol dQ' Clausius értelmében a nem-kompenzált hő jelent. Figyelembevételével 1.05.4 és 1.13.1 egyenleteket

$$dQ = TdS - dQ' = dU + pdV \quad 1.22.1$$

$$dU = TdS - pdV - dQ' \quad 1.22.2$$

adódik. Mivel irreverzibilis változásoknál

$$dQ' > 0$$

áll fenn, $dS = 0$ és $dV = 0$ esetén

$$dU = -dQ' < 0 \quad 1.22.3$$

Tehát minden állandó entrópia és állandó térfogat mellett lejátszódó irreverzibilis folyamatnál a rendszer belső energiája csökken.

A rendszer szabad energiáját a következő integrált fundamentális egyenlet. (1.21.2) fejezi ki zárt fázis esetén

$$F = U - TS$$

Differenciálva és figyelembevéve (1) egyenletet

$$dF = -SdT - pdV - dQ' \quad 1.22.4$$

Irreverzibilis változásoknál ismét $dQ' > 0$ és $dT = 0$ és $dV = 0$ feltételeket bevezetve

$$dF = -dQ' < 0 \quad 1.22.5$$

Ezek szerint minden állandó hőmérsékleten és állandó térfogaton lejátszódó irreverzibilis folyamatnál a rendszer szabad energiája csökken.

A rendszer entalpiáját zárt fázis esetén

$$H = U + pV \quad (1.21.3)$$

integrált fundamentális egyenlet fejezi ki. Differenciálva és (1)-t figyelembevéve

$$dH = TdS + Vdp - dQ' \quad 1.22.6$$

Bevezetve $dQ' > 0$, $dS = 0$ és $dp = 0$ feltételeket

$$dH = -dQ' < 0 \quad 1.22.7$$

Tehát minden állandó entrópiánál és állandó nyomáson lejátszódó irreverzibilis folyamatnál a rendszer entalpiája csökken.

A Gibbs-potenciált zárt fázis esetén

$$G = U + pV - TS \quad (1.21.4)$$

integrált fundamentális egyenlet fejezi ki. Differenciálva és (1) egyenlettel kapcsolva

$$dG = -SdT + Vdp - dQ' \quad 1.22.8$$

$dQ' > 0$, $dT = 0$ és $dp = 0$ feltételek mellett

$$dG = -dQ' < 0 \quad 1.22.9$$

Ez azt jelenti, hogy minden állandó hőmérsékleten és állandó nyomáson lejátszódó irreverzibilis folyamatnál a rendszer Gibbs-potenciálja csökken.

Bár az entrópiát nem soroltuk a fundamentális potenciálok közé, hanem állapotvariábilisként fogtuk fel, mégis célszerű az összehasonlítás kedvéért megvizsgálni az entrópia viselkedését irreverzibilis folyamatok esetén. (1) egyenletből egyszerű átrendezés útján

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV + \frac{1}{T} dQ' \quad 1.22.10$$

fundamentális egyenlethez jutunk. Ha $dQ' > 0$, $dU = 0$ és $dV = 0$

$$dS = dQ' > 0 \quad 1.22.11$$

Tehát minden állandó belső energia és állandó térfogaton lejátszódó irreverzibilis folyamatnál a rendszer entrópiája nő.

1.21.12 fundamentális egyenlet differenciálva a Massieu-potenciálra vonatkozó egyenlet a következő

$$dJ = dS - \frac{dU}{T} + \frac{U}{T^2} dT \quad 1.22.12$$

$\frac{dU}{T}$ -t (2)-ből behelyettesítve

$$dJ = \frac{pdV}{T} + \frac{U}{T^2} dT + \frac{1}{T} dQ' \quad 1.22.13$$

adódik. Ha $dQ' > 0$, $dV = 0$ és $dT = 0$

$$dJ = \frac{1}{T} dQ' > 0 \quad 1.22.14$$

Vagyis minden állandó hőmérsékleten és állandó térfogaton lejátszódó irreverzibilis folyamatnál a rendszer Massieu potenciálja nő.

1.21.13 fundamentális egyenlet differenciálva

$$dY = dS - \frac{dU}{T} + \frac{U + pV}{T^2} dT - \frac{pdV}{T} - \frac{Vdp}{T} \quad 1.22.15$$

$\frac{dU}{T}$ -t (2)-ből behelyettesítve és figyelembevételével, hogy 1.21.3 szerint

$$U + pV = H$$

úgy

$$dY = - \frac{V}{T} dp + \frac{H}{T^2} dT + \frac{dQ'}{T} \quad 1.22.16$$

Ha $dQ' > 0$, $dp = 0$ és $dT = 0$, úgy

$$dY = \frac{1}{T} dQ' > 0 \quad 1.22.17$$

Ezek szerint minden állandó hőmérsékleten és állandó nyomáson lejátszódó irreverzibilis folyamatnál a rendszer Planck potenciálja nő.

§ 1.23. Adiabatus változások zárt rendszerekben

1.15.4 értelmében irreverzibilis adiabatus változásoknál, ha tehát $dQ = 0$

$$TdS = dQ' > 0 \quad 1.23.1$$

1.22.1 egyenlet pedig

$$dU = -pdV = dW \quad 1.23.2$$

alakot ölti 1.05.4-nek ill. 1.15.8-nak megfelelően. Reverzibilis változásoknál $dQ' = 0$ miatt $dS = 0$. Irreverzibilis változásoknál azonban ugyancsak 1.15.4 értelmében

$$TdS = dQ' + dQ \quad 1.23.3$$

és ha $dQ = 0$, $dQ' > 0$ miatt

$$dS > 0 \quad 1.23.4$$

Nemtermészetes folyamatoknál $dQ' < 0$ és ezért

$$dS < 0 \quad 1.23.5$$

Összefoglalva, az adiabatus folyamatok feltételei zárt rendszerekben a következők:

$$dU = dW \quad dQ' > 0 \quad dS > 0 \quad \text{természetes (irreverzibilis folyamat)} \quad 1.23.6$$

$$dU = dW \quad dQ' = 0 \quad dS = 0 \quad \text{reverzibilis folyamat} \quad 1.23.7$$

$$dU = dW \quad dQ' < 0 \quad dS < 0 \quad \text{nem természetes folyamat} \quad 1.23.8$$

Az előbbi feltételek teljes általánosságban vonatkoznak az adiabatus folyamatokra. Az adiabatus folyamatokat lehet azonban úgy is lefolytatni, hogy a rendszer térfogata állandó (nyomása változó). A rendszer tehát merev falakkal van körülvéve és sem a rendszer nem végezhet külső munkát, sem a rendszeren nem lehet munkát végezni. Ez esetben a változás feltételei az alábbiak

$$dQ = 0 \quad dW = 0 \quad dU = 0 \quad dV = 0 \quad dQ' \begin{matrix} \geq \\ < \end{matrix} 0 \quad 1.23.9$$

(3)-ból változatlanul következik

$$dU = 0 \quad dW = 0 \quad dV = 0 \quad dQ' > 0 \quad dS > 0 \quad \text{természetes (irreverzibilis) folyamat} \quad 1.23.10$$

$$dU = 0 \quad dW = 0 \quad dV = 0 \quad dQ' = 0 \quad dS = 0 \quad \text{reverzibilis folyamat} \quad 1.23.11$$

$$dU = 0 \quad dW = 0 \quad dV = 0 \quad dQ' < 0 \quad dS < 0 \quad \text{nem természetes folyamat} \quad 1.23.12$$

Feltételezhetjük azt is, hogy az adiabatikus változás nem állandó térfogaton, hanem állandó nyomás mellett megy végbe. Ekkor a változás feltételei

$$dQ = 0 \quad dU = dW \quad dp = 0 \quad dQ' \geq 0 \quad 1.23.13$$

Ebben az esetben a változás feltételeinek teljes meghatározására legalkalmasabb az enthalpiára vonatkozó fundamentális egyenlet (1.21.3), mely differenciálva

$$dH = d(U + pV) = dU + pdV = 0 \quad 1.23.14$$

Mivel egyrészt, $dp = 0$ miatt

$$d(pV) = pdV \quad 1.23.15$$

másrészt pedig (13) miatt

$$dU = dW = -pdV \quad 1.23.16$$

(3) alapján ezért

$$dH = 0 \quad dp = 0 \quad dQ' > 0 \quad dS > 0 \quad \text{természetes (irreverzibilis) folyamat} \quad 1.23.17$$

$$dH = 0 \quad dp = 0 \quad dQ' = 0 \quad dS = 0 \quad \text{reverzibilis folyamat} \quad 1.23.18$$

$$dH = 0 \quad dp = 0 \quad dQ' < 0 \quad dS < 0 \quad \text{nem természetes folyamat} \quad 1.23.19$$

§ 1.24. Izotermikus változások zárt rendszerekben

Vizsgáljunk most egy olyan rendszert, mely környezetével (más fázisokkal) diatermikus érintkezésben áll és velük termikus egyensúlyban van. Hőmérséklete ezért állandó ($dT = 0$). Ezeket az állandó hőmérsékleteken lejátszódó folyamatokat izotermikusoknak nevezzük. Irreverzibilis és izotermikus folyamatokra 1.15.4 egyenlet érvényes:

$$TdS - dQ = dQ' \quad 1.24.1$$

és mivel $dQ' \geq 0$

$$dT = 0 \quad dQ' > 0 \quad d(TS) > dQ \quad \text{természetes (irreverzibilis) folyamat} \quad 1.24.2$$

$$dT = 0 \quad dQ' = 0 \quad d(TS) = dQ \quad \text{reverzibilis folyamat} \quad 1.24.3$$

$$dT = 0 \quad dQ' < 0 \quad d(TS) < dQ \quad \text{nem természetes folyamat} \quad 1.24.4$$

érvényes.

Az I. főtételebe (1.05.4 és 1.15.4)

$$dQ = dU - dW = TdS - dQ'$$

bevezetve 1.21.2 fundamentális egyenlet differenciált alakját

$$dF = dU - d(TS) = dU - TdS \quad (dT = 0) \quad 1.24.5$$

$$dF = dW - dQ' \quad 1.24.6$$

egyenlethez jutunk.

Ha $dQ' > 0$ (irreverzibilis természetes folyamat), akkor

$$dF < dW \quad 1.24.7$$

Ha $dQ' = 0$ (reverzibilis folyamat), úgy

$$dF = dW \quad 1.24.8$$

és ha végül $dQ' < 0$ (nem természetes folyamat)

$$dF > dW \quad 1.24.9$$

A zárt rendszerben végbemenő izotermikus folyamatok feltételeit összefoglalva

$$dT = 0 \quad dQ' > 0 \quad dF < dW \quad \text{természetes (irreverzibilis) folyamat} \quad 1.24.10$$

$$dT = 0 \quad dQ' = 0 \quad dF = dW \quad \text{reverzibilis folyamat} \quad 1.24.11$$

$$dT = 0 \quad dQ' < 0 \quad dF > dW \quad \text{nem természetes folyamat} \quad 1.24.12$$

Abban az esetben, ha az izotermikus változás merev falakkal körülzárt rendszerben megy végbe, külső munka nem lehetséges és így

$$dT = 0, \quad dW = 0, \quad dV = 0, \quad dQ' \leq 0 \quad 1.24.13$$

(6) egyenletből, ill. (10)–(12)-ből kapjuk :

$$dT = 0 \quad dV = 0 \quad dW = 0 \quad dQ' > 0 \quad dF < 0 \quad \text{természetes (irreverzibilis) folyamat} \quad 1.24.14$$

$$dT = 0 \quad dV = 0 \quad dW = 0 \quad dQ' = 0 \quad dF = 0 \quad \text{reverzibilis folyamat} \quad 1.24.15$$

$$dT = 0 \quad dV = 0 \quad dW = 0 \quad dQ' < 0 \quad dF > 0 \quad \text{nem természetes folyamat} \quad 1.24.16$$

Abban az esetben viszont, ha az izotermikus változás állandó nyomáson megy végbe

$$dT = 0, \quad dp = 0, \quad dW = -d(pV) = -pdV \quad 1.24.17$$

A 1.21.4 fundamentális egyenletet $dT = 0$ és $dp = 0$ mellett differenciálva kapjuk

$$dG = dU - TdS + pdV \quad 1.24.18$$

dU -t bevezetve az I. főtételeből

$$dU + pdV = TdS - dQ' \quad (1.22.1)$$

vagyis

$$dG = -dQ' \quad 1.24.19$$

adódik. Ennek alapján az izotermikus folyamat feltételei $dp = 0$ és $dT = 0$ esetén a következők, mivel $dQ' \stackrel{\text{III}}{=} 0$

$$dT = 0 \quad dp = 0 \quad dQ' > 0 \quad dG < 0 \quad \text{természetes (irreverzibilis) folyamatok} \quad 1.24.20$$

$$dT = 0 \quad dp = 0 \quad dQ' = 0 \quad dG = 0 \quad \text{reverzibilis folyamat} \quad 1.24.21$$

$$dT = 0 \quad dp = 0 \quad dQ' < 0 \quad dG > 0 \quad \text{nem természetes folyamat} \quad 1.24.22$$

§ 1.25. Zárt rendszerek egyensúlyának általános feltételei

§ 1.08-ban foglaltak szerint a teljes egyensúly feltétele egybeesik a reverzibilitás feltételével. Ezért a § 1.24-ben levezetett feltételek egyben meghatározzák zárt rendszerek egyensúlyi feltételeit is. Ezek a következők:

Adiabatikusan szigetelt rendszer ($dQ = 0$)

$$d\dot{V} = 0 \quad dU = 0 \quad dS = 0 \quad (1.23.11) \quad 1.25.1$$

$$dp = 0 \quad dH = 0 \quad dS = 0 \quad (1.23.18) \quad 1.25.2$$

Izotermikus rendszerek ($dQ \neq 0$, $dT = 0$)

$$dV = 0 \quad dT = 0 \quad dF = 0 \quad (1.24.15) \quad 1.25.3$$

$$dp = 0 \quad dT = 0 \quad dG = 0 \quad (1.24.22) \quad 1.25.4$$

Rá kell mutatni arra, hogy a § 1.23 és § 1.24-ben felállított feltételek a folyamatok végbemenetelére vonatkozólag teljes mértékben megfelelnek a termodinamika négy fundamentális egyenletének és ugyanígy az egyensúlyra itt lefektetett feltételek is.

Igy az egyes feltételcsoportok a következő fundamentális egyenleteknek felelnek meg:

1. 1.23.10—12 és 1.25.1 dU (1.21.8) U , S , V

2. 1.23.17—19 és 1.25.2 dH (1.21.9) H , S , p

3. 1.24.14—16 és 1.25.3 dF (1.21.10) F , V , T

4. 1.24.20—22 és 1.25.4 dG (1.21.11) G , p , T

Ez teljes mértékben kielégíti a fundamentális egyenleteknek Gibbs által megtalált szimmetriáját, mely 1.21.57 által is kifejezésre jut. Ennek ellenére sok szerző (pl. McDougall¹³) a (2) csoportot, tehát a H , S és p közti relációt elhagyja és ezzel megbontja a termodinamikai potenciálok szimmetriáját.

§ 1.26. Az egyensúlyok stabilitásának feltétele

Az előbbi §-okban levezettük az egyensúly fennállásának alapfeltételeit. Ezekből mindössze annyit tudunk, hogy természetes folyamatok esetén valamely potenciál differenciálja nagyobb, vagy kisebb zérusnál és hogy az egyensúly beállásánál zérussá válik, az egyensúly stabilitására vonatkozólag azonban semilyen következtetést sem vonhatunk le. A potenciálok differenciáljának előjeléből azonban következtetni lehet arra, hogy egyensúly esetén a potenciálnak maximuma vagy minimuma van-e.

Ezért a stabilitási feltételek így hangzanak :

adott	S és V	esetén	U -nak	minimuma	van
„	S és p	„	H -nak	„	„
„	T és V	„	F -nek	„	„
„	T és p	„	G -nek	„	„
„	T és V	„	J -nek	maximuma	„
„	T és p	„	Y -nak	„	„
„	U és V	„	S -nek	„	„
„	H és p	„	S -nek	„	„

Látható, hogy a fundamentális egyenletek, ill. a termodinamikai potenciálok viselkedésük alapján egyensúly esetén két csoportra oszthatók

$$a) \left. \begin{array}{l} U(SV) \\ H(Sp) \\ F(TV) \\ G(Tp) \end{array} \right\} \text{ egyensúly esetén minimuma van}$$

$$b) \left. \begin{array}{l} S(UV) \\ S(Hp) \\ J(TV) \\ Y(Tp) \end{array} \right\} \text{ egyensúly esetén maximuma van}$$

A maximum vagy minimum fellépte egyszerűen eldönthető a 2. és 3. ábrák alapján, ahol U , H , F , G , ill. S , J , Y vannak feltüntetve grafikusán az egyensúlyi állapottól való távolságok alapján. Ha a potenciál differenciálja a természetes folyamatok tartományában negatív, a potenciál minimum felé törekszik, ha ellenben pozitív, úgy maximum felé törekszik.

A termodinamikai rendszert akkor nevezzük egyensúlyban lévőnek, ha az U , H , F és G potenciálok minimumot értek el. Ha az adott egyensúlyok mellett lehetséges egy vagy több oly egyensúlyi állapot, melyben a potenciálok minimuma mélyebben fekszik, mint az adott egyensúly potenciálja, úgy az egyensúlyt metastabilnak nevezzük. Ez azt jelenti, hogy az egyensúly csakis közvetlen környezetében relatíve stabil, nagyobb távolságokra térve el tőle, már nem az eredeti egyensúlyi állapotba esik vissza a rendszer, hanem a mélyebb potenciálminimummal rendelkező helyre. Ha ellenben nincsen olyan más egyensúlyi állapot, melyben a potenciálminimum mélyebb lenne, az egyensúlyt abszolútnak vagy stabilnak nevezzük.

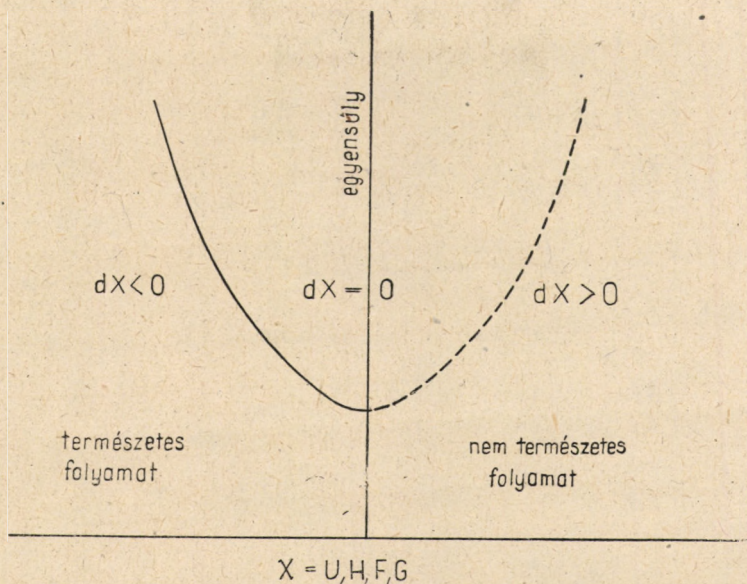
§ 1.27. Egy komponensből álló fázis

Ha egy fázis egyetlen egy komponensből áll, úgy a *Gibbs*-potenciál 1.21.69 szerint

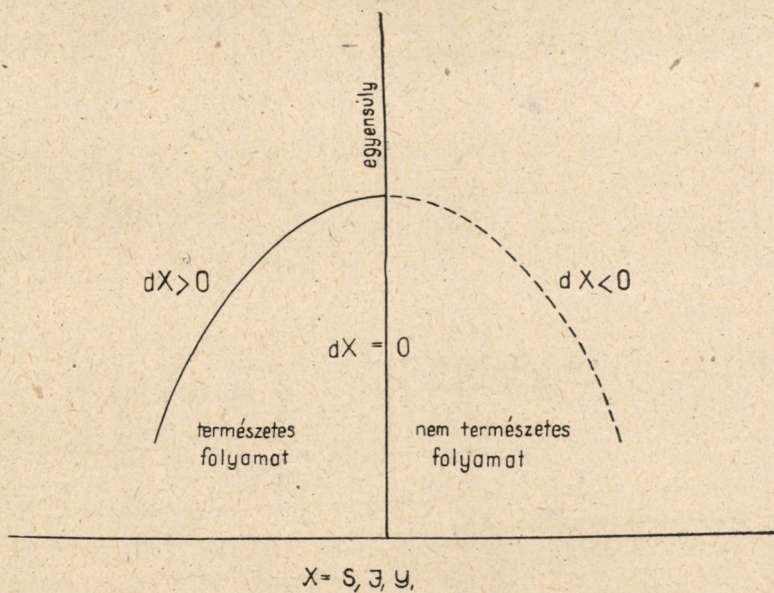
$$G = n\mu \quad 1.27.1$$

vagy (1.21.40) miatt

$$\mu = \frac{G}{n} = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T} = \bar{g} \quad 1.27.2$$



2. ábra



3. ábra

Ennek alapján egy kémiaailag tiszta anyag potenciálja

$$\mu = \bar{G}$$

semmi más, mint a Gibbs-potenciál egy mólra számítva.

Analóg módon definiálhatjuk egykomponensű fázisok összes extenzív nagyságainak egy mólra eső értékét, állandó hőmérséklet és nyomás mellett:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{pT} &\equiv \bar{V} & V &= n\bar{V} \\ \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{pT} &\equiv \bar{U} & U &= n\bar{U} \\ \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{pT} &\equiv \bar{H} & H &= n\bar{H} \\ \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{pT} &\equiv \bar{F} & F &= n\bar{F} \\ \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{pT} &\equiv \bar{G} = \mu & G &= n\bar{G} = n\mu \\ \left(\frac{\partial J}{\partial n}\right)_{pT} &\equiv \bar{J} & J &= n\bar{J} \\ \left(\frac{\partial Y}{\partial n}\right)_{pT} &\equiv \bar{Y} & Y &= n\bar{Y} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{pT} &\equiv \bar{S} & S &= n\bar{S} \end{aligned} \quad 1.27.3$$

vagy, ha az extenzív nagyságot X -vel jelöljük és $\bar{X}$ -al az egy mólra eső nagyságot úgy általánosságban

$$\left(\frac{\partial X}{\partial n}\right)_{pT} = \bar{X} \quad 1.27.3'$$

és

$$X = n\bar{X} \quad 1.27.3''$$

A Gibbs potenciálra vonatkozó fundamentális egyenlet (1.21.4) egy mólra vonatkoztatva így írható fel:

$$\bar{G} = \bar{U} - T\bar{S} + p\bar{V} = \mu \quad 1.27.4$$

Ebből következik, hogy ha a belső energiának és az entrópiának egy mólra eső értékét ($\bar{U}$ és $\bar{S}$) meghatározzuk, úgy egy kémiaailag tiszta anyag kémiai potenciálja is egyértelműen meg van határozva.

A § 1.20-ban történt utalással kapcsolatban rá kell mutatnunk arra, hogy a kémiai potenciál pontos meghatározása ezzel legalább is kémiaailag tiszta anyagra nézve, azaz egykomponensű fázisokra nézve megtörtént.

1.21.11 fundamentális egyenlet 1 mólra számítva

$$d\mu = d\bar{G} = -s dT + \bar{v} dp \quad 1.27.5$$

mivel állandóan $n = 1$ és $dn = 0$

Ha $dp = 0$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -\bar{s} \quad 1.27.6$$

ha pedig $dT = 0$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \bar{v} \quad 1.27.7$$

kifejezés adódik. 1.21.3 és 1.21.4 fundamentális egyenleteket összevonva és egy mólra vonatkoztatva

$$\mu = \bar{g} = \bar{h} - T\bar{s} \quad 1.27.8$$

(6) kifejezést behelyettesítve :

$$\mu - T\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = \bar{h} \quad 1.27.9$$

vagy átalakítva

$$\bar{h} = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T} \right) \right]_p \quad 1.27.10$$

(3). kifejezéseket megkaphatjuk az § 1.12-ben általánosságban az extenzív tulajdonságok és ezek parciális moláris nagyságai közötti kapcsolatokra vonatkozólag bevezetett képletekből. (1.21.22.)

§ 1.28. A Gibbs-Duhem reláció

§ 1.12-ben az extenzív tulajdonságokra és a parciális molekuláris nagyságokra vonatkozólag kitűnt, hogy teljes általánosságban a következő összefüggések állanak fenn :

$$Z = \sum_i n_i \bar{z}_i \quad (1.12.22)$$

$$\bar{z} = \sum_i x_i \bar{z}_i \quad (1.12.23)$$

Ha ezt a két képletet a Gibbs-potenciálra és az abból derivált parciális moláris nagyságra, azaz a kémiai potenciálra vonatkoztatjuk, úgy

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad 1.28.1$$

és

$$\bar{g} = \sum_i x_i \mu_i \quad 1.28.2$$

Ez egyébként egyezik az egy másik úton kapott 1.27.69 egyenlettel. Kitűnik továbbá, hogy általában

$$\sum_i n_i d\bar{z}_i = 0 \quad (1.12.26)$$

és

$$\sum_i x_i d\bar{z}_i = 0 \quad (1.12.27)$$

vagy ismét a *Gibbs*-potenciálra, ill. a kémiai potenciálra vonatkoztatva

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad 1.28.3$$

és

$$\sum_i x_i d\mu_i = 0 \quad 1.28.4$$

Ez az utóbbi két összefüggés akkor áll fenn, ha $dT = 0$ és $dp = 0$. Ha ez a két feltétel nem áll fenn, úgy (1) egyenlet differenciálva :

$$dG = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i \quad 1.28.5$$

és ebből 1.21.11 egyenletet levonva

$$SdT - Vdp + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad 1.28.6$$

eredményhez jutunk. És végül egy mólra vonatkoztatva

$$\bar{s}dT - \bar{v}dp + \sum_i x_i d\mu_i = 0 \quad 1.28.7$$

egyenletet kapjuk. Könnyen látható, hogy (7) egyenlet (4)-é degenerálódik ha $dT = 0$ és $dp = 0$. (7) egyenlet *Gibbs—Duhem reláció* néven ismert. Ennek, állandó nyomásra és állandó hőmérsékletre vonatkozó alakja (3. és 4.) a legismertebb. Levezetése *Gibbs*¹⁴ nevéhez fűződik. *Duhem*¹⁵ könyvében szereplő levezetés lényegben és formában teljesen azonos *Gibbs* levezetésével és ez utóbbit használjuk itt is.

§ 1.29. Több fázisú rendszerek fundamentális egyenletei

Ha egy rendszer több fázisból áll, úgy az extenzív tulajdonságok additív jellegénél fogva a termodinamika fundamentális egyenletei a következő alakot öltik :

$$dU = \sum_{\alpha} T^{(\alpha)} dS^{(\alpha)} - \sum_{\alpha} p^{(\alpha)} dV^{(\alpha)} + \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{(\alpha)} dn_i^{(\alpha)} \quad 1.29.1$$

$$dF = - \sum_{\alpha} S^{(\alpha)} dT^{(\alpha)} - \sum_{\alpha} p^{(\alpha)} dV^{(\alpha)} + \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{(\alpha)} dn_i^{(\alpha)} \quad 1.29.2$$

$$dH = \sum_{\alpha} T^{(\alpha)} dS^{(\alpha)} + \sum_{\alpha} V^{(\alpha)} dp^{(\alpha)} + \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{(\alpha)} dn_i^{(\alpha)} \quad 1.29.3$$

$$dG = - \sum_{\alpha} S^{(\alpha)} dT^{(\alpha)} + \sum_{\alpha} V^{(\alpha)} dp^{(\alpha)} + \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{(\alpha)} dn_i^{(\alpha)} \quad 1.29.4$$

ahol $\alpha = 1 \dots \dots \dots \varphi$ a fázisok száma. Egyensúly esetén általában $T^{(\alpha)} \equiv T$, $p^{(\alpha)} \equiv p$, és $\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i$, vagyis az intenzív tulajdonságok a rendszer minden részletében azonos nagyságok.

§ 1.30. Hidrosztatikus egyensúly

Egy rendszer álljon két fázisból (α és β), melyek egymással termikus egyensúlyban vannak ($T^{(\alpha)} = T^{(\beta)}$), de hidrosztatikus nyomásuk különböző ($p^{(\alpha)} \neq p^{(\beta)}$). A rendszer tehát csak termikus egyensúlyban van, de hidrosztatikus egyensúly nem áll fenn. Az egyensúly hiánya miatt természetes folyamat megy végbe, melynek eredményeként hidrosztatikus egyensúly áll be. A lezajló folyamatnál pl. az α -fázis térfogata $dV^{(\alpha)}$ értékkel megnövekszik, a β -fázis térfogata ugyanazzal a nagysággal csökken. Az egész rendszer térfogata változatlan. A változás feltétele tehát

$$dV = dV^{(\alpha)} + dV^{(\beta)} = 0$$

vagyis

$$dV^{(\alpha)} = -dV^{(\beta)}$$

ha

$$dT = 0 \text{ továbbá } dW = 0$$

mivel a teljes rendszer térfogatának változatlansága miatt munkateljesítés nem történik. A teljes rendszer szabad energiájának változása (dF) a rendszert alkotó α és β -fázisok szabad energiájának változásából additíve adódik, s mivel a természetes folyamatokra vonatkozó 1.24.14 feltétel szerint a szabad energia csökken, tehát

$$dF^* = dF^{(\alpha)} + dF^{(\beta)} < 0 \quad 1.30.1$$

1.29.2-ből feltételezve, hogy $dn_i = 0$

$$-p^{(\alpha)} dV^{(\alpha)} + p^{(\beta)} dV^{(\alpha)} < 0 \quad 1.30.2$$

Feltételezve továbbá, hogy

$$dV^{(\alpha)} > 0$$

következik :

$$p^{(\alpha)} > p^{(\beta)} \quad 1.30.3$$

Vagyis a nagyobb nyomású α -fázis térfogata ugyanolyan mértékben növekszik, mint ahogy a β -fázisé csökken, s ugyanakkor α -fázis nyomása csökken, β -fázis nyomása pedig nő. A nyomás tehát a magasabb nyomású helyről az alacsonyabb nyomású helyre megy át. E tekintetben a nyomás ugyanúgy viselkedik, mint a hőmérséklet (§ 1.17.) és általában az intenzív tulajdonságok.

Egyensúly a két fázis között akkor áll be, ha 1.24.15. szerint

$$dF = dF^{(\alpha)} + dF^{(\beta)} = 0 \quad 1.30.4$$

$$-p^{(\alpha)} dV^{(\alpha)} + p^{(\beta)} dV^{(\alpha)} = 0 \quad 1.30.5$$

ha $dV^{(\alpha)}$ előjelétől függetlenül

$$p^{(\alpha)} = p^{(\beta)} \quad 1.30.6$$

vagyis ha a két fázis nyomása kiegyenlítődt. Fenti levezetés zárt fázisokra vonatkozik.

A termikus és hidrosztatikus egyensúlyok beállása fentiek alapján teljesen analóg.

§ 1.31. Fázisok komponens egyensúlya

Tekintsünk egy rendszert, mely két fázisból áll (α és β) és a két fázis legyen termikus egyensúlyban, azonban nem szükségszerűen hidrosztatikus egyensúlyban. Állandó hőmérsékleten α fázisból az i -ik kémiai komponens $dn_i^{(\alpha)}$ mennyisége lépjen át a β -fázisba. Az egész rendszer komponens összetétele maradjon állandó, a fázisok, tehát egymással szemben nyitottak, de az egész rendszer zárt. Miután $dT = 0$, 1.29.2 fundamentális egyenlet a következőképpen alakul:

$$dF = - \sum_{\gamma} p^{(\gamma)} dV^{(\gamma)} - \mu_i^{(\alpha)} dn_i^{(\alpha)} + \mu_i^{(\beta)} dn_i^{(\alpha)} \quad (\gamma = \alpha, \beta) \quad 1.31.1$$

mivel a β -fázis n_i komponense ugyanazzal a dn_i értékkel növekszik, mint ahogy az α -fázisé csökken, $-\sum_{\gamma} p^{(\gamma)} dV^{(\gamma)}$ az egész rendszeren végzett munkát jelenti és 1.24.10. szerint

$$dW = - \sum_{\gamma} p^{(\gamma)} dV^{(\gamma)} > dF \quad (\gamma = \alpha, \beta) \quad 1.31.2$$

adódik, ha a végbemenő folyamat természetes.

(1) és (2) összehasonlításból következik, hogy

$$(\mu_i^{(\alpha)} - \mu_i^{(\beta)}) dn_i^{(\alpha)} < 0 \quad 1.31.3$$

Mivel $dn_i^{(\alpha)} < 0$ ($\alpha \rightarrow \beta$), következik

$$\mu_i^{(\alpha)} > \mu_i^{(\beta)} \quad 1.31.4$$

vagyis a dn_i komponens mennyisége abból a fázisból lép ki, melynek kémiai potenciálja nagyobb (α) és abba lép be, melynek kémiai potenciálja alacsonyabb (β). Tehát a komponensek természetes folyamat esetén a magasabb kémiai potenciálú fázisból az alacsonyabb kémiai potenciálú fázisba lépnek át. A kémiai potenciál ugyanolyan jellegű tehát, mint a hőmérséklet és a nyomás.

Egyensúly (reverzibilis folyamat) esetén azonban 1.24.11. szerint

$$dW = dF = - \sum_{\alpha} p^{(\alpha)} dV^{(\alpha)} \quad 1.31.5$$

és ezért (1)-ből

$$(\mu_i^{(\alpha)} - \mu_i^{(\beta)}) dn_i^{(\alpha)} = 0 \quad 1.31.6$$

adódik. Mivel $dn_i^{(\alpha)} \neq 0$, következik, hogy

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)} \quad 1.31.7$$

Egyensúly tehát akkor következik be, ha az i -ik komponens kémiai potenciálja a két fázisban egyenlővé vált.

§ 1.32. Membrán egyensúly

Ha két fázis egymással teljes komponens-egyensúlyban van, azaz az egyensúly beállítására az összes i -komponensek szabadon léphetnek át az egyik fázisból a másikba, míg azok kémiai potenciáljai 1.31.7 értelmében kiegyenlítődtek, úgy

$$\sum_i \mu_i^{(\alpha)} = \sum_i \mu_i^{(\beta)} \quad 1.32.1$$

Ennek azonban nem kell minden adott esetben bekövetkeznie, mert lehetséges olyan egyensúlyi állapot, melyben ugyan

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)} \quad 1.32.2$$

azonban a többi j -komponensre nézve

$$\mu_j^{(\alpha)} \neq \mu_j^{(\beta)} \quad 1.32.3$$

azaz az összes komponensek között, kivéve az i -iket, nem állt be egyensúly. Ugyanakkor nem követelmény a hidrosztatikus egyensúly beállása, vagyis

$$p^{(\alpha)} \neq p^{(\beta)} \quad 1.32.4$$

Ezt az egyensúlyi állapotot *membrán egyensúlynak* nevezzük. A membrán-egyensúly annyit jelent, hogy a két fázis egymással szemben csak az i -ik komponensre vonatkozóan nyílt, a többi komponensre nézve zárt. Ez úgy képzelhető el, hogy a két fázis között egy membrán van, mely csak az i -ik komponenset bocsátja át. (Szemipermeábilis membrán.)

§ 1.33. A kémiai potenciál exakt definíciója

A membrán-egyensúly segítségével módunkban áll a kémiai potenciált $i = 1 \dots \dots \dots k$ komponensből és tetszőleges n számú fázisból álló rendszerre vonatkozóan definiálni.

Feltételezzük, hogy a rendszer két fázisa (α és β) egy membrán által van elkülönítve és a β fázis a rendszer k komponensei közül csak az i -ket tartalmazza, melyre nézve a membrán permeábilis. A β fázis tehát egyetlen egy komponensből áll. A § 1.32.-ben kapott membrán-egyensúly feltétele szerint

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)} \quad 1.33.1$$

Figyelembevételével, hogy § 1,27 szerint egy egyetlen komponensből álló fázis kémiai potenciálja egyenlő az egy mőltra vonatkoztatott, azaz moláris Gibbs-potenciáljával, vagyis

$$\mu_i^{(\beta)} = \bar{G}_i \quad 1.33.2$$

következik, hogy a k komponensből álló fázisban (α) az i -ik komponens kémiai potenciálja (1) miatt ugyancsak

$$\mu_i^{(\alpha)} = \bar{G}_i \quad 1.33.3$$

azaz a k komponensből álló α fázis i -ik komponensének kémiai potenciálja egyenlő a tiszta komponens moláris Gibbs-potenciáljával.

Különböző komponensekre vonatkozólag ezt az eljárást alkalmazva analóg eredményhez jutunk, mely teljesen kielégítő és exakt meghatározását adja a kémiai potenciálnak. Ezzel pótoltuk a § 1.20.-ban a kémiai potenciál meghatározására vonatkozólag említett hiányosságokat.

Mindezek alapján

$$\begin{aligned} G &= n_1 \bar{G}_1 + n_2 \bar{G}_2 + \dots + n_i \bar{G}_i + \dots + n_k \bar{G}_k = \\ &= n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 + \dots + n_i \mu_i + \dots + n_k \mu_k = \sum_i n_i \mu_i \end{aligned} \quad 1.33.4$$

vagy pedig

$$\begin{aligned} \bar{G} &= x_1 \bar{G}_1 + x_2 \bar{G}_2 + \dots + x_i \bar{G}_i + \dots + x_k \bar{G}_k = \\ &= x_1 \mu_1 + x_2 \mu_2 + \dots + x_i \mu_i + \dots + x_k \mu_k = \sum x_i \mu_i \end{aligned} \quad 1.33.5$$

Mivel ezek az összefüggések teljesen azonosak az extenzív és a hozzátartozó intenzív tulajdonságok közötti általános kapcsolatokkal (1.12.22., ill. 1.12.23.) a Gibbs-potenciál extenzív tulajdonság, a kémiai potenciál pedig intenzív tulajdonság. A kémiai potenciál intenzív tulajdonság-jellege következik abból is, hogy egyensúly esetén értéke az egész rendszer minden részében teljesen azonos (1.31.7.).

IRODALOM

1. Wilh. Ostwald., Principien der Chemie. (1907.)
2. M. Born, Physik. Zschr. 22. 218. 249, 282 (1921).
3. M. Planck, Ann. Physik. 30, 563 (1887).
4. I. Beke M., Differenciál és integrálszámítás. II. köt. 54. old. (1916.)
5. E. A. Guggenheim, Thermodynamics, (1949).
6. C. Carathéodory, Math. Ann. 67. 355 (1909).
7. T. Ehrenfest-Affanassjeva, Zschr. f. Physik 33, 933 (1925) : 34, 638 (1925) : Zsurn. fiziki 5, 3. 1938).
8. I. pl. Sztyepanov, V. V., Kursz differencialnich uravnenij, Moskva—Leningrad 1937.
9. M. Born, I. c. 282. old.
10. J. W. Gibbs, Collected Works I. köt. 63. old. (1948).
11. M. Massieu, Comptes rend. 69. 858, 1057 (1869).
12. J. W. Gibbs, I. c. I. köt. 86. old.
13. F. H. Mc Dougall, Thermodynamics and Chemistry. (1948).
14. J. W. Gibbs, I. c. I. köt. 86—88. old. (86—98. egyenl).
15. Duhem, Le Potentiel Thermodynamique et ses applications (1886) 33. old.

II. FEJEZET

2. ALAPFOGALMAK

II. REAGÁLÓ KOMPONENSEKBŐL ÁLLÓ RENDSZEREK

§ 2.01. Kémiai reakciók zárt rendszerben

Az eddigiek folyamán csak olyan uniform rendszerekről volt szó, melyekben a kémiai komponensek között kémiai reakciók nem mentek végbe; egy szóval zárt rendszerekben a komponensek mennyisége és aránya teljesen változatlan volt. Ez azonban csak különleges eset és általánosságban azt állíthatjuk, hogy a komponensek között kölcsönhatás lehetséges és az ellenkezője kivételt képez. (A rendszer uniform jellegének kritériuma ugyanis csak a termikus és hidrodinamikus (mechanikai) egyensúly, de sem komponens egyensúlynak, sem kémiai egyensúlynak nem kell fennállania.) Az egyes komponensek mennyisége és aránya a rendszeren belül általánosságban megváltozhat. Ha fenntartjuk azt a követelményt, hogy a rendszerből egyetlen egy komponens sem léphet sem ki, sem be, úgy az esetleg végbemenő kémiai reakciók ellenére zárt rendszerrel van dolgunk. A reakciók sorába iktatjuk azokat a változásokat is, melyeknél valamely komponens módosulátváltozáson vagy pedig fizikai állapotváltozáson megy át.

Ha egyetlen fázisból álló zárt rendszert vizsgálunk, melynek komponensei között egyetlen egy reakció játszódik le és az egyes komponensek molszáma n_i (ahol $i = 1 \dots k$) és az i -ik komponens sztöchiometrikus együtthatója a reakcióban ν_i , úgy a reakció menetére vonatkozólag felírhatjuk, hogy

$$n_i - n_i^0 = \nu_i \xi \quad 2.01.1$$

ha n_i^0 az i -ik komponens molszámát jelenti $t=0$ időpontban és ξ a *Th. De Donder*¹ által bevezetett »reakció haladottságának foká«. ξ egy arányossági tényező, melynek értéke $t=0$ időpontban zérus és a reakció teljes befejezésekor $\xi = 1$, vagyis, ha az i -ik komponensnek a sztöchiometrikus egyenletnek megfelelő ν_i számú molekulája eltűnt, ill. keletkezett. (1) egyenlet alapján az n_i variábilisok n_i^0 és ξ által helyettesíthetők. Ennek folytán határozott kezdeti $\sum_i n_i^0$ tömegű

zárt rendszerek termodinamikai állapotát két állapotvariábilison (pl. p és T) kívül a ξ kémiai variábilis határozza meg. n_i^0 és $\sum_i n_i^0$ konstans nagyságok.

ξ -t független változónak fogadva el, a folyamat ideje alatt p és T ξ jól definiált függvényeként mutatkozik.

(1) egyenlet az i -ik komponens M_i konstans molekulásúlyával szorozva

$$(n_i - n_i^0) M_i = \nu_i M_i \xi \quad 2.01.2$$

és az egyenletet minden egyes i -komponensre kiterjesztve és összegezve

$$\sum_i \nu_i M_i = 0 \quad 2.01.3$$

eredményhez jutunk, figyelembevétel, hogy a reakció tartama alatt a rendszer tömege változatlan, tehát

$$\sum_i n_i M_i = \sum_i n_i^0 M_i \quad 2.01.4$$

(3) a reakció sztöchiometrikus egyenletét jelenti és lényegében a tömeg megmaradását fejezi ki a reakció folyamata alatt. Ha a reakcióegyenlet jobboldalán szereplő (keletkező) komponensek sztöchiometrikus koefficienseit konvenció alapján pozitívoknak vesszük, az egyenlet baloldalán lévőket (eltűnő) pedig negatívoknak, úgy (3) egyenlet két részre bontható. A negatív sztöchiometrikus tényezőjű, tehát eltűnő komponenseket i' -vel, a keletkező, tehát pozitív sztöchiometrikus együtthatójú komponenseket pedig i'' -vel jelölve :

$$\sum_{i''} \nu_{i''} M_{i''} + \sum_{i'} \nu_{i'} M_{i'} = 0 \quad 2.01.5$$

Az a feltételezés, hogy $\nu_{i'} < 0$ és $\nu_{i''} > 0$, egyben azt is jelenti, hogy a reakció balról jobbfelé halad. Ennek következtéként ξ -variábilis a reakció folyamán (1) miatt ugyancsak növekszik.

(1), ill. (2) az idő szerint differenciálva

$$\frac{dn_i}{dt} = \nu_i \frac{d\xi}{dt} \quad 2.01.6$$

kifejezést szolgáltatja, mivel az n_i^0 kezdeti mólszámok konstansoknak tekinthetők, tehát

$$\frac{dn_i^0}{dt} = 0 \quad 2.01.7$$

(6) így is írható

$$\frac{dn_i}{d\xi} = \nu_i \quad 2.01.8$$

§ 2.02. A reakciósebesség

De Donder² ξ változó (a reakció haladottságának foka) segítségével határozta meg a reakciósebességet :

$$c = \frac{d\xi}{dt} \quad 2.02.1$$

és ξ a § 2.01.-ben foglalt módon az idő függvényének tekintendő :

$$\xi \equiv \xi(t) \quad 2.02.2$$

Mivel mindig $dt > 0$

$$d\xi \geq 0$$

mellett

$$c \geq 0$$

áll fenn. 2.01.6 ezek alapján :

$$\frac{dn_i}{dt} = \nu_i c \quad 2.02.3$$

Ha $\nu_i > 0$, a reakciósebesség és dn_i/dt előjele azonos. Bevezetve a moláris koncentrációt, azaz

$$\bar{n}_i = \frac{n_i}{V} \quad 2.02.4$$

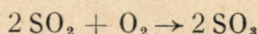
ahol V a rendszer térfogata, 2.02.3. értelmében

$$\frac{d\bar{n}_i}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{n_i}{V} \right) = \frac{\nu_i c}{V} - \frac{n_i}{V^2} \cdot \frac{dV}{dt} \quad 2.02.5$$

adódik. Ha a reakció folyamán $V = konst.$, vagyis $\frac{dV}{dt} = 0$

$$\frac{d\bar{n}_i}{dt} = \frac{\nu_i c}{V} \quad 2.02.6$$

Példa :



$$\nu_1 = -2 \quad \nu_2 = -1 \quad \nu_3 = 2$$

$$n_1 = n_1^0 - 2\xi \quad \frac{dn_1}{d\xi} = -2$$

$$n_2 = n_2^0 - \xi \quad \frac{dn_2}{d\xi} = -1$$

$$n_3 = n_3^0 + 2\xi \quad \frac{dn_3}{d\xi} = 2$$

$$\frac{dn_1}{dt} = -2c \quad \frac{d\bar{n}_1}{dt} = -\frac{2c}{V}$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -c \quad \frac{d\bar{n}_2}{dt} = -\frac{c}{V}$$

$$\frac{dn_3}{dt} = 2c \quad \frac{d\bar{n}_3}{dt} = \frac{2c}{V}$$

§ 2.03. Több egymástól független szimultán reakció zárt rendszerekben

Ha egy zárt rendszerben $i = 1 \dots k$ számú komponens között nem egyetlen egy sztöchiometrikus egyenlet által kifejezhető kémiai reakció megy

végbe, hanem $q = 1 \dots r$ számú, egymástól független reakció, úgy az egyetlenegy 2.01.3. sztöchiometrikus kapcsolat helyett q számú áll fenn és így

$$\sum_q \sum_i \nu_{iq} M_i = 0 \quad 2.03.1$$

ahol ν_{iq} az i -ik komponens sztöchiometrikus együtthatóját jelenti a q -ik reakcióban. Ennek megfelelően a 2.01.8. kapcsolat általánosságban a következő:

$$\frac{d_q n_i}{d\xi_q} = \nu_{iq} \quad 2.03.2$$

ahol $d_q n_i$ jelenti az i -ik komponens mólszámának változását dt idő alatt a q -ik reakció következtében, ξ_q pedig a q -ik reakció haladottságának foka. A q -ik reakció sebessége tehát:

$$c_q = \frac{d\xi_q}{dt} \quad \text{és} \quad \frac{d_q \bar{n}_i}{dt} = \nu_{iq} c_q \quad 2.03.3$$

Egy komponens totális változása az összes q -reakció folytán

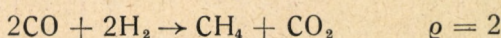
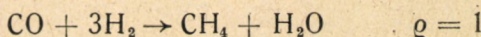
$$dn_i = \sum_q d_q n_i \quad 2.03.4$$

2.03.3. és 2.03.4. egyenletek figyelembevételével

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_q \nu_{iq} c_q \quad 2.03.5$$

egyenletet kapjuk.

Példa:



$$i = 1 \dots 5; \quad \text{CO} (i = 1); \quad \text{H}_2 (i = 2); \quad \text{CH}_4 (i = 3)$$

$$\text{H}_2\text{O} (i = 4); \quad \text{CO}_2 (i = 5)$$

$$q = 1; \quad \nu_{11} = -1; \quad \nu_{21} = -3; \quad \nu_{31} = 1; \quad \nu_{41} = 1$$

$$q = 2; \quad \nu_{12} = -2; \quad \nu_{22} = -2; \quad \nu_{32} = 1; \quad \nu_{52} = 1$$

$$\frac{d_1 n_1}{d\xi_1} = -1; \quad \frac{d_1 n_2}{d\xi_1} = -3; \quad \frac{d_1 n_3}{d\xi_1} = 1; \quad \frac{d_1 n_4}{d\xi_1} = 1$$

$$\frac{d_2 n_1}{d\xi_2} = -2; \quad \frac{d_2 n_2}{d\xi_2} = -2; \quad \frac{d_2 n_3}{d\xi_2} = 1; \quad \frac{d_2 n_5}{d\xi_2} = 1$$

(4) miatt

$$dn_1 = -d\xi_1 - 2d\xi_2 \quad dn_4 = d\xi_1$$

$$dn_2 = -3d\xi_1 - 2d\xi_2 \quad dn_5 = d\xi_2$$

$$dn_3 = d\xi_1 + d\xi_2$$

§ 2.04. Több fázisból álló zárt rendszerben lefolyó kémiai reakció

A zárt rendszer álljon $\alpha = 1 \dots \dots \varphi$ számú fázisból és a komponensek száma ismét $i = 1 \dots \dots k$, legyen. A komponensek között menjen végbe egyetlenegy reakció. Az α -fázisban lévő i -komponensre tehát 2.01.2. értelmében

$$m_i^{(\alpha)} - m_i^{(\alpha)_0} = \nu_i^{(\alpha)} M_i^{(\alpha)} \xi \quad 2.04.1$$

egyenlet érvényes, ha

$$n_i^{(\alpha)} M_i^{(\alpha)} = m_i^{(\alpha)}$$

és

$$n_i^{(\alpha)_0} M_i^{(\alpha)_0} = m_i^{(\alpha)_0}$$

Egy fázis esetén az összes i -komponensre összegezve 2.01.3. miatt

$$\sum_i \nu_i^{(\alpha)} M_i^{(\alpha)} = 0 \quad 2.04.2$$

Több fázis esetén az összegezést az összes fázisokra kiterjesztve

$$\sum_{\alpha} \sum_i \nu_i^{(\alpha)} M_i^{(\alpha)} = 0 \quad 2.04.3$$

A komponensek molekulasúlyát az összes fázisban egyenlőknek fogadva el,

$$\sum_{\alpha} \sum_i \nu_i^{(\alpha)} M_i = 0 \quad 2.04.4$$

(1)-be bevezetve a mólszámokat:

$$n_i^{(\alpha)} - n_i^{(\alpha)_0} = \nu_i^{(\alpha)} \xi \quad 2.04.5$$

és tekintettel 2.01.8. kifejezésre

$$\frac{dn_i^{(\alpha)}}{d\xi} = \nu_i^{(\alpha)} \quad 2.04.6$$

egyenletet kapjuk, vagy 2.02.3. szerint

$$\frac{dn_i^{(\alpha)}}{dt} = \nu_i^{(\alpha)} c^{(\alpha)} \quad 2.04.7$$

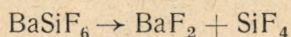
és 2.02.6. szerint

$$\frac{d\bar{n}_i}{dt} = \frac{\nu_i^{(\alpha)} c^{(\alpha)}}{V^{(\alpha)}} \quad 2.04.8$$

kifejezésekhez jutunk.

Példa:

Bárium-szilikofluorid termikus disszociációja³ a következő heterogén reakció értelmében megy végbe:



A rendszer három fázisból, két szilárdból és egy gázfázisból áll.

- a) BaSiF_6 (1. szilárd fázis),
 b) BaF_2 (2. szilárd fázis) és
 c) SiF_4 (3. gázfázis)

$$\begin{aligned} \nu_1^{(1)} &= -1 & \nu_2^{(2)} &= 1 & \nu_3^{(3)} &= 1 \\ (\nu_1^{(2)} &= 0 & \nu_1^{(3)} &= 0 & \nu_2^{(1)} &= 0 & \nu_2^{(3)} &= 0 & \nu_3^{(1)} &= 0 & \nu_3^{(2)} &= 0) \\ n_1^{(1)} &= n_1^{(1)0} + \xi; & n_2^{(2)} &= n_2^{(2)0} + \xi; & n_3^{(3)} &= n_3^{(3)0} + \xi \\ \frac{dn_1^{(1)}}{d\xi} &= -1 & \frac{dn_2^{(2)}}{d\xi} &= 1 & \frac{dn_3^{(3)}}{d\xi} &= 1 \end{aligned}$$

A sztöchiometrikus egyenlet (2.04.3.) pedig

$$-M_1 + M_2 + M_3 = 0$$

Jelentse az i -ik komponensnek a különböző fázisokban fellépő sztöchiometrikus koefficienseinek összegét

$$\nu_i = \sum_{\alpha} \nu_i^{(\alpha)} \quad 2.04.3'$$

Ha az i -ik komponens az összes 0 fázisok közül csak az egyikben vesz részt kémiai reakcióban, akkor a fenti összegnek csak egyetlen egy tagja bír véges egészszámú értékkel, a többi zérus. Ezért a 2.04.3. egyenlet ebben az esetben a következő módon egyszerűsödik le:

$$\sum_i \nu_i M_i = 0 \quad 2.04.3''$$

Ha az i -ik komponens változása bármelyik fázisban oly módon megy végbe, hogy a komponens az egyik fázisból egy másik fázisba lép át kémiai reakcióban való részvétel nélkül, úgy mindenkor

$$\nu_i = \sum_{\alpha} \nu_i^{(\alpha)} \quad 2.04.3'''$$

figyelembevéve, hogy a komponensek mólsúlyát az összes fázisokban azonosnak fogadjuk el. Ez könnyen belátható, ha például egy vízből és gőzből álló kétfázisú rendszert vizsgálunk. Ebben az esetben

$$\nu_{\text{H}_2\text{O}}^{(1)} = -1 \quad \text{és} \quad \nu_{\text{H}_2\text{O}}^{(2)} = +1$$

és így

$$\nu_{\text{H}_2\text{O}} = \sum_{\alpha} \nu_{\text{H}_2\text{O}}^{(\alpha)} = \nu_{\text{H}_2\text{O}}^{(1)} + \nu_{\text{H}_2\text{O}}^{(2)} = 0$$

§ 2.05. Több fázisból álló zárt rendszerben lefolyó, több, egymástól független kémiai reakció

Abban az esetben, ha egy zárt rendszer $\alpha = 1 \dots \dots \varphi$ számú fázisból áll és rendszert alkotó $i = 1 \dots \dots k$ számú komponensek között $\varrho = 1 \dots \dots r$

számú egymástól független kémiai reakció játszódik le, úgy a § 2.01.—2.04.-ben foglaltak analógiájára q -számú sztöchiometrikus egyenlet (2.04.3.)

$$\sum_{\alpha} \sum_i \nu_{i\alpha}^{(\alpha)} M_i = 0 \quad 2.05.1$$

érvényes, ahol $\nu_{i\alpha}^{(\alpha)}$ jelenti az α -fázisban levő i -ik komponens sztöchiometrikus együtthatóját a q -ik reakcióban. A fennálló többi összefüggések ilyen módon :

$$\frac{d_q n_i^{(\alpha)}}{d\xi_q} = \nu_{i\alpha}^{(\alpha)} \quad 2.05.2$$

a q -ik reakció sebessége az α -fázisban :

$$c_q^{(\alpha)} = \frac{d\xi_q}{dt} \quad 2.05.3$$

és

$$\frac{d_q n_i^{(\alpha)}}{dt} = \nu_{i\alpha}^{(\alpha)} c_q^{(\alpha)} \quad 2.05.4$$

Egy komponens totális változása az α -fázisban az összes q reakció folyamán :

$$dn_i^{(\alpha)} = \sum_q d_q n_i^{(\alpha)} = \sum_q \nu_{i\alpha}^{(\alpha)} d\xi_q \quad 2.05.5$$

Az összegezést az összes fázisokra, vagyis az egész rendszerre kiterjesztve

$$dn_i = \sum_{\alpha} dn_i^{(\alpha)} = \sum_{\alpha} \sum_q d_q n_i^{(\alpha)} = \sum_{\alpha} \sum_q \nu_{i\alpha}^{(\alpha)} d\xi_q \quad 2.05.6$$

kifejezéshez jutunk. Egyszerűség kedvéért a következő jelölést vezetjük be :

$$\nu_{i\alpha} \equiv \sum_q \nu_{i\alpha}^{(\alpha)} \quad 2.05.7$$

ahol $\nu_{i\alpha}$ az i -ik komponensnek a q -ik reakcióban szereplő sztöchiometrikus koefficienseinek összegét jelenti, az összes α -fázisra kiterjesztve. Ennek folytán a 2.05.1 sztöchiometrikus egyenlet egyszerűbb formát ölt :

$$\sum_i \nu_{i\alpha} M_i = 0 \quad 2.05.8$$

és hasonlóan leegyszerűsödik 2.05.6 is :

$$dn_i = \sum_q \nu_{i\alpha} d\xi_q \quad 2.05.9$$

Ha valamely i -ik komponens reakcióban való részvétel nélkül lép át egyik fázisból egy másik fázisba, úgy $\nu_{i\alpha} = 0$ (2.04.3'''). Ebből következik, hogy 2.05.9 egyenletben szereplő összegezést nem terjeszthetjük ki erre az esetre.

§ 2.06. Kémiai affinitás

A kémiai affinitásnak *J. H. van't Hoff*⁴ által adott meghatározással már a bevezető § 0.05-ben foglalkoztunk. Anélkül, hogy *van't Hoff* és követőjének, *W. Nernst* munkáinak jelentőségét a legkisebb mértékben csorbítanánk, meg kell állapítanunk, hogy az affinitásnak reverzibilis folyamat alapján maximális munkaként történt meghatározása elméletileg nem helytálló, mivel § 1.08.-ban foglaltak alapján a kémiai folyamatok termodinamikailag nem reverzibilisek. Ettől függetlenül azonban a *van't Hoff*-féle affinitás mint maximális munka nem állapotfüggvény jellegű (§ 1.07.). Ennyiben a *van't Hoff*—*Nernst* kémiai termodinamikája lényegében tér el a *J. W. Gibbs* által megalapított módszertől, mely kizárólag állapotfüggvényekkel operál.

Th. De Donder^{1,2} érdeme az affinitás fogalmának állapotfüggvényszerű pontos meghatározása. A következőkben oly rendszert vizsgálunk, melyben csakis irreverzibilis kémiai folyamatok mennek végbe, az irreverzibilis mechanikai folyamatokat kizárjuk.

Az előző § 2.01—05. módjára válasszuk ξ -t, a reakció haladottsága fokát független változónak. Az irreverzibilis kémiai folyamatnál fellépő, nem kompenzált hő (§ 1.15.) függvénye a reakció előrehaladottságának. Ha a reakció foka $d\xi$ értékkel halad előre, *De Donder* alapvető feltevése szerint:

$$dQ' = Ad\xi \geq 0 \quad 2.06.1$$

vagyis a nem-kompenzált hő arányos a reakció haladottságának fokával és mértéke a reakció irreverzibilitásának. A arányossági tényezőt *kémiai affinitásnak* nevezzük. A kémiai affinitás meghatározása tehát

$$A = \frac{dQ'}{d\xi} \quad 2.06.2$$

A meghatározás szerint dQ' nem-kompenzált hő egyedül a reakció haladottsága fokának változásától, $d\xi$ -től függ, de semmi módon sem függ más állapotvariábilisoktól, pl. dp és dT -től. dQ' értéke teljesen független attól, hogy dp és dT értékei milyenek a kémiai folyamatok alatt. Ezért A affinitás független a folyamat mikéntjétől és egyedül a rendszernek t időpontbani állapotától függ. Az affinitás ennél fogva *állapotfüggvény jellegű* és így írható

$$A \equiv A(p, T; n_1, n_2 \dots n_k) \quad 2.06.3$$

Ha a rendszer zárt, úgy 2.01.1 értelmében

$$A = A(p, T; n_1^0 + \nu_1 \xi; n_2^0 + \nu_2 \xi; \dots; n_k^0 + \nu_k \xi) \quad 2.06.4$$

$n_1^0, n_2^0, \dots, n_k^0$ és $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_k$ értékeket adottaknak tekintve

$$A = A(p, T; \xi) \quad 2.06.5$$

Ha a folyamat reverzibilis, $dQ' = 0$ és így

$$dQ' = Ad\xi = 0 \quad 2.06.6$$

vagyis A affinitás és a reakció haladottsága foka ($d\xi$) változásának szorzata reverzibilis folyamatnál zérus. Ez egyértelmű azzal a kijelentéssel, hogy a rendszerben kémiai folyamat nem játszódik le.

§ 2.07. Affinitás és reakciósebesség

A fizikai állapotváltozókat jelöljük általánosságban x és y -nal és tekintsük őket a reakció haladottságának fokával együtt az idő függvényének. Így :

$$x \equiv x(t) \quad y \equiv y(t) \quad \text{és} \quad \xi \equiv \xi(t) \quad 2.07.1$$

Az affinitás ennek folytán :

$$A = A [x(t), y(t), \xi(t)] = A(t) \quad 2.07.2$$

A nem kompenzált hő ugyancsak az idő függvénye. 2.06.1. kifejezés fentiek miatt

$$\frac{dQ'}{dt} = A(t) \frac{d\xi(t)}{dt} \geq 0 \quad 2.07.3$$

A kezdeti t_0 időponttól t végpontig integrálva

$$Q' = \int_{t_0}^t A(t) \frac{d\xi(t)}{dt} dt \quad 2.07.4$$

(3) jelöléseit lerövidítve és 2.02.1. által meghatározott reakciósebességet figyelembe véve

$$\frac{dQ'}{dt} = Ac \geq 0 \quad (dt > 0) \quad 2.07.5$$

adódik. Látható, hogy A és c tehát az affinitás és a reakciósebesség előjele mindig azonos az irreverzibilis folyamat tartama alatt. A előjele ennél fogva megszabja a reakció lefolyásának irányát.

Ha a reakciósebesség zérus ($c = 0$), a rendszer kémiai egyensúlyban van. Ez esetben két lehetőséggel állunk szemben :

1. $c = 0$ és $A = 0$. Az affinitás és a reakciósebesség egyidejűleg zérus és ekkor a rendszert *valódi kémiai egyensúlyban* lévőnek mondjuk.

2. $c = 0$ és $A \neq 0$. A reakciósebesség zérus akkor, amikor az affinitás nem zérus. A rendszert kémiai *álegyensúlyban* lévőnek mondjuk. Ez az eset akkor áll be, amikor pl. hidrogént és klórgázt sötétben összekeverünk. A reakció nem megy végbe. De elegendő a gázkeveréket megvilágítani és a reakció robbanás-szerűen megy végbe sósavgáz képződése mellett.

Látható, hogy $c = 0$ feltétele nem követeli meg azt, hogy egyidejűleg $A = 0$ is fennálljon. Ellenben $A = 0$ feltételből mindenkor következik $c = 0$ feltétel is. Valóban, $A = 0$ miatt 2.06.1. szerint

$$dQ' = Ad\xi = 0 \quad 2.07.6$$

és 2.06.6. értelmében reverzibilis folyamattal állunk szemben. Miután a folyamat nem irreverzibilis, nem is folyhat le természetes (spontán) módon és így $c = 0$. Ebből következik, hogy a valódi kémiai egyensúly feltétele :

$$A = 0 \quad 2.07.6$$

§ 2.08. Az affinitás és a termodinamikai potenciálok

Zárt fázisok termodinamikai potenciáljaira vonatkozó fundamentális egyenletekbe (1.22.2, 4, 6, 8) dQ' értékét *De Donder* fundamentális 2.06.1. egyenletéből behelyettesítve, a következőket kapjuk :

$$dU = TdS - pdV - Ad\xi \quad 2.08.1$$

$$dH = TdS + Vdp - Ad\xi \quad 2.08.2$$

$$dF = -SdT - pdV - Ad\xi \quad 2.08.3$$

$$dG = -SdT + Vdp - Ad\xi \quad 2.08.4$$

Röviden a termodinamikai potenciálok irreverzibilis folyamatokra nézve a következő függvények :

$$U \equiv U(S, V, \xi) \quad 2.08.5$$

$$H \equiv H(S, p, \xi) \quad 2.08.6$$

$$F \equiv F(V, T, \xi) \quad 2.08.7$$

$$G \equiv G(p, T, \xi) \quad 2.08.8$$

Az (1-4) egyenletekből a következő parciális differenciálkapcsolatokhoz jutunk, ha dU -t, dH -t, dF -t és dG -t teljes differenciáloknak tekintjük :

$$\begin{array}{ll} \text{a) } \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V\xi} = T & \text{b) } \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p\xi} = T \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S\xi} = -p & \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S\xi} = V \\ \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{SV} = -A & \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{Sp} = -A \\ \text{c) } \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V\xi} = -S & \text{d) } \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p\xi} = -S \\ \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T\xi} = -p & \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T\xi} = V \\ \left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{VT} = -A & \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{pT} = -A \end{array} \quad 2.08.9$$

Az (1 — 4) egyenletek a zárt rendszer fundamentális egyenleteivé degenerálódnak, ha $A d\xi = 0$ és a (9) kapcsolatok mindegyik csoportjának harmadik tagja $A = 0$ miatt eltűnik, amint ez 1.21.42—44. egyenletekből közvetlenül látható. Rá kell mutatnunk arra az összefüggésre, hogy egy termodinamikai potenciál valamely extenzív állapotváltozó szerinti parciális differenciálhányadosa egy intenzív állapotváltozót, az intenzív változó szerinti parciális differenciálhányados pedig egy extenzív állapotváltozót szolgáltat. Így a belső energia és az enthalpia parciális differenciálhányadosa az entrópia szerint a hőfokhoz

a belső energiának és szabad energiának a térfogat szerinti parciális differenciálhányadosa a nyomáshoz vezet. Ezzel ellentétben az enthalpiának és Gibbs-potenciálnak a nyomás szerinti parciális differenciálhányadosa a térfogathoz, a szabad energiának és a Gibbs-potenciálnak a hőfok szerinti parciális differenciálhányadosa viszont az entrópiához vezet. Ez teljesen analóg nyílt fázisoknál 1.21.57. kapcsolatokra vonatkozó megállapításokkal.

A (9) egyenletekből még következik :

$$A = - \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{SV} = - \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{Sp} = - \left(\frac{\partial F}{\partial \xi} \right)_{TV} = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{pT} \quad 2.08.10$$

A nyílt fázisokra vonatkozó 1.21.17—40. egyenletek analógiájára kifejezhetjük az összes termodinamikai függvényeket és variábilisokat valamely termodinamikai potenciállal. Itt is ki fog tűnni, hogy a választott potenciál mellett a kifejezésekben csak a 2.08.5—8.-ban szereplő variábilisok lépnek fel.

U , F , H és G -t használva a következő négy csoportot kapjuk :

a) *Belső energia :*

$$\begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V\xi} & H &= U - V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S\xi} \\ p &= - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S\xi} & F &= U - S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V\xi} \\ A &= - \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{SV} & G &= U - S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V\xi} - V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S\xi} \end{aligned} \quad 2.08.11$$

b) *Szabad energia :*

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V\xi} & U &= F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V\xi} \\ p &= - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T\xi} & H &= F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V\xi} - V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T\xi} \\ A &= - \left(\frac{\partial F}{\partial \xi} \right)_{VT} & G &= F - V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T\xi} \end{aligned} \quad 2.08.12$$

c) *Enthalpia :*

$$\begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p\xi} & U &= H - p \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S\xi} \\ V &= \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S\xi} & F &= H - S \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p\xi} - p \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S\xi} \\ A &= - \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{Sp} & G &= H - S \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p\xi} \end{aligned} \quad 2.08.13$$

d) *Gibbs-potenciál* :

$$\begin{aligned}
 S &= - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p\xi} & U &= G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p\xi} - p \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T\xi} \\
 V &= \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T\xi} & F &= G - p \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T\xi} \\
 A &= - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{pT} & H &= G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p\xi}
 \end{aligned}
 \tag{2.08.14}$$

Ezen kapcsolatokból a (12) egyenletek közül

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V\xi} \tag{2.08.15}$$

és a (14) egyenletek közül

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p\xi} \tag{2.08.16}$$

Gibbs—Helmholtz egyenletek néven ismereteseek és egyszerű átalakítás útján

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{F}{T} \right)}{\partial T} \right)_{V\xi} = - \frac{U}{T^2} \text{ vagy } U = - T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \right]_{V\xi} \tag{2.08.17}$$

és

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right)_{p\xi} = - \frac{H}{T^2} \text{ vagy } H = - T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right]_{p\xi} \tag{2.08.18}$$

alakra is hozhatók. Ez utóbbi egyenletek formailag azonosak az (1.21.25, 39, 45, 46, 47, 48, 49, 50) egyenletekkel. Csak abban különböznek, hogy n_i helyett ξ áll. Mivel $d n_i = 0$ esetén a komponensek mennyiségében változás nem történhet, tehát reakció sem folyhat le és így $d \xi = 0$, ha $d n_i = 0$. Fordítva ez azonban csak zárt rendszereknél áll. Továbbá μ_i helyett A szerepel.

Miután a *Massieu* potenciál 1.21.12 szerint

$$J = - \frac{F}{T}$$

és 1.21.13 szerint a *Planck*-potenciál

$$Y = - \frac{G}{T}$$

(17), ill. (18) *Gibbs—Helmholtz* egyenletek így is írhatók :

$$U = T^2 \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{V\xi} \quad 2.08.17'$$

$$H = T^2 \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{p\xi} \quad 2.08.18'$$

(17') és (18') formailag azonosak az 1.21.45' és 49' egyenletekkel.

A parciális differenciálhányadosok általános tulajdonsága (feltéve, hogy dz teljes differenciál)

$$\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}$$

miatt a (9) összefüggésekből a következő további kapcsolatok adódnak, pl. a következő módon :

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{S\xi} = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_{p\xi} = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S}$$

A következő négy kapcsolatsoporthoz jutunk :

$$a) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S\xi} = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V\xi}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \xi} \right)_{SV} = - \left(\frac{\partial A}{\partial S} \right)_{V\xi} \quad 2.08.19$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_{SV} = \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{S\xi}$$

$$b) \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{S\xi} = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_{p\xi}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \xi} \right)_{Sp} = - \left(\frac{\partial A}{\partial S} \right)_{p\xi} \quad 2.08.20$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{Sp} = - \left(\frac{\partial A}{\partial p} \right)_{S\xi}$$

$$c) \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T\xi} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V\xi}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{VT} = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V\xi} \quad 2.08.21$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \xi}\right)_{VT} = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T\xi}$$

$$d) \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T\xi} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p\xi}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{pT} = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{p\xi}$$

2.08.22

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{pT} = -\left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_{T\xi}$$

Fenti kapcsolatok megjegyzését megkönnyíti a következő általános szabály mely lényegében azonos a 83. oldalon leírttal, azzal a különbséggel, hogy itt n_i helyett ξ és μ_i helyett A szerepel:

$$\left(\frac{\partial (\text{termikus változó})}{\partial (\text{mechanikai változó})}\right) = \left(\frac{\partial (\text{mechanikai változó})}{\partial (\text{termikus változó})}\right)$$

vagy

$$\left(\frac{\partial (\text{termikus változó})}{\partial (\text{kémiai változó})}\right) = \left(\frac{\partial (\text{kémiai változó})}{\partial (\text{termikus változó})}\right)$$

hagy

$$\left(\frac{\partial (\text{mechanikai változó})}{\partial (\text{kémiai változó})}\right) = \left(\frac{\partial (\text{kémiai változó})}{\partial (\text{mechanikai változó})}\right)$$

ha a parciális differenciálhányadosok előjelétől eltekintünk.

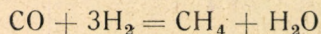
Termikus változók : T és S

Mechanikai változók : p és V

Kémiai változók : A és ξ

Ezeket a változó párokat konjugáltaknak nevezzük és ha pl. az egyik termikus változó fenti kapcsolat baloldalának számlálójában szerepel, úgy a vele konjugált másik termikus változó a jobboldal nevezőjében szerepel. Ha a baloldal nevezőjében van az egyik változó, úgy a vele konjugált, a jobboldal számlálójába kerül.

E parciális differenciálok közötti kapcsolatok gyakorlati jelentősége a következő példákön mutatható be :



reakció térfogatcsökkenéssel jár és pedig az indulásnál meglévő 4 térfogat gázból

a reakció teljes lefolyása után csak 2 térfogat gáz marad. Ez annyit jelent, hogy a térfogat a reakció előrehaladásával csökken, vagyis, ha a reakció $dT = 0$ és $dp = 0$ feltételek mellett megy végbe,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{pT} < 0$$

(22) értelmében

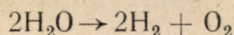
$$\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{pT} = -\left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_{T\xi}$$

és így

$$\left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_{T\xi} > 0$$

tehát az affinitás a nyomással növekszik.

Ha ellenben a reakció térfogatnövekedéssel jár, mint pl. a vízgőz termikus disszociációjánál



úgy ismét $dT = 0$ és $dp = 0$ esetén

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{pT} > 0$$

és (22) miatt

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{pT} = \left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_{T\xi} < 0$$

vagyis az affinitás a nyomással csökken és végeredményben a disszociáció foka kisebb lesz.

Ha a rendszerben kémiai reakció nem játszódik le, azaz $dQ' = Ad\xi = 0$, a (19)–(22) egyenletek a következőkre redukálódnak:

$$\text{a) } \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad 2.08.19$$

$$\text{b) } \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad 2.08.20'$$

$$\text{c) } \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad 2.08.21'$$

$$\text{d) } \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad 2.08.22'$$

Ez közvetlenül 1.21.41—44. egyenletekből igazolható. a , b , c és d relációk azonosak az 1.21.56. egyenletekkel.

§ 2.09. Az affinitás és a kémiai potenciál

2.08.10., ill. 14. szerint a kémiai affinitás és a Gibbs-potenciál között

$$A = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{pT}$$

összefüggés áll fenn. 2.01.8. összefüggést felhasználva

$$A = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{pT} = - \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{pT} \left(\frac{\partial n_i}{\partial \xi} \right)_{pT} = - \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{pT} \quad 2.09.1$$

1.21.40-ből a kémiai potenciált behelyettesítve, a kémiai affinitás és a kémiai potenciál közötti összefüggés következőképp adódik :

$$A = - \sum_i \nu_i \mu_i \quad 2.09.2$$

Tekintettel arra, hogy a reakciót ábrázoló sztöchiometrikus egyenlet jobb és baloldalán szereplő ν_i sztöchiometrikus együtthatók ellenkező előjelűek, 2.01.5. analógiájára fenti egyenlőség következőképpen is írható :

$$A = - \sum_{i'} \nu_{i'} \mu_{i'} - \sum_{i''} \nu_{i''} \mu_{i''} \quad 2.09.3$$

Ha $A = 0$ (2.07.7.) és kémiai egyensúly jön létre,

$$\sum_{i''} \nu_{i''} \mu_{i''} = - \sum_{i'} \nu_{i'} \mu_{i'} \quad 2.09.4$$

vagyis kémiai egyensúly akkor jön létre, ha a reakcióban eltűnő komponensek sztöchiometriai súlyainak megfelelő kémiai potenciálja ($-\sum \nu_{i'} \mu_{i'}$) egyenlő a keletkező komponensek sztöchiometriai súlyának megfelelő i' kémiai potenciállal ($\sum \nu_{i''} \mu_{i''}$). A sztöchiometrikus súlynak a reakcióban résztvevő komponensek molekuláinak számát (ν_i , ill. $\nu_{i''}$) nevezzük. Az eltűnő molekulák negatívoknak veendők ($\nu_{i'} < 0$). Ha a következő rövidítéseket vezetjük be :

$$\sum_{i''} \nu_{i''} \mu_{i''} \equiv A_{i''} \quad 2.09.5$$

úgy

$$- \sum_{i'} \nu_{i'} \mu_{i'} \equiv A_{i'} \quad 2.09.6$$

$$A = A_{i'} - A_{i''} \quad 2.09.7$$

és ha $A = 0$

$$A_{i'} = A_{i''} \quad 2.09.8$$

Ha	$A_{i'} > A_{i''}$	$A > 0$	2.09.9
----	--------------------	---------	--------

ha	$A_{i'} < A_{i''}$	$A < 0$	2.09.10
----	--------------------	---------	---------

(9) jelenti, hogy a reakció az i' komponensek irányából i'' komponensek irányába, vagyis a szokásos kifejezéssel élve balról jobbra halad. (10) ellenben jelenti, a reakciónak ellenkező irányba, i'' komponensektől i' komponensek irányába, vagyis jobbról balra való haladását.

E feltételek alapján a kémiai reakciók irányának meghatározása, valamint a kémiai egyensúly feltétele teljesen analóg módon csatlakozik a termodinamikai rendszerek eddig megismert egyensúlyi feltételeihez és az egyensúlyhoz vezető természetes folyamatok (irreverzibilis folyamatok) irányának feltételeihez. Ezek az egyensúlyok, ill. folyamatok: a) termikus, b) hidrosztatikus, c) komponens kicserélődés, ill. egyensúlyhoz vezető folyamatok. E feltételek a következők:

a) Termikus folyamat (hőcserélődés) és egyensúly (§ 1.17.)

$T^{(\alpha)} > T^{(\beta)}$ ($\Delta T = T^{(\alpha)} - T^{(\beta)} > 0$). Hőátmenet iránya $\alpha \rightarrow \beta$ -fázis (1.17.7). Egyensúly $T^{(\alpha)} = T^{(\beta)}$ ($\Delta T = 0$) esetén áll be.

b) Hidrosztatikus folyamat és egyensúly (§ 1.30.)

$p^{(\alpha)} > p^{(\beta)}$ ($\Delta p = p^{(\alpha)} - p^{(\beta)} > 0$). Nyomáskiegyenlítődés iránya $\alpha \rightarrow \beta$ -fázis (α -fázis térfogata nő, β -fázisé csökken) (1.30.3.) Egyensúly $p^{(\alpha)} = p^{(\beta)}$ ($\Delta p = 0$) esetén áll be.

c) Komponens kicserélődés és egyensúly (§ 1.31.)

$\mu^{(\alpha)} > \mu^{(\beta)}$ ($\Delta \mu = \mu^{(\alpha)} - \mu^{(\beta)} > 0$). Komponens átmenet iránya $\alpha \rightarrow \beta$ -fázis. (1.31.4). Egyensúly $\mu^{(\alpha)} = \mu^{(\beta)}$ ($\Delta \mu = 0$) esetén áll be.

d) Kémiai reakció és egyensúly

$A_i' > A_i''$ és $A > 0$; a reakció iránya balról jobbra (9).

$A_i' = A_i''$ és $A = 0$ esetén egyensúly áll be (8).

$A_i' < A_i''$ és $A < 0$; a reakció iránya jobbról balra (10).

Ha egy egyfázisú rendszer két komponensből áll, melyek egymással

$$\nu_1 R_1 = \nu_2 R_2 \quad 2.09.11$$

sztoichiometrikus egyenlet által vannak kapcsolva, tehát R_1 komponens ν molekulája kémiai reakció útján R_2 komponens ν_2 molekulájává alakul, a reakció lefolyásának feltétele

$$A = -\nu_1 \mu_1 - \nu_2 \mu_2 \quad (\nu_1 < 0) \quad 2.09.12$$

és egyensúly beáll, ha

$$A_2 = \nu_2 \mu_2 = -\nu_1 \mu_1 = A_1 \quad 2.09.13$$

Ha végül feltételezzük, hogy $\nu_1 = -1$ és $\nu_2 = 1$,

$$\text{úgy} \quad A = \mu_1 - \mu_2 \quad 2.09.13'$$

és egyensúly esetén $A = 0$ miatt

$$\mu_1 = \mu_2 \quad 2.09.14$$

Oly reakcióknál, melyeknél a kémiai átalakulás monomolekuláris és mólszám-változás a reakciónál nem következik be, a kémiai egyensúly feltétele az eltűnő és keletkező anyag kémiai potenciáljának egyenlősége.

1.21.55. összefüggések szerint

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{pT} &= \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{Tn_i} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{pT} &= -\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{pn_i} \end{aligned} \quad (1.21.55)$$

§ 1.12.-ben foglaltak miatt a két egyenlet baloldala parciális moláris nagyságoknak felel meg és pedig

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{pT} = \bar{v}_i \quad (1.12.5)$$

és

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{pT} = \bar{s}_i \quad (1.12.20)$$

Ennek folytán

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{Tn_i} = \bar{v}_i \quad 2.09.15$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{pn_i} = -\bar{s}_i \quad 2.09.16$$

Az affinitás és kémiai potenciál összefüggését megállapító (2) egyenletnek T és p szerinti parciális differenciálása által (15) és (16) figyelembevételével:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{pn_i} = -\sum_i \nu_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{pn_i} = \sum_i \nu_i \bar{s}_i \quad 2.09.17$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_{Tn_i} = -\sum_i \nu_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{Tn_i} = -\sum_i \nu_i \bar{v}_i \quad 2.19.18$$

1.12.20., valamint 2.01.8. egyenlet útján

$$\sum_i \nu_i \bar{s}_i = \sum_i \left(\frac{\partial n_i}{\partial \xi}\right)_{pT} \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{pT} = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{pT} \quad 2.09.19$$

valamint

$$\sum_i \nu_i \bar{v}_i = \sum_i \left(\frac{\partial n_i}{\partial \xi}\right)_{pT} \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{pT} = \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{pT} \quad 2.09.20$$

adódik.

Bevezetjük a *fajlagos tágulás* fogalmát $dp = 0$ és $dT = 0$ esetén:

$$\Delta_{pT} \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{pT} \quad 2.09.21$$

vagyis a rendszer térfogatának változását a reakció haladása fokával.

Mivel

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{pT} = \sum_i \nu_i \bar{v}_i = \Delta_{pT} \quad 2.09.22$$

(18) egyenlet így is írható

$$\left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_{Tn_i} = -\Delta_{pT} \quad 2.09.23$$

(2) egyenlet T -vel osztva és állandó p és n_i mellett T szerint differenciálva

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{A}{T}\right)\right]_{pn_i} = -\sum_i \nu_i \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_i}{T}\right)\right]_{pn_i} \quad 2.09.24$$

1.27.10. szerint egy komponensre vonatkozólag

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu}{T}\right) = -\frac{\bar{H}}{T^2} \quad 2.09.24'$$

összefüggés áll fenn és ez (24)-be helyettesítve

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{A}{T}\right)\right]_{pn_i} = \frac{1}{T^2} \sum_i \nu_i \bar{H}_i \quad 2.09.25$$

kifejezéshez vezet.

IRÓDALOM

1. *Th. De Donder*: Leçons de Thermodynamique et de Chimie-Physique (rédigées par A. H. van Dungen et G. van Lerberghe). Paris. 1920. 117. old.
2. *Th. De Donder*: L'Affinité I. k. Paris, 1927. 9. old.; L'Affinité (réd. nouvelle par P. van Rysselberghe) Paris. 1936.
3. *A. Sz. Katz — J. Weichherz (Vándor)*: Zav. Laboratorija 6, 438 (1937).
4. *G. N. Lewis—M. Randall*: Thermodynamics and the free energy of chemical substances. 1923. *Schottky, Ulich, Wagner*: Thermodynamik, 1929. *H. Ulich*: Chemische Thermodynamik, 1930. *J. H. van 't Hoff*: Études de dynamique Chimique. Amsterdam, 1884; Die chemischen Grundlagen nach Menge, Mass und Zeit. Braunschweig 1912; Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. Braunschweig 1901—3. Acht Vorträge über physikalische Chemie. Braunschweig, 1902. *O. Sackur*: Die chemische Affinität und ihre Messung 1908.

III. FEJEZET

3. ALAPFOGALMAK

III. NÉHÁNY ÁLTALÁNOS KIEGÉSZÍTŐ KAPCSOLAT

§ 3.01. Termikus tágulási együttható, nyomás együttható és izotermikus kompressziós-együttható

A termodinamikus rendszer térfogata, mint extenzív tulajdonság teljes differenciált ad. Ha a térfogatot a nyomás és hőmérséklet függvényének tekintjük, úgy

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \quad 3.01.1$$

Tekintsük *tágulási együtthatóként* a

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad 3.01.2$$

kifejezést, *izotermikus kompressziós együtthatónak* pedig

$$\kappa \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad 3.01.3$$

kifejezést fogadjuk el. Ezek tartalmilag jelentik a térfogategység térfogatváltozását a hőmérséklettel (állandó nyomáson), illetve a térfogategység térfogatváltozását a nyomással (állandó hőmérsékleten). (2) és (3)-t behelyettesítve (1)-be

$$dV = \alpha V dT - \kappa V dp \quad 3.01.4$$

vagy másként

$$d \ln V = \alpha dT - \kappa dp \quad 3.01.5$$

Tekintettel arra, hogy dV teljes differenciál

$$\left(\frac{\partial \alpha V}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial \kappa V}{\partial T} \right)_p \quad 3.01.6$$

amiből (2) és (3) figyelembevételével

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial \kappa}{\partial T} \right)_p \quad 3.01.7$$

adódik. Ez közvetlenül is kiadódik (2) és (3)-nak T , ill. p szerinti parciális diffe-

renciálásából. (4) a következő két alakban is írható :

$$dp = \frac{\alpha}{\kappa} dT - \frac{1}{\kappa V} dV = \frac{\alpha}{\kappa} dT - \frac{d \ln V}{\kappa} \quad 3.01.8$$

és

$$dT = \frac{dV}{\alpha V} + \frac{\kappa}{\alpha} dp = \frac{d \ln V}{\alpha} + \frac{\kappa}{\alpha} dp \quad 3.01.9$$

A parciális differenciálokra vonatkozó általános szabály szerint (2) és (3)-ból

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = \frac{\alpha}{\kappa} = \beta p \quad 3.01.10$$

áll fenn, ha

$$\beta \equiv \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad 3.01.11$$

az ú. n. *nyomás koefficiens*. A három koefficiens összefüggését (10) szerint

$$\alpha = \beta \kappa p \quad 3.01.12$$

határozza meg.

§ 3.02. Maxwell-relációk

3.01.10. szerint

$$\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_A = - \frac{\alpha}{\kappa} \quad 3.02.1$$

A termodinamikának zárt rendszerekre vonatkozó fundamentális (1.21.42.) egyenletéből

$$dF = - SdT - pdV \quad (1.21.42)$$

viszont a teljes differenciálokra vonatkozó szabály szerint következik :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha}{\kappa} \quad 3.02.2$$

A termodinamika fundamentális 1.21.44. egyenletéből

$$dG = - SdT + Vdp \quad (1.21.44)$$

3.01.2. figyelembevételével kapjuk a következőt :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \alpha V \quad 3.02.3$$

(2) és (3) összefüggések 1.21.54. és 1.21.55. figyelembevételével is kiadódnak

A (2) és (3) összefüggéseket legelőször *Maxwell*¹ vezette le, és jelentőségük abban áll, hogy bennük az entrópiának a térfogattal, ill. a nyomással való változása könnyen mérhető nagyságokkal (α , κ , V) áll kapcsolatban.

§ 3.03. A termodinamikai potenciálok változása a nyomással állandó hőmérsékleten

Az eddigi levezetések közül egyedül a

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (1.21.51)$$

és

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\alpha V \quad (3.02.3)$$

kapcsolatok ismertek.

1.21.3. és 1.21.4.-ből

$$H = G + TS \quad 3.03.1$$

mely egyenlet konstans hőfokon parciálisan p -szerint differenciálva :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad 3.03.2$$

Fentiek (1.21.51 és 3.02.3) alapján az enthalpia nyomásfüggése $dT = 0$ mellett :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V(1 - \alpha T) \quad 3.03.3$$

1.21.2. és 1.21.4.-ből

$$F = G - pV \quad 3.03.4$$

Ezt $dT = 0$ mellett p szerint parciálisan differenciálva

$$\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T - V - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \kappa p V \quad 3.03.5$$

eredményre jutunk, ha 1.21.51.-et és 3.01.3.-t figyelembe vesszük.
1.21.3. szerint

$$U = H - pV \quad 3.03.6$$

Ezt $dT = 0$ mellett p szerint parciálisan differenciálva

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad 3.03.7$$

és 3.03.3.-ból és 3.01.3.-ból a megfelelő értékeket behelyettesítve

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = V(\kappa p - \alpha T) = \kappa p V(1 - \beta T) \quad 3.03.8$$

összefüggés adódik.

§ 3.04. A termodinamikai potenciálok változása a térfogattal állandó hőmérsékleten

Az eddigi levezetésekben egyedül a

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \quad (1.21.51)$$

és

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\alpha}{\kappa} \quad (3.02.2)$$

kapcsolatok ismertek.

1.21.2. és 1.21.4. egyesítéséből adódó

$$G = F + pV \quad 3.04.1$$

egyenlet konstans hőfokon V szerint parciálisan differenciálva

$$\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T + p + V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \quad 3.04.2$$

és 1.21.51. és 3.01.3. figyelembevételével

$$\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_T = V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{1}{\kappa} \quad 3.04.3$$

kifejezéshez jutunk. 1.21.3. és 1.21.4.-ből

$$H = G + TS \quad 3.04.4$$

$dT = 0$ mellett parciálisan differenciálva V szerint

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_T + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad 3.04.5$$

és 3.04.3.-ból és 3.02.2.-ből a megfelelő helyettesítést elvégezve :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = -\frac{1}{\kappa} (1 - \alpha T) = -\frac{\beta}{\alpha} p (1 - \alpha T) \quad 3.04.6$$

egyenletet kapjuk. Végül 1.21.3. szerint

$$U = H - pV \quad 3.04.7$$

mely $dT = 0$ mellett V szerint differenciálva és 3.01.3.-ból és 3.04.6.-ból a helyettesítéseket elvégezve :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{\alpha}{\kappa} T - p \quad 3.04.8$$

egyenlethez vezet.

§ 3.05. A termodinamikai potenciálok változása a hőmérséklettel és a térfogattal zárt rendszerben

Az előzőekben foglaltak alapján a termodinamikai potenciálok változása a hőmérséklettel és térfogattal kiszámítható. Az entrópiát teljesen differenciálva T és V függvényeként kapjuk

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad 3.05.1$$

és 3.02.2. összefüggés felhasználásával adódik

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \frac{\alpha}{\kappa} dV \quad 3.05.2$$

A termodinamika 1.21.42. fundamentális egyenlete alapján a szabad energia T és V függvénye, mégpedig

$$dF = -SdT - pdV \quad (1.21.42)$$

A belső energia 1.21.41. fundamentális egyenlet szerint

$$dU = TdS - pdV \quad (1.21.41)$$

ahova dS értékét 3.05.2.-ből behelyettesítve a következő egyenlethez jutunk

$$dU = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\alpha}{\kappa} T - p\right) dV \quad 3.05.3$$

1.21.43. fundamentális egyenlet szerint az *enthalpia* változása

$$dH = TdS + Vdp \quad (1.21.43)$$

dS 3.05.2.-ből, dp -t 3.01.8.-ból behelyettesítve

$$dH = \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \frac{\alpha}{\kappa} V\right] dT + \frac{\alpha T - 1}{\kappa} dV \quad 3.05.4$$

kifejezést kapjuk.

A Gibbs-potenciál változása a 1.21.44. szerint

$$dG = -SdT + Vdp \quad (1.21.44)$$

ahová dp -t 3.01.8.-ból behelyettesítve

$$dG = \left(\frac{\alpha}{\kappa} V - S\right) dT - \frac{1}{\kappa} dV \quad 3.05.5$$

§ 3.06. Reverzibilis ciklusok

A teljes differenciált adó állapotvariábilisok vagy állapotfüggvények értéke kizárólag a termodinamikai rendszer állapotától függ és független attól az úttól, melyen a rendszer az adott állapotba jutott. Így egy rendszer belső energiája, entrópiája, szabad energiája stb. egy adott állapotban csakis ezen állapot által meghatározott értékkel rendelkezhet. Ez azt is jelenti, hogy ha egy rendszer állapotát úgy változtatjuk, hogy a változás végén a rendszer eredeti, kiindulási állapotába jusson vissza, úgy az állapotfüggvény értéke ugyanaz lesz a változás végpontján, mint kezdetben volt. A változás tehát zérus. Ennélfogva felírhatjuk, hogy bármilyen teljes körfolyamat (ciklus) esetén, pl. az entrópia változása

$$\Delta S = 0 \quad 3.06.1$$

(l. § 1.14.). Ha a lejátszódó folyamattal kapcsolatban azt a megszorítást tesszük, hogy a folyamat reverzibilis legyen, úgy a reverzibilis folyamatok feltétele:

$$\Delta S = \sum_i \frac{dQ_i}{T_i} \quad 3.06.2$$

(ahol dQ_i jelenti a T_i hőfokon végbemenő hőcserélődést) ha az összes T hőfokokra, melyeken a rendszer a ciklus közben áthalad, elvégezzük az összegezést. Egyesítve (1)-el

$$\sum_i \frac{dQ_i}{T_i} = 0 \quad 3.06.3$$

a reverzibilisen végbemenő ciklus feltételét jelenti. Tekintettel arra, hogy minden $T_i > 0$, egyes dQ_i -változásoknak pozitíveknek, másoknak pedig negatívnak kell lenniök, különben (3) nem lehetne megvalósítható. Ezért az összegezést két részre bontjuk. Az egyik rész tartalmazza a felvett, a másik a leadott hőmennyiségekkel kapcsolatos entrópiaváltozást. Ha dQ_f jelenti a T_f hőfokon felvett pozitív hőmennyiséget és dQ_L a T_L hőfokon leadott negatív hőmennyiséget, úgy (3) így is írható

$$\sum_f \frac{dQ_f}{T_f} = \sum_L \frac{dQ_L}{T_L} \quad 3.06.4$$

A termodinamikai rendszer által végzett munka az I. főtétel értelmében tehát

$$-dW = \sum_i dQ_i = \sum_f dQ_f - \sum_L dQ_L \quad 3.06.5$$

A ciklus termodinamikai hatásfokát

$$\eta = \frac{-dW}{\sum_f dQ_f} = \frac{\sum_f dQ_f - \sum_L dQ_L}{\sum_f dQ_f} = 1 - \frac{\sum_L dQ_L}{\sum_f dQ_f} \quad 3.06.6$$

hányados, azaz a végzett $-dW$ munkának a rendszer által felvett hőhöz való viszonya határozza meg. Az eddigiekben az egyetlen feltétel az volt, hogy a körfolyamat reverzibilisen menjen végbe.

A lehetséges ciklusok közül a Carnot-ciklus a legismertebb, mivel technikailag a legfontosabb. A Carnot-ciklus speciális esete a lehetséges ciklusoknak és az jellemzi, hogy egy maximális és egy minimális hőfok között megy végbe. Hőleadás, ill. felvétel kizárólag a legalacsonyabb ($T_{\min}$), ill. a legmagasabb ($T_{\max}$)

hőfokon megy végbe. A körfolyamatoknak $T_{\max}$ és $T_{\min}$ közötti részében tehát a környezettel semmifele hőcserélődés nem történik, a folyamat ezen része adiabatikus. A *Carnot*-ciklus tehát lényegében két izotermikus és két adiabatikus folyamat összekapcsolásából áll. (4)-ben ennek folytán

$$\text{és} \quad T_f = T_{\max} \quad 3.06.7$$

$$T_L = T_{\min} \quad 3.06.8$$

Miután a *Carnot*-ciklusban csak kétféle hőfok szerepel, (4) így írható

$$\frac{\sum_f dQ_f}{T_{\max}} = \frac{\sum_L dQ_L}{T_{\min}} \quad 3.06.9$$

vagy másként

$$\frac{\sum_L dQ_L}{\sum_f dQ_f} = \frac{T_{\min}}{T_{\max}} \quad 3.06.10$$

Ez behelyettesítve a termodinamikai hatásfok kifejezésébe, (6)-ba

$$\eta = 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}} \quad 3.06.11$$

(11) és (6) összevetéséből látható, hogy a *Carnot*-ciklusra vonatkozó hatásfok semmi módon nem alkalmazható egy tetszőleges reverzibilis ciklusra, melynek esetében

$$\frac{\sum_L dQ_L}{\sum_f dQ_f} \neq \frac{T_{\min}}{T_{\max}} \quad 3.06.12$$

A *Carnot*-ciklus tehát valóban csak igen speciális esete a lehetséges ciklusoknak.

A ciklusokkal általánosságban itt nem foglalkozunk, mivel azok a kémiai termodinamika szempontjából nem lényegesek. Utalunk a speciális technikai termodinamikát tárgyaló munkákra². Itt mindössze a *Carnot*-ciklusnak egy további specializálására akarunk rámutatni, melynél

$$T_{\max} = T_{\min} = T \quad 3.06.13$$

Ebből következik

$$\sum_f dQ_f = \sum_L dQ_L \quad 3.06.14$$

$$-dW = \sum_f dQ_f - \sum_L dQ_L = 0 \quad 3.06.15$$

$$\eta = 0 \quad 3.06.16$$

A vázolt ciklus (13) miatt izotermikus és a végzett munka zérus. Ez utóbbi feltétel tartalma az ú. n. *Moutier-teorémának*, mely a II. főtétel egyik negatív fogalmazásának felel meg (§ 1.18.).

IRODALOM

1. Maxwell: Theory of Heat. 1871. 167. old.
2. E. Schmidt: Technische Thermodynamik, Berlin, 1950.
W. Schüle: Technische Thermodynamik, Berlin, 1930.
В. П. Карпов: Основы технической термодинамики. 1948.
М. Zemansky: Heat and Thermodynamics, 1943.
Fr. Bošnjaković: Technische Thermodynamik, I—II. köt. Dresden, 1948—1951.

IV. FEJEZET

4. ALAPFOGALMAK

IV. TERMIKUS ALAPFOGALMAK

§ 4.01. Reakcióhő és termikus koefficiensek

Az 1. főtétel 1.13.1. miatt

$$dQ = dU + p dV \quad 4.01.1$$

a) A belső energia § 1.07. értelmében teljes differenciált képez és ha független változóként V , T és ξ -t választjuk, úgy

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T\xi} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V\xi} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{VT} d\xi \quad 4.01.2$$

E két egyenletet egyesítve :

$$dQ = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T\xi}\right] dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V\xi} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{VT} d\xi \quad 4.01.3$$

egyenlethez jutunk. Bevezetve a következő jelöléseket

$$p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T\xi} = l_{T\xi} \quad 4.01.4$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V\xi} = C_{V\xi} \quad 4.01.5$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{VT} = -r_{VT} \quad 4.01.6$$

(3) egyenlet következő alakot ölti :

$$dQ = l_{T\xi} dV + C_{V\xi} dT - r_{VT} d\xi \quad 4.01.7$$

$l_{T\xi}$ -t és $C_{V\xi}$ -t termikus *koefficienseknek* nevezzük. $C_{V\xi}$ -t, mint a rendszer állandó térfogat és kémiai összetétel mellett való hőkapacitását értelmezhetjük, mivel $dV = 0$ és $d\xi = 0$ esetén a belső energiának a hőmérséklettel való parciális változásával azonos. r_{VT} a rendszerben végbemenő folyamat *reakcióhője* állandó térfogaton és hőmérsékleten, mert egyenlő a belső energiának a reakció előrehaladottsága fokával való változásával.

r_{VT} előjelét negatívnak választottuk. Ennek oka a következő: ha (2) (3) és (7) egyenletben $dT = 0$ és $dV = 0$, úgy

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{VT} = \left(\frac{\partial Q}{\partial \xi}\right)_{VT} = -r_{VT} \quad 4.01.8$$

Feltételezve, hogy a reakcióra vonatkozólag

$$d\xi > 0$$

továbbá, hogy egy rendszer által felvett hő pozitív, a leadott hő pedig negatív $\left(\frac{\partial Q}{\partial \xi}\right)_{VT} > 0$ csak akkor lehetséges, ha $r_{VT} < 0$ miatt r_{VT} előjelét negatívnak választjuk és fordítva $\left(\frac{\partial Q}{\partial \xi}\right)_{VT} < 0$ csak akkor lehetséges, ha $r_{VT} > 0$ miatt r_{VT} előjele ugyancsak negatív. Ugyanis $\left(\frac{\partial Q}{\partial \xi}\right) > 0$ azt jelenti, hogy a reakció hőt fogyaszt (endoterm) és így a reakcióhő negatív ($r_{VT} < 0$); $\left(\frac{\partial Q}{\partial \xi}\right)_{VT} < 0$ viszont azt jelenti, hogy a reakció hőtermeléssel jár (exoterm): tehát $r_{VT} > 0$.

b) Ha független változóként p , T és ξ -t választjuk, a belső energia teljes differenciálja:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{T\xi} dp + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{p\xi} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{pT} d\xi \quad 4.01.9$$

Ez az egyenlet az 1. főtéttel (4.01.1.) kapcsolva, továbbá figyelembevéve, hogy a térfogat p , T és ξ szerint teljes differenciált ad, a következőképpen alakul:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T\xi} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p\xi} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{pT} d\xi \quad 4.01.10$$

$$dQ = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{T\xi} + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T\xi}\right] dp + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{p\xi} + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p\xi}\right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{pT} + p\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{pT}\right] d\xi \quad 4.01.11$$

Bevezetve a következő rövidítéseket:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{T\xi} + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T\xi} = h_{T\xi} \quad 4.01.12$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{p\xi} + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p\xi} = C_{p\xi} \quad 4.01.13$$

és

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{pT} + p\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{pT} = -r_{pT} \quad 4.01.14$$

úgy

$$dQ = h_{T\xi} dp + C_{p\xi} dT - r_{pT} d\xi \quad 4.01.15$$

egyenlethez jutunk.

A fenti három nagyságot, $h_{T\xi}$, $C_{p\xi}$, r_{pT} -t ugyancsak *termikus koeficienseknek* nevezzük. $C_{p\xi}$ -t állandó nyomás és állandó kémiai összetétel mellett *hőkapacitásnak* nevezzük, mivel $dp = 0$ és $d\xi = 0$ esetén

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{p\xi} = C_{p\xi} \quad 4.01.16$$

Hasonlóan $dp = 0$ és $dT = 0$ esetén

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial \xi}\right)_{pT} = -r_{pT} \quad 4.01.17$$

amiért r_{pT} -t állandó nyomás és állandó hőmérséklet melletti *reakcióhőnek* nevezzük.

A (7) és (15) egyenletekben szereplő $l_{T\xi}$ és $h_{T\xi}$ *termikus koeficiensekként* értelmezhetők, mivel $dT = 0$ és $d\xi = 0$ esetén (7)-ből

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_{T\xi} = l_{T\xi} \quad 4.01.18$$

és ugyancsak $dT = 0$ és $d\xi = 0$ esetén (15)-ből

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_{T\xi} = h_{T\xi} \quad 4.01.18'$$

Láthatjuk ebből, hogy $C_{V\xi}$ és $C_{p\xi}$ analógiájára $l_{T\xi}$ és $h_{T\xi}$ szintén valamilyen kalórikus kapacitást jelentenek, mely kapacitás azonban nem a hőmérséklet emelkedésében, hanem külső munka végzésében és a rendszer potenciális energiájának növekedésében nyilvánul meg.

A (12), (13) és (14) egyenleteket az enthalpia segítségével egyszerűbb alakra hozhatjuk.

1.21.3. fundamentális egyenlet szerint

$$H = U + pV \quad (1.21.3)$$

Sorban parciálisan differenciálva

p -szerint $dT = 0$ és $d\xi = 0$ mellett

T -szerint $dp = 0$ és $d\xi = 0$ mellett

ξ -szerint $dp = 0$ és $dT = 0$ mellett

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T\xi} = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{T\xi} + V + p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T\xi} \quad 4.01.19$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p\xi} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{p\xi} + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p\xi} \quad 4.01.20$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{pT} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{pT} + p \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{pT} \quad 4.01.21$$

Összeadva (19) és (12), (13) és (20), továbbá (14) és (21) egyenleteket

$$-V + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T\xi} = h_{T\xi} \quad 4.01.22$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p\xi} = C_{p\xi} \quad 4.01.23$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{pT} = -r_{pT} \quad 4.01.24$$

adódik.

c) Végül független változóként p , V és ξ -t választva:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{V\xi} dp + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{p\xi} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{pV} d\xi \quad 4.01.25$$

Egyesítve az I. főtétellel (4.01.1.)

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{V\xi} dp + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{p\xi}\right] dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{pV} d\xi \quad 4.01.26$$

mivel (5) miatt

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{V\xi} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V\xi} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{V\xi} = C_{V\xi} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{V\xi} \quad 4.01.27$$

és (13) miatt

$$\begin{aligned} p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{p\xi} &= p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p\xi} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{p\xi} + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{p\xi} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{p\xi} = \\ &= \left[p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p\xi} + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{p\xi}\right] \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{p\xi} = C_{p\xi} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{p\xi} \end{aligned} \quad 4.01.28$$

(26) ezért a következőképpen módosul:

$$dQ = C_{V\xi} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{V\xi} dp + C_{p\xi} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{p\xi} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{pV} d\xi \quad 4.01.29$$

Ha most $dp = 0$ és $dV = 0$, úgy az e feltételek melletti reakcióhő:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial \xi}\right)_{pV} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{pV} = -r_{pV} \quad 4.01.30$$

Ily módon

$$dQ = C_{V\xi} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{V\xi} dp + C_{p\xi} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{p\xi} dV - r_{pV} d\xi \quad 4.01.31$$

§ 4.02. Termikus koeficiensek reverzibilis folyamatok esetén

Reverzibilis folyamatok esetén a nemkompenzált hő zérus (2.07.6)

$$dQ' = Ad\xi = 0 \quad (d\xi = 0)$$

amiért a § 4.01.-ben levezetett 4.01.7., 15. és 31. egyenletek a következő módon egyszerűsödnek :

$$(4.01.7) \quad dQ = l_T dV + C_V dT \quad 4.02.1$$

$$(4.01.15) \quad dQ = h_T dp + C_p dT \quad 4.02.2$$

$$(4.01.31) \quad dQ = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV \quad 4.02.3$$

3.01.2. és 3.01.11. felhasználásával pedig

$$dQ = \frac{C_V}{\beta} d \ln p + \frac{C_p}{\alpha} d \ln V \quad 4.02.3'$$

ahol

$$(4.01.4) \quad l_T = p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad 4.02.4$$

$$(4.01.5) \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad 4.02.5$$

$$(4.01.12 \text{ és } 22.) \quad h_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_V = -V + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_V \quad 4.02.6$$

$$(4.01.13 \text{ és } 23.) \quad C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad 4.02.7$$

tehát $dQ' = 0$ és $d\xi = 0$ esetén

$$r_{VT} = r_{pT} = r_{pV} = 0 \quad 4.02.8$$

§ 4.03. A hőkapacitások (fajhők) kapcsolatai

Ha a belső energiát V , T és ξ függvényeként fogjuk fel, úgy 4.01.2. miatt

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}; \quad \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial \xi} = \frac{\partial^2 U}{\partial \xi \partial V}; \quad \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial \xi} = \frac{\partial^2 U}{\partial \xi \partial T} \quad 4.03.1$$

4.01.4.—6. egyenletek felhasználásával

$$\left(\frac{\partial (l_T \xi - p)}{\partial T} \right)_{V\xi} = \left(\frac{\partial C_{V\xi}}{\partial V} \right)_{T\xi} \quad 4.03.2$$

$$\left(\frac{\partial (l_T \xi - p)}{\partial \xi} \right)_{VT} = - \left(\frac{\partial r_{VT}}{\partial V} \right)_{T\xi} \quad 4.03.3$$

$$\left(\frac{\partial C_{V\xi}}{\partial \xi} \right)_{VT} = - \left(\frac{\partial r_{V\xi}}{\partial T} \right)_{V\xi} \quad 4.03.4$$

Analóg módon $U(p, T, \xi)$ esetén 4.01.12—14. egyenletek felhasználásával, ill. $H(p, T, \xi)$ esetén 4.01.22—24. egyenletek felhasználásával kapjuk :

$$\left(\frac{\partial (h_{T\xi} + V)}{\partial T} \right)_{p\xi} = \left(\frac{\partial C_{p\xi}}{\partial p} \right)_{T\xi} \quad 4.03.5$$

$$\left(\frac{\partial (h_{T\xi} + V)}{\partial \xi} \right)_{pT} = - \left(\frac{\partial r_{pT}}{\partial p} \right)_{T\xi} \quad 4.03.6$$

$$\left(\frac{\partial C_{p\xi}}{\partial \xi} \right)_{pT} = - \left(\frac{\partial r_{pT}}{\partial T} \right)_{p\xi} \quad 4.03.7$$

4) és (7) egyenleteket pedig átalakíthatjuk :

$$\left(\frac{\partial C_{V\xi}}{\partial \xi} \right)_{VT} = \sum_i \left(\frac{\partial n_i}{\partial \xi} \right)_{VT} \left(\frac{\partial C_{V\xi}}{\partial n_i} \right)_{VT} = \sum_i \nu_i \bar{c}_{Vi} \quad 4.03.8$$

és

$$\left(\frac{\partial C_{p\xi}}{\partial \xi} \right)_{pT} = \sum_i \left(\frac{\partial n_i}{\partial \xi} \right)_{pT} \left(\frac{\partial C_{p\xi}}{\partial n_i} \right)_{pT} = \sum_i \nu_i \bar{c}_{pi} \quad 4.03.9$$

segítségével, ahol

$$\left(\frac{\partial C_{V\xi}}{\partial n_i} \right)_{VT} = \bar{c}_{Vi} \quad 4.03.10$$

és

$$\left(\frac{\partial C_{p\xi}}{\partial n_i} \right)_{pT} = \bar{c}_{pi} \quad 4.03.11$$

a parciális moláris hőkapacitásokat jelentik állandó térfogaton, ill. állandó nyomáson, vagyis röviden az állandó térfogat és állandó nyomás melletti moláris fajhőket. Így (8) és (4)-ből következik

$$\left(\frac{\partial r_{VT}}{\partial T} \right)_{V\xi} = - \sum_i \nu_i \bar{c}_{Vi} \quad 4.03.12$$

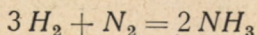
(9) és (7)-ből pedig

$$\left(\frac{\partial r_{pT}}{\partial T} \right)_{p\xi} = - \sum_i \nu_i \bar{c}_{pi} \quad 4.03.13$$

A (12) és (13) egyenletek *Kirchhoff* első (I) és második (II) egyenlete néven ismeretesek. Lényegében azonosak a (4) és (7) egyenletekkel. Látható azonban, hogy e két *Kirchhoff* egyenlet tulajdonképpen tagja (2), (3) és (4), illetve (5), (6) és (7) egyenletcsoportnak. A (2) és (5) egyenlet *Clausius*tól ered, míg a többi egyenlet *de Donder*től származik. Mivel e hat egyenlet egymással szoros kapcsolatban áll, együttesen *Clausius-De Donder* egyenleteknek nevezzük. A (4) és (7) egyenletekről kitént, hogy megfelelő átalakítás után azonosak a *Kirchhoff*-féle egyenletekkel.

A *Kirchhoff* egyenletek gyakorlati értékét az *A. Eucken*¹ által közölt példán lehet bemutatni. Ezt annál is inkább meg kell tennünk, mert mindkét egyenlet

a kémiai egyensúlyok számítása tekintetében a későbbiekben rendkívül fontosnak fog bizonyulni. A példa ammóniának elemeiből való képződésére vonatkozik :



A reakcióhő értéke $T = 273^\circ K$ -nél $r_{p273} = 21.900$ Kal. *Haber* $932^\circ K$ -nél experimentálisan meghatározta a reakcióhőt. A következőkben ki fog tűnni, hogy a *Kirchhoff* egyenlet által számított érték jól megegyezik a *Haber* által kísérletileg meghatározott $r_{p932} = 26.410$ Kal.-val. A reakció komponensének moláris fajhőjét állandó nyomáson a következő empirikus egyenletekkel lehet visszaadni :

$$\overline{c_{pH_2}} = 6,50 + 0,0009 T$$

$$\overline{c_{pN_2}} = 6,50 + 0,0010 T$$

$$\overline{c_{pNH_3}} = 8,04 + 0,0007 T + 5,1 \cdot 10^{-6} T^2$$

A (13) *Kirchhoff* egyenlet szerint

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial r_{pT}}{\partial T} \right)_{p\xi} &= - \sum \nu_i \overline{c_{pi}} = 3 \overline{c_{pH_2}} + \overline{c_{pN_2}} - 2 \overline{c_{pNH_3}} = \\ &= 9,92 + 0,0023 T - 10,2 \cdot 10^{-6} T^2 \end{aligned}$$

A kifejezés 0 és T határok között integrálva

$$r_{pT} = r_{p0} - \int_0^T (9,92 + 0,0023 T - 10,2 \cdot 10^{-6} T^2) dT$$

r_{p0} integrációs konstans a reakcióhőnek $T = 0^\circ K$ melletti értéke. Mivel a fajhőkre vonatkozó empirikus egyenletek csak $T > 273^\circ K$ hőfokokra érvényesek, r_{p0} nem számítható ki pontosan fenti egyenletből, mindössze egy extrapolációs értéket kapunk, mely azonban $T > 273^\circ K$ hőfok tartományban a számításokhoz jól felhasználható. Fent közölt adat alapján $T = 273^\circ K$ -nál a reakcióhő 21.900 kal. Ennek folytán

$$r_{p273} = r_{p0} + \int_0^{273} (9,92 + 0,0023 T - 10,2 \cdot 10^{-6} T^2) dT$$

és ebből

$$r_{p0} = 19.175 \text{ cal.}$$

r_{p0} értékét behelyettesítve és az egyenletet integrálva

$$r_{pT} = 19.175 + 9,92 T + 0,00115 T^2 - 3,4 \cdot 10^{-6} T^3$$

$T = 932^\circ K$ -t helyettesítve, megkapjuk a keresett hőfokon a reakcióhőt, mely

$$r_{p932} = 26.667$$

értékével jól egyezik a *Haber* által talált 26,410 kal.-val. Látható, hogy a reakcióhők *Kirchhoff* egyenletéből kiszámíthatók, ha ismerjük a reakció komponenseknek $C_{pi}(T)$ függvényeit, továbbá valamely hőfokon a reakcióhőt kísérleti adatok alapján.

§ 4.04. A hőkapacitások kapcsolata $dp=0$ vagy $dV=0$ esetén

A belső energiát p , T és ξ függvényének tekintve, a 4.01.9. teljes differenciál érvényes. Ha már most a nyomást V , T és ξ függvényeként értelmezzük:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T\xi} dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V\xi} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial \xi}\right)_{VT} d\xi \quad 4.04.1$$

és dp -t 4.01.9. egyenletbe helyettesítve

$$\begin{aligned} dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T\xi} dV + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{T\xi} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V\xi} + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{p\xi}\right] dT + \\ + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{T\xi} \left(\frac{\partial p}{\partial \xi}\right)_{VT} + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{pT}\right] d\xi \end{aligned} \quad 4.04.2$$

egyenletet kapjuk. (2) összehasonlítva $U(V, T, \xi)$ teljes differenciáljával:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T\xi} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V\xi} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{VT} d\xi \quad 4.04.3$$

a következő összefüggésekhez jutunk

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V\xi} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{p\xi} + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{T\xi} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V\xi} \quad 4.04.4$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{VT} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{pT} + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{T\xi} \left(\frac{\partial p}{\partial \xi}\right)_{VT} \quad 4.04.5$$

Ha most úgy járunk el, hogy a belső energiát V , T és ξ függvényének fogjuk fel, viszont V -t, p , T és ξ függvényeként értelmezzük, úgy 4.01.2. és

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T\xi} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p\xi} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{pT} d\xi \quad 4.04.6$$

alapján, valamint $U(p, T, \xi)$ teljes differenciáljával való összehasonlítás alapján

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{p\xi} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V\xi} + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T\xi} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p\xi} \quad 4.04.7$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{pT} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{VT} + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T\xi} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{pT} \quad 4.04.8$$

összefüggésekhez is juthatunk.

(4)-be a 4.01.5. és 4.01.12. és 13. összefüggéseket helyettesítve

$$C_{p\xi} - C_{v\xi} = -h_{T\xi} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v\xi} + p \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p\xi} + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T\xi} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v\xi} \right] \quad 4.04.9$$

kifejezést kapjuk, mely

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p\xi} + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T\xi} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v\xi} = 0 \quad 4.04.10$$

miatt

$$C_{p\xi} - C_{v\xi} = -h_{T\xi} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v\xi} \quad 4.04.11$$

egyenletté degenerálódik. (10) kifejezéshez úgy jutunk, hogy $V(T, p, \xi)$ teljes differenciáljába, vagyis

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p\xi} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T\xi} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{pT} d\xi \quad 4.04.12$$

$dV = 0$ és $d\xi = 0$ feltételeket vezetjük be. Ha $p(T, V, \xi)$ teljes differenciáljába azaz

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v\xi} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T\xi} dV + \left(\frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_{VT} d\xi \quad 4.04.13$$

$dp = 0$ és $d\xi = 0$ feltételeket vezetjük be, úgy ugyancsak (10) kifejezéshez jutunk. Ennek folytán (11) egyenlet mind állandó V és ξ , mind állandó p és ξ mellett érvényes.

(7) egyenletbe 4.01.4., 5. és 13. kifejezéseket helyettesítve rövid úton

$$C_{p\xi} - C_{v\xi} = l_{T\xi} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p\xi} \quad 4.04.14$$

egyenlethez jutunk. (11) és (14) egybevetéséből pedig látható, hogy

$$l_{T\xi} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p\xi} = -h_{T\xi} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v\xi} \quad 4.04.15$$

§ 4.05. A reakcióhők kapcsolata $dp = 0$ vagy $dV = 0$ esetén

4.04.5. egyenletbe 4.01.6., 12. és 14. összefüggéseket helyettesítve

$$r_{pT} - r_{vT} = h_{T\xi} \left(\frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_{vT} - p \left[\left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{pT} + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T\xi} \left(\frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_{vT} \right] \quad 4.05.1$$

egyenlethez jutunk. Ha $V(p, T, \xi)$ teljes differenciáljába (4.01.10.) $dV = 0$ és $dT = 0$ feltételt vezetjük be

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{pT} + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T\xi} \left(\frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_{vT} = 0 \quad 4.05.2$$

és így

$$r_{pT} - r_{vT} = h_{T\xi} \left(\frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_{vT} \quad 4.05.3$$

lesz. 4.04.8. egyenletbe 4.01.4., 6. és 14. összefüggéseket helyettesítve

$$r_{pT} - r_{VT} = -l_{T\xi} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{pT} \quad 4.05.4$$

egyenlethez jutunk. (3) és (4) egybevetéséből következik

$$h_{T\xi} \left(\frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_{VT} = -l_{T\xi} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{pT} \quad 4.05.5$$

(3), (4) és (5) egyenletekből látható, hogy az állandó nyomáson és térfogaton fellépő reakcióhők közötti kapcsolat teljesen analóg a hőkapacitások között fennálló kapcsolattal. (4.04.11., 14. és 15.)

§ 4.06. Az affinitás és a reakcióhő kapcsolata. A Berthelot — De Donder-teoréma

A mult század közepén *Thomson* (1851) és *Berthelot* azt az elméletet állították fel, hogy a reakcióhő közvetlen mértéke a reakciók »hajtóerejének«, azaz az affinitásnak. *Berthelot* ezt a (»Principe du travail maximum«) maximális munka elve néven ismert feltevését tette kémiai mechanikájának alaptörvényévé a következő fogalmazásban: »Az összes kémiai reakciók közül, melyek külső energia hozzájárulása nélkül mennek végbe, mindig az következik be, melynek a reakcióhője a legnagyobb.« (Fel kell hívni a figyelmet arra, hogy a *Berthelot*-féle »maximális munka« nem áll kapcsolatban az izoterm reverzibilis folyamatoknál szereplő maximális munkával.) Kétségtelen, hogy *Berthelot* teorema a későbbiekben végzett exakt mérések alapján nem bizonyult helyesnek és ezért az irodalomban gyakran egyszerűen tévesnek minősítik és legjobb esetben, mint nem szigorúan érvényes elvet értékelik, mely csökkenő hőmérsékleteken mindinkább pontosabban érvényes. Tény azonban, hogy a *Berthelot*-teoréma kondenzált (szilárd és folyékony) rendszerekben végbemenő reakcióknál igen nagy közelítéssel érvényes.

Miként az alábbiakból ki fog tűnni, a *Berthelot*-teoréma $T \rightarrow 0$ -nál tényleg szigorúan érvényes és $T > 0$ esetben az affinitás és a reakcióhő között határozott összefüggés áll fenn.

1.22.1. és 2.06.2. szerint

$$dQ = dU + pdV = TdS - Ad\xi$$

dQ -t 4.01.7.-ben V , T és ξ függvényeként vezettük le. Ebből az egyenletből dQ -t 1.22.1.-be helyettesítve kapjuk

$$dS = \frac{l_{T\xi}}{T} dV + \frac{C_{V\xi}}{T} dT - \frac{r_{VT} - A}{T} d\xi \quad 4.06.1$$

(1)-t összehasonlítva S -nek V , T és ξ szerinti teljes differenciáljával:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T\xi} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V\xi} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{VT} d\xi \quad 4.06.2$$

következik

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T\xi} = \frac{l_{T\xi}}{T} \quad 4.06.3$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{v\xi} = \frac{C_{v\xi}}{T} \quad 4.06.4$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{vT} = -\frac{r_{vT} - A}{T} \quad 4.06.5$$

kapcsolatokhoz jutunk. Ezek közül (5) így is írható :

$$A = r_{vT} + T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{vT} \quad 4.06.6$$

2.08.21. miatt (6) továbbá így is alakul :

$$A = r_{vT} + T \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{v\xi} \quad 4.06.7$$

(6) egyenlet a *Berthelot—De Donder*-teoréma $dV = 0$ és $dT = 0$ -ra vonatkoztatva, mely semmi más, mint a klasszikus *Berthelot-teoréma* általánosítása. (7) azonos a kémiai affinitásra és reakcióhőre alkalmazott *Gibbs—Helmholtz*-egyenlettel, állandó térfogat esetén (2.08.15.). Mindkét egyenletből kitűnik, hogy a *Berthelot-teoréma* csak akkor érvényes kellő közelítéssel, ha

$$(r_{vT}) \gg T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{vT} \quad 4.06.8$$

illetve

$$(r_{vT}) \gg T \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{T\xi} \quad 4.06.9$$

E feltétel csak igen alacsony hőfokon következik be.

dQ -t 4.01.15. alapján, mint p , T és ξ függvényét használva 1.22.1.-ből és 2.06.2.-ből

$$dS = \frac{h_{T\xi}}{T} dp + \frac{C_{p\xi}}{T} dT - \frac{r_{pT} - A}{T} d\xi \quad 4.06.10$$

egyenlethez jutunk. Ezt összehasonlítva S -nek p , T és ξ szerinti teljes differenciáljával :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T\xi} dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p\xi} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{pT} d\xi \quad 4.06.11$$

következik

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T\xi} = \frac{h_{T\xi}}{T} \quad 4.06.12$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p\xi} = \frac{C_{p\xi}}{T} \quad 4.06.13$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{pT} = -\frac{r_{pT} - A}{T} \quad 4.06.14$$

A harmadik egyenlet (14) átrendezve

$$A = r_{pT} + T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{pT} \quad 4.06.15$$

a Berthelot—De Donder-teorémát fejezi ki $dp = 0$ és $dT = 0$ -ra vonatkoztatva. 2.08.22. miatt

$$A = r_{pT} + T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{p\xi} \quad 4.06.16$$

alakban is írható és így megfelel az affinitásra alkalmazott Gibbs—Helmholtz-egyenletnek állandó nyomás esetén.

(3) egyenlet 2.08.21. miatt

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T\xi} = \frac{l_{T\xi}}{T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V\xi} \quad 4.06.17$$

(12) pedig 2.08.22. miatt

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T\xi} = \frac{h_{T\xi}}{T} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p\xi} \quad 4.06.18$$

E két kifejezés (17, 18) azonos 3.02.2. és 3. összefüggésekkel, vagyis a Maxwell-*relációkkal* és így

$$\frac{l_{T\xi}}{T} = \frac{\alpha}{\kappa} \quad 4.06.19$$

és

$$\frac{h_{T\xi}}{T} = -\alpha V \quad 4.06.20$$

vagy másként:

$$l_{T\xi} = \frac{\alpha}{\kappa} T \quad 4.06.19'$$

és

$$h_{T\xi} = -\alpha VT \quad 4.06.20'$$

4.04.11.-ben $(\partial p / \partial T)_{V\xi}$ értékét (17)-ből helyettesítve

$$C_{p\xi} - C_{V\xi} = - \frac{1}{T} l_{T\xi} h_{T\xi} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V\xi} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p\xi} = T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T\xi} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p\xi}^2 \quad 4.06.21$$

egyenlethez jutunk. Ugyanezt az eredményt kapjuk, ha 4.04.14.-be $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p\xi}$ értékét (18)-ből helyettesítjük. (19) és (20)-ból

$$- \frac{l_{T\xi} h_{T\xi}}{T} = \frac{\alpha^2 VT}{\kappa} \quad 4.06.22$$

és így a hőkapacitások differenciájára nézve az alábbi összefüggést kapjuk:

$$C_{p\xi} - C_{V\xi} = \frac{\alpha^2 VT}{\kappa} \quad 4.06.23$$

3.01.12. szerint

$$\frac{\alpha}{\kappa} = \beta p$$

és így

$$C_{p\xi} - C_{v\xi} = \alpha \beta p VT \quad 4.06.24$$

1.22.2. egyenletből

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV + \frac{A}{T} d\xi \quad 4.06.25$$

összehasonlítva S -nek U , V és ξ szerinti teljes differenciáljával

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{v\xi} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{u\xi} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{uv} d\xi \quad 4.06.26$$

a következő relációkhoz jutunk :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{v\xi} = \frac{1}{T} \quad 4.06.27$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{u\xi} = \frac{p}{T} \quad 4.06.28$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{uv} = \frac{A}{T} \quad 4.06.29$$

(29) átrendezve

$$A = T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{uv} \quad 4.06.30$$

Ez az egyenlet a *Berthelot—De Donder*-egyenlettel analóg, csak hogy hiányzik a reakcióhőt kifejező tag. Ez azt jelenti, hogy $r_{UV} = 0$, vagyis állandó belső energia és térfogat mellett lejátszódó reakciók *reakcióhője zérus*. Független változóként U , V és ξ -t választva, az affinitás tehát az entrópiának a reakció haladottságának foka szerinti parciális differenciálhányadosává redukálódik. Még egyszerűbb kifejezésekhez jutunk, ha változóként S , V és ξ -t választjuk. Ez esetben 1.22.1. miatt

$$dU = TdS - pdV - Ad\xi \quad 4.06.31$$

Ismét összehasonlítva U megfelelő teljes differenciáljával

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{v\xi} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{s\xi} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{sv} d\xi \quad 4.06.32$$

az adódó kapcsolatok a következők :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{v\xi} = T \quad 4.06.33$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{s\xi} = -p \quad 4.06.34$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{sv} = -A \quad 4.06.35$$

Ezek a kapcsolatok azonosak 2.08.9. a) kapcsolatokkal. S és V -t választva változóknak, az affinitás

$$A = - \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{SV} = r_{SV} \quad 4.06.36$$

ha 4.07.6. analógiájára

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{SV} \equiv -r_{SV} \quad 4.06.36'$$

definíciót vezetjük be, azaz, ha a belső energiának a reakció haladottságának foka szerinti parciális differenciálhányadosát az állandó entrópia és térfogat melletti reakcióhővel azonosítjuk.

A reakcióhő és affinitás között tehát a következő négy összefüggést találtuk :

$$A = r_{VT} + T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{VT} \quad (4.06.6)$$

$$A = r_{pT} + T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{pT} \quad (4.06.15)$$

$$A = T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{UV} \quad (r_{UV} = 0) \quad (4.06.30')$$

$$A = r_{SV} \quad \left[\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{SV} = 0 \right] \quad (4.06.35')$$

Látható, hogy a két utolsó egyenletben vagy a reakcióhőre vonatkozó tag (30') vagy az entrópia változására vonatkozó tag (35') zérus. Mindkettő természetes, hiszen az entrópiát állandónak vettük fel egyik esetben, másik esetben pedig a belső energia állandó.

A (4) és (5) egyenleteknek ξ illetőleg T szerinti parciális differenciálása után

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial \xi} = \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{C_{V\xi}}{T} \right) \right]_{VT} = - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{r_{VT} - A}{T} \right)_{V\xi} = \frac{\partial^2 S}{\partial \xi \partial T} \quad 4.06.37$$

A differenciálást végrehajtva

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_{V\xi}}{\partial \xi} \right)_{VT} = - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial r_{VT}}{\partial T} \right)_{V\xi} + \frac{r_{VT}}{T^2} + \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T} \right) \right]_{V\xi} \quad 4.06.38$$

kifejezést kapjuk.

4.03.4. egyenlet miatt

$$\left(\frac{\partial C_{V\xi}}{\partial \xi} \right)_{VT} = - \left(\frac{\partial r_{VT}}{\partial T} \right)_{V\xi}$$

és így

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T} \right) \right]_{V\xi} = - \frac{r_{VT}}{T^2} \quad 4.06.39$$

Hasonló módon a (13) és (14) egyenleteknek ξ , ill. T szerinti parciális differenciálása útján 4.03.7. egyenlet felhasználásával

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T} \right) \right]_{p\xi} = - \frac{r_{pT}}{T^2} \quad 4.06.40$$

(39)-el analóg kifejezéshez jutunk. E két *De Donder*-féle egyenlet közvetlen kapcsolatot létesít a reakcióhő és az affinitás között. (39) és (40) közvetlenül is megkaphatók (7) és (16) átalakítása útján.

4.01.24., 1.27.3. és 2.01.8. egyenletek miatt

$$r_{pT} = - \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{pT} = - \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{pT} \left(\frac{\partial n_i}{\partial \xi} \right)_{pT} = - \sum_i \nu_i \bar{H}_i \quad 4.06.41$$

kapcsolathoz vezetnek.

2.09.25. egyenlet szerint

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T} \right) \right]_{pn_i} = \frac{1}{T^2} \sum_i \nu_i \bar{H}_i$$

Ez az egyenlet (41)-el kapcsolva

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T} \right) \right]_{pn_i} = - \frac{r_{pT}}{T^2} \quad 4.06.42$$

egyenletet szolgáltatja.

Látható, hogy (42) és (40) egyenletek analógok. Az eltérés abban áll, hogy (42)-ben ξ helyett n_i áll. A két egyenlet azonban mégis egyirányúan azonos, mert ha egy rendszerre nézve az a feltétel áll, hogy $dn_i = 0$, vagyis a komponensek aránya változatlan, úgy nyilvánvaló, hogy egyetlen egy reakció sem mehet végbe és így $d\xi = 0$. Ha tehát egy kifejezés konstans n_i mellett érvényes, úgy konstans ξ mellett is érvényes. Fordítva ez nem áll, ha a rendszer ill. fázis nyitott.

Emlékeztetőül a reakcióhőre vonatkozó fenti (41) kifejezés mellé írjuk fel az affinitásra vonatkozó

$$A = - \sum_i \nu_i \mu_i \quad (2.09.2)$$

összefüggést, mely két összefüggés egymással teljesen analóg. Figyelembevéve még, hogy 2.09.19. szerint

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{pT} = \sum_i \nu_i \bar{s}_i$$

a (15) *Berthelot—De Donder-teoréma* a következő módon alakul:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \bar{H}_i - T \sum_i \nu_i \bar{s}_i \quad 4.06.43$$

vagy másként

$$\sum_i \nu_i (T \bar{s}_i + \mu_i - \bar{H}_i) = 0 \quad 4.06.44$$

§ 4.07. Több fázisból álló rendszerek (l. § 1.12, 1.21, 1.29, 2.04, 2.05)

1.29.1—4. több fázisból álló rendszerek fundamentális egyenletei. Ha e rendszerek k komponensből és φ fázisból állanak, úgy a komponenseket az eddigi kettős jelölési mód alapján különböztetjük meg. $n_i^{(\alpha)}$ jelenti az i -ik komponens mólszámát az α -fázisban és $i = 1 \dots k$ és $\alpha = 1 \dots \varphi$. Az extenzív variábilisok összegezését a k komponensre és φ -fázisra kell kiterjeszteni, amit eddig is $\sum_{\alpha} \sum_i$ -vel jelöltünk.

Az α -fázisban levő i -ik komponens kémiai potenciálja :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U^{(\alpha)}}{\partial n_i^{(\alpha)}} \right)_{VS} = \left(\frac{\partial H^{(\alpha)}}{\partial n_i^{(\alpha)}} \right)_{pS} = \left(\frac{\partial F^{(\alpha)}}{\partial n_i^{(\alpha)}} \right)_{VT} = \left(\frac{\partial G^{(\alpha)}}{\partial n_i^{(\alpha)}} \right)_{pT} \quad 4.07.1$$

2.09.1 által kifejezett és az egy fázisban levő komponensek kémiai potenciálja és az affinitás közötti kapcsolatot az összes φ -fázisokra ki kell terjesztenünk és így az egész rendszer affinitása :

$$A = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{pT} = - \sum_{\alpha} \sum_i \nu_i^{(\alpha)} \left(\frac{\partial G^{(\alpha)}}{\partial n_i^{(\alpha)}} \right)_{pT} = - \sum_{\alpha} \sum_i \nu_i^{(\alpha)} \mu_i^{(\alpha)} \quad 4.07.2$$

r_{pT} reakcióhő 4.01.24. alapján :

$$r_{pT} = - \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{pT} = - \sum_{\alpha} \sum_i \nu_i^{(\alpha)} \left(\frac{\partial H^{(\alpha)}}{\partial n_i^{(\alpha)}} \right)_{pT} = - \sum_{\alpha} \sum_i \nu_i^{(\alpha)} \overline{H}_i^{(\alpha)} \quad 4.07.3$$

A rendszer fajlagos dilatációja 2.09.20—22. alapján

$$\Delta_{pT} = \sum_{\alpha} \sum_i \nu_i^{(\alpha)} \overline{V}_i^{(\alpha)} \quad 4.07.4$$

A Gibbs-potenciál egy fázisra vonatkozólag 1.21.69. egyenlet által van meghatározva, φ -fázisra kiterjesztve pedig

$$G = \sum_{\alpha} \sum_i n_i^{(\alpha)} \mu_i^{(\alpha)} \quad 4.07.5$$

1.21.55. egyenleteket

$$\left(\frac{\partial \mu_i^{(\alpha)}}{\partial T} \right)_{pn_i^{(\alpha)}} = - \overline{S}_i^{(\alpha)} \quad 4.07.6$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i^{(\alpha)}}{\partial p} \right)_{Tn_i^{(\alpha)}} = \overline{V}_i^{(\alpha)} \quad 4.07.7$$

és 1.27.10. összefüggést

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^{(\alpha)}}{T} \right) \right]_{pn_i^{(\alpha)}} = - \frac{\overline{H}_i^{(\alpha)}}{T^2} \quad 4.07.8$$

alakban írjuk annak jeléül, hogy α -fázisra vonatkoznak. Miként (4)-ből és 2.08.22-ből látható

$$\Delta_{pT} = \sum_{\alpha} \sum_i \left(\frac{\partial V^{(\alpha)}}{\partial n_i^{(\alpha)}} \right)_{pT} \left(\frac{\partial n_i^{(\alpha)}}{\partial \xi} \right)_{pT} = \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial V^{(\alpha)}}{\partial \xi} \right)_{pT} = \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{pT} =$$

$$= - \left(\frac{\partial A}{\partial p} \right)_{Tn_i} \quad 4.07.9$$

Az összegezésnél 2.09.23. megtartja tehát alakját, és így ugyanaz, mint egyfázisú rendszerek esetén. 4.06.43. is teljesen változatlan marad, miként az azonnal következik, ha (2) egyenletet T -vel osztjuk és állandó p és n_i mellett T szerint differenciáljuk.

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T} \right) \right]_{pn_i} = - \sum_{\alpha} \sum_i \nu_i^{(\alpha)} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^{(\alpha)}}{T} \right) \right]_{pn_i} \quad 4.07.10$$

Figyelembevéve (8) és (3) összefüggéseket

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T} \right) \right]_{pn_i} = \frac{1}{T^2} \sum_{\alpha} \sum_i \nu_i^{(\alpha)} \bar{H}_i^{(\alpha)} = - \frac{r_{pT}}{T^2} \quad 4.07.11$$

§ 4.08. Több szimultán reakció egy fázisból álló rendszerek esetén

A § 2.03. és 2.05.-ben már foglalkoztunk több egyidejűleg lefolyó reakcióval, azonban kizárólag sztöchiometrikus kapcsolatok szempontjából. Az affinitás fogalmának bevezetése, valamint az affinitás kapcsolatainak (pl. a reakcióhővel) megállapítása után az eddigi, egyetlen egy reakcióra vonatkozó eredményeket kiterjeszthetjük oly egyfázisú rendszerekre, melyekben több szimultán reakció megy végbe. Itt is oly rendszereket tételezünk fel, melyek termikus és hidrodinamikus egyensúlyban vannak, de természetesen kémiai egyensúly nem áll fenn.

Teljes általánosságban feltételezzük, hogy a rendszerben

$$q = 1 \dots \dots r$$

számú kémiai reakció játszódik le. Az összes kémiai reakciókból származó (2.06.1) nem kompenzált hő *De Donder* alapfeltételezése szerint

$$dQ' = \sum_q A_q d\xi_q \cong 0 \quad (q = 1 \dots \dots r) \quad 4.08.1$$

vagyis az összegezést az összes reakciókra ki kell terjeszteni. A_q és ξ_q tehát jelentik a q -adik reakció affinitását és a q -adik reakció haladásának fokát. Minden reakciónak tehát külön affinitást tulajdonítunk és így minden reakcióra külön-külön érvényesek a § 2.07.-ben az affinitással és reakciósebességgel kapcsolatban tett megállapítások. Ha tehát az $A_1, A_2 \dots A_r$ affinitások mind zérus értéket vesznek fel, a hozzátartozó $c_1, c_2 \dots c_r$ reakciósebességek is zérusak. Egyben a nem-kompenzált hő is zérus ($dQ' = 0$). Ha csak egyetlen egy affinitás és ezzel együtt a hozzátartozó reakciósebesség nem zérus, tehát valamely

$$A_q \neq 0 \quad \text{és} \quad c_q \neq 0$$

úgy a nem kompenzált hő sem zérus: $dQ' \neq 0$, hanem $dQ' > 0$. Lehetséges az is, hogy a szimultán reakciók nem egyidőben érik el az egyensúlyi állapotot, hanem különböző időpontokban. Tehát a rendszerben nem az összes A_q és c_q nagyságok válnak egyidejűleg zérussá.

1.22.2. értelmében

$$dU = TdS - pdV - dQ'$$

dQ' -t (1)-ből behelyettesítve :

$$dU = TdS - pdV - \sum_q A_q d\xi_q \quad 4.08.2$$

A többi három termodinamikai potenciálra nézve az egyenletek így alakulnak (1.22.4, 6. és 8.-ból)

$$dF = -SdT - pdV - \sum_q A_q d\xi_q \quad 4.08.3$$

$$dH = TdS + Vdp - \sum_q A_q d\xi_q \quad 4.08.4$$

$$dG = -SdT + Vdp - \sum_q A_q d\xi_q \quad 4.08.5$$

a (2), (3), (4) és (5) egyenletekben valamennyi $d\xi_q$ -n kívüli változókat állandóknak véve, tehát

$$dS = 0 \quad dV = 0$$

$$dT = 0 \quad dV = 0$$

$$dS = 0 \quad dp = 0$$

$$dT = 0 \quad dp = 0$$

eredményként

$$-A_q = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi_q}\right)_{SV} = \left(\frac{\partial F}{\partial \xi_q}\right)_{TV} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi_q}\right)_{Sp} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi_q}\right)_{pT} \quad 4.08.6$$

kifejezéseket kapjuk.

(2) és (5) egyenletek analógok az 1.21.8—11. egyenletekkel, (6) kifejezések pedig az 1.21.22., 18., 34. és 40. kifejezésekkel. (1.21.40')

A Berthelot—De Donder-teoréma alanti módon irandó több szimultán reakció esetén :

$$A_q = r_{pT}^{(q)} + T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi_q}\right)_{pT} = r_{pT}^{(q)} + T \left(\frac{\partial A_q}{\partial T}\right)_{p\xi} \quad 4.08.7$$

Ahol A_q jelenti a q -adik reakció affinitását, $r_{pT}^{(q)}$ pedig a q -adik reakció reakció-hőjét, állandó nyomás és hőmérséklet mellett. Könnyen meggyőződhetünk differenciálás és 4.06.42.-vel való összehasonlítás útján, hogy

$$r_{pT}^{(q)} = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A_q}{T}\right)\right]_{p\xi} = -\sum_i \nu_{iq} \bar{H}_i \quad 4.08.8$$

(7) egyenlettel ekvivalens.

A kémiai potenciál és az affinitás összefüggése 2.09.2. értelmében a q -adik reakcióra következő módon érvényes:

$$A_q = - \sum_i \nu_{iq} \mu_i \quad 4.08.9$$

A fajlagos dilatáció a q -adik reakcióra 2.09.21. és 22. szerint

$$\Delta_{pT}^{(q)} \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial \xi_q} \right)_{pT} = \sum_i \nu_{iq} \bar{v}_i \quad 4.08.10$$

és 2.09.23. miatt

$$\left(\frac{\partial A_q}{\partial p} \right)_{Tn_i} = - \Delta_{pT}^{(q)} \quad 4.08.11$$

(1)-ből

$$\frac{dQ'}{dt} = \sum_q A_q \frac{d\xi_q}{dt} = \sum_q A_q c_q \geq 0 \quad 4.08.12$$

egyenlőséghez jutunk, mely a reakciósebességre vonatkozó 2.07.3. egyenlettel analóg. § 2.07.-ben kimutattuk, hogy $dQ' > 0$ miatt az affinitás és a reakciósebesség mindig azonos előjelű, úgy, hogy mindig

$$Ac \geq 0 \quad 4.08.13$$

(12) most már lehetővé teszi

$$\sum_q A_q c_q \geq 0$$

feltétel meg nem sértésével, hogy a szimultán reakciók egy csoportjára nézve

$$Ac \leq 0 \quad 4.08.14$$

legyen. A $q = 1 \dots \dots r$ számú reakciót ennél fogva két csoportra oszthatjuk

$$\frac{dQ'}{dt} = \sum_{\psi} A_{\psi} c_{\psi} + \sum_{\sigma} A_{\sigma} c_{\sigma} \geq 0 \quad 4.08.15$$

ahol

$$\sum_{\psi} A_{\psi} c_{\psi} \geq 0 \quad 4.08.16$$

és

$$\sum_{\sigma} A_{\sigma} c_{\sigma} \leq 0. \quad 4.06.17$$

Ez azonban csak akkor lehetséges, ha

$$-\sum_p A_p c_p \equiv \left| \sum_{\sigma} A_{\sigma} c_{\sigma} \right|. \quad 4.08.18$$

Abban a különleges esetben, ha összesen két szimultán reakció folyik le (15) egyenlet

$$A_1 c_1 + A_2 c_2 \equiv 0 \quad 4.08.15'$$

$$A_1 c_1 \equiv 0 \quad 4.08.16'$$

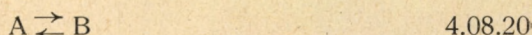
$$A_2 c_2 \equiv 0 \quad 4.08.17'$$

$$A_1 c_1 \equiv |A_2 c_2| \quad 4.08.18'$$

és

$$|c_2| \equiv \frac{A_1 c_1}{|A_2|} \quad 4.08.19$$

Ilyen típusú szimultán reakciókat élő szervezetben lehetett megfigyelni². Rá kell mutatnunk itt *J. Hirniak*³ és *A. J. Lotka*⁴ számításaira, akik *R. Wegscheider*⁵ elméleti előmunkálatai alapján két egymástól független szimultán



reakció kinetikáját számították ki. E számítások eredményeit az alábbi I. táblázatban foglaltuk össze. *A*, *B* és *C* jelentik, a három komponens koncentrációját, *B'* és *C'* pedig a (20) és (21) reakciók sebességét. Látható, hogy az egyensúlyi koncentrációk 0,3333-nál fekszenek. Az $A \longrightarrow B$ reakció 42,7 időegység után túlhalad az egyensúlyi állapoton. A koncentrációja 85,3 időegységnél minimumot ér el és azután a reakció az affinitással ellenkező irányba halad és a koncentráció nő. Ez a termodinamika II. főtétele értelmében csak úgy lehetséges, hogyha a másik szimultán reakció által termelt energia fedezi az affinitás ellen haladó reakció energiaszükségletét. A reakciók irányváltozásai *B'* és *C'* értékekből láthatók. E periodikusan lefutó reakciók léte experimentálisan nincs biztonsággal megalapozva, a fentebb említett biokémiai reakcióktól eltekintve.

A (17), ill. (17') egyenletek mindössze azt állapítják meg, hogy az affinitás és a reakciósebesség ellentétes előjelűek, de semmit sem mondanak arra vonatkozólag, hogy $A_{\sigma} < 0$ és $c_{\sigma} > 0$ vagy pedig $A_{\sigma} > 0$ és $c_{\sigma} < 0$. Ellentétben *Prigogine* és *Defay*⁶ eljárásával, helyes az ilyen energetikailag kapcsolt reakcióknál a reakció irányát, tehát c_{σ} előjelét alapul venni. Ha tehát a reakció balról jobbra halad: $c_{\sigma} > 0$, hogyha jobbról balra halad: $c_{\sigma} < 0$. Ennek megfelelően első esetben $A_{\sigma} > 0$ és $A_{\sigma} c_{\sigma} > 0$, azaz a reakció az affinitásnak megfelelő irányban halad és második esetben ugyancsak $A_{\sigma} > 0$, de a reakció az affinitással ellentétes irányban halad.

I. TÁBLÁZAT

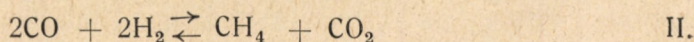
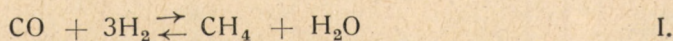
<i>t</i>	A	B	C	B'	C'
0	1	0	0	+ 1	+ 0
1	0,9719	0,0276	0,0005	+ 0,9442	+ 0,0272
2	0,9449	0,0535	0,0015	+ 0,8914	+ 0,0520
4	0,8930	0,1013	0,0057	+ 0,7917	+ 0,0956
8	0,7989	0,1810	0,0203	+ 0,6179	+ 0,1606
16	0,6453	0,2892	0,0654	+ 0,3561	+ 0,2238
21,3	0,5665	0,3333	0,1001	+ 0,2332	+ 0,2332
32	0,4544	0,3776	0,1680	+ 0,0768	+ 0,2096
42,7	0,3883	0,3883	0,2239	0	+ 0,1644
64	0,3333	0,3714	0,2953	— 0,0381	+ 0,0762
85,3	0,3245	0,3511	0,3245	— 0,0266	+ 0,0266
96	0,3254	0,3422	0,3304	— 0,0168	+ 0,0118
128	0,3302	0,3449	0,3349	— 0,0047	0
160	0,3328	0,3331	0,3340	— 0,0003	— 0,0009
170,7	0,3330	0,3330	0,3338	0	
192	0,3333	0,3332	0,3335		
213,3	0,3333	0,3333	0,3334		
224	0,3333	0,3333	0,3333		
256	0,3333	0,3333	0,3333		

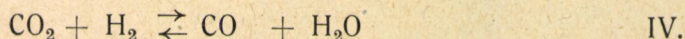
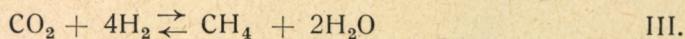
§ 4.09. Szimultán reakciók ekvivalens rendszerei.

A szimultán reakciók elmélete a reakciókinetikai irodalomban tekintélyes helyet foglal el. *R. Wegscheider*⁷ munkái tisztázták a reakciók elméletét, munkái azonban annyira általános elvont jellegűek, hogy nem is váltak közismertté. Ismereteink csak akkor haladtak előre, mikor különleges esetekből kiindulva építették fel a szimultán reakciók elméletét⁸.

Itt szimultán reakciók néhány alapkapcsolatával kell foglalkoznunk, melyek eddigi termodinamikai ismereteinkkel megalapozhatók, tehát nem magával a szimultán reakciók kinetikájával. Vonatkoznak a kapcsolatok elsősorban a sztöchiometriai koefficiensekre, az affinitásokra és a reakcióhőre.

Általánosan ismert nagyipari fontosságánál fogva a vízgáz-metán reakció, vagy ha úgy tetszik fordított irányban, metánnak vízgőzzel szintézisgázzá való konverziója. A vízgáz számos reakció kútforrása lehet, hiszen tudjuk, hogy vízgázból nemcsak metán, hanem általában alifás szénhidrogének, tehát a metán homológjai, fel egészen a magas olvadáspontú, nagy szénatomszámú paraffinokig, telítetlen szénhidrogének (olefinek) és alifás alkoholok (metilalkohol és homológjai) stb. állíthatók elő. Egyszerűség kedvéért itt lényegében azon reakciókra fogunk szorítkozni, melyek metán képződésével kapcsolatosak. Másként a szimultán reakciók oly tömegeivel kellene számolnunk, hogy a viszonyok áttekinthetetlenekké válnának. Csakis négy szimultán reakciót fogunk figyelembe venni:





E szimultán reakció-rendszerben vannak oly reakciók, melyek egymástól teljesen függetlenek (pl. I. és II.), míg más reakciókban az előzőekben keletkezett komponensek tovább reagálnak (pl. III. és IV.). Közös tulajdonságuk e reakcióknak az, hogy kémiai értelemben megfordíthatók.

2.07.3. egyenlet érvényét ϱ számú szimultán reakcióra kiterjesztve

$$\sum_i \nu_{i\varrho} M_i = 0, \quad 4.09.1$$

mely a vízgáz reakció konkrét esetében a következő négy sztöchiometriai egyenletet szolgáltatja

$$-M_{\text{CO}} - 3M_{\text{H}_2} + M_{\text{CH}_4} + M_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \quad (\text{I}')$$

$$-2M_{\text{CO}} - 2M_{\text{H}_2} + M_{\text{CH}_4} + M_{\text{CO}_2} = 0 \quad (\text{II}')$$

4.09.2

$$-M_{\text{CO}_2} - 4M_{\text{H}_2} + M_{\text{CH}_4} + 2M_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \quad (\text{III}')$$

$$-M_{\text{CO}_2} - M_{\text{H}_2} + M_{\text{CO}} + M_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \quad (\text{IV}')$$

I., II., III., IV. és 4.09.2. (I'—IV') sztöchiometriai egyenletek közelebbi vizsgálata azt mutatja, hogy a négy reakcióegyenlet egymástól nem független.

Ha (I') egyenletet 2-vel szorozzuk és ebből II' egyenletet kivonjuk (III') egyenlethez jutunk; ha I' egyenletből II' egyenletet kivonjuk (IV') egyenletet kapjuk. Tehát pontosan úgy járunk el, hogy az I' és II' egyenleteket egy-egy faktorral szorozva és a két egyenletet összegezve a fenti szimultán reakciók III' és IV' egyenleteit kapjuk:

$$2 \times (\text{CO} + 3\text{H}_2 - \text{CH}_4 - \text{H}_2\text{O} = 0) \quad (\text{I}')$$

$$-1 \times (2\text{CO} + 2\text{H}_2 - \text{CH}_4 - \text{CO}_2 = 0) \quad (\text{II}')$$

$$1 \times (\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 - \text{CH}_4 - 2\text{H}_2\text{O} = 0) \quad (\text{III}')$$

és hasonlóan

$$1 \times (\text{CO} + 3\text{H}_2 - \text{CH}_4 - \text{H}_2\text{O} = 0) \quad (\text{I}')$$

$$-1 \times (2\text{CO} + 2\text{H}_2 - \text{CH}_4 - \text{CO}_2 = 0) \quad (\text{II}')$$

$$1 \times (\text{CO}_2 + \text{H}_2 - \text{CO} - \text{H}_2\text{O} = 0) \quad (\text{IV}')$$

Általánosságban mondhatjuk, hogy szimultán reakcióegyenletek között kapcsolatok állhatnak fenn, melyeket sztöchiometriai alaptörvények szabályoznak és pedig ha ϱ reakcióegyenletünk van és ezen egyenletek közül ω független egyenlet van, a többi $\varrho - \omega$ egyenlet az ω egyenletekből, azoknak faktorokkal való szorzása és azt követő algebrai összegezés útján levezethető.

Általánosságban ez így írható fel, ha $\varrho - \omega = \varphi$ jelölést vezetjük be a függő egyenletek jelölésére :

$$\sum_{\gamma} \sum_i f_{\gamma\varphi} \nu_{i\gamma} M_i = \sum_i g_{\varphi} \nu_{i\varphi} M_i \quad (\gamma = 1 \dots \omega) \quad 4.09.3$$

$$(\varphi = 1 \dots (\varrho - \omega))$$

ahol $f_{\gamma\varphi}$ jelenti a γ -ik független reakcióegyenlet szorzófaktorát, melynek útján a φ -ik függő reakcióegyenlethez jutunk. g_{φ} pedig jelenti annak a φ -ik reakcióegyenletnek faktorát, melyet $f_{\gamma\varphi}$ faktorokkal való szorzás útján az ω egyenletekből kapunk. A faktor nagyságára nézve :

$$f_{\gamma\varphi} \leq 0 \quad 4.09.4$$

érvényes, és kikötjük, hogy

$$g_{\varphi} > 0 \quad 4.09.5$$

A $f_{\gamma\varphi}$ faktorokat úgy választhatjuk, hogy $g_{\varphi} = 1$ legyen.

Az ω független reakciókat és a belőlük (3) útján levezethető $\varrho - \omega = \varphi$ reakcióegyenleteket *ekvivalens reakciórendszereknek* nevezzük. (De Donder⁹.)

A vízgáz-metán reakció esetén a faktorok értéke a következő :

$$f_{11} = 2 \quad f_{21} = -1 \quad g_1 = 1 \quad 4.09.6$$

$$f_{12} = 1 \quad f_{22} = -1 \quad g_2 = 1$$

ha az I. és II. egyenleteket és a III. és IV. egyenleteket két ekvivalens reakciórendszernek nevezzük.

Az első ekvivalens rendszer két egyenletére a következő sztöchiometrikus egyenletek érvényesek :

$$\sum_i \nu_{i1} M_i = 0 \quad 4.09.7$$

és

$$\sum_i \nu_{i2} M_i = 0 \quad 4.09.8$$

Ha ezt a két egyenletből álló reakciórendszert az előbbieket értelmében transzformáljuk az ekvivalens reakciórendszerre, úgy a következő sztöchiometrikus egyenletekhez jutunk :

$$\sum_i [f_{11} \nu_{i1} + f_{21} \nu_{i2}] M_i = 0 \quad 4.09.9$$

$$\sum_i [f_{12} \nu_{i1} + f_{22} \nu_{i2}] M_i = 0 \quad 4.09.10$$

A második ekvivalens reakciórendszerre viszont függetlenül az elsőtől felírhatjuk a

$$\sum_i \nu_{i1} M_i = 0 \quad 4.09.11$$

$$\sum_i \nu_{i2} M_i = 0 \quad 4.09.12$$

sztochiometrikus egyenleteket. (9) és (11) már most (3) figyelembevételével szolgáltatja az ekvivalens sztochiometrikus koefficiensek közti összefüggést

$$g_1 \nu_{i1} = f_{11} \nu_{i1} + f_{21} \nu_{i2} \quad 4.09.13$$

és (10) és (12) egyenletek pedig ugyancsak (3) figyelembevételével

$$g_2 \nu_{i2} = f_{12} \nu_{i1} + f_{22} \nu_{i2} \quad 4.09.14$$

eredményezik. Ha az f -szorzókat úgy választjuk, hogy $g = 1$, akkor

$$\nu_{i1} = f'_{11} \nu_{i1} + f'_{21} \nu_{i2} \quad 4.09.15$$

$$\nu_{i2} = f'_{12} \nu_{i1} + f'_{22} \nu_{i2} \quad 4.09.16$$

ahol

$$f'_{11} = \frac{f_{11}}{g_1}, \quad f'_{21} = \frac{f_{21}}{g_1}, \quad 4.09.17$$

$$f'_{12} = \frac{f_{12}}{g_2}, \quad f'_{22} = \frac{f_{22}}{g_2}, \quad 4.09.18$$

(13) és (14), ill. (15) és (16) az ekvivalens reakciórendszerek sztochiometrikus koefficiensei közti összefüggést fejezik ki. Ezek az összefüggések teljes általánosságban így fejezhetők ki (3) segítségével:

$$g_\varphi \nu_{i\varphi} = \sum_\gamma f_{\gamma\varphi} \nu_{i\gamma} \quad \left. \begin{array}{l} \gamma = 1, 2, \dots, \omega \\ \varphi = 1', 2', \dots, (\varrho - \omega)' \end{array} \right\} \quad 4.09.19$$

vagy

$$\nu_{i\varphi} = \sum_\gamma \frac{f_{\gamma\varphi}}{g_\varphi} \nu_{i\gamma} = \sum_\gamma f'_{\gamma\varphi} \nu_{i\gamma} \quad 4.09.20$$

Az affinitás és kémiai potenciál összefüggése az ω független reakcióra vonatkozólag 4.08.9. értelmében

$$A_\gamma = - \sum_i \nu_{i\gamma} \mu_{i\gamma} \quad 4.09.21$$

Ugyanilyen kapcsolat áll fenn $\varphi = \varrho - \omega$ függő egyenletekből álló ekvivalens reakciórendszerek minden egyenletére vonatkozólag:

$$A_\varphi = - \sum_i \nu_{i\varphi} \mu_{i\varphi} \quad 4.09.22$$

Mivel μ_i kémiai potenciál egy oly i -komponenshez tartozó fajlagos moláris nagyság, mely egyedül a $p, T, n_1, \dots, n_k$ állapotváltozóktól függ és egyáltalában nem függ a sztöchiometrikus egyenletek algebrai kapcsolataitól, tehát

$$\mu_{i\gamma} = \mu_{i\varphi} \quad 4.09.23$$

Ezért a (21) és (22) egyenletek így írhatók:

$$A_\gamma = - \sum_i \nu_{i\gamma} \mu_i \quad 4.09.21'$$

és

$$A_\varphi = - \sum_i \nu_{i\varphi} \mu_i \quad 4.09.22'$$

$\nu_{i\varphi}$ értékeit (20)-ból (22')-be helyettesítve

$$A_\varphi = - \sum_i \sum_\gamma f'_{\gamma\varphi} \nu_{i\gamma} \mu_i \quad 4.09.24$$

Az előbbi példára alkalmazva az affinitás egyenletei a következők:

$$\begin{aligned} A_{1'} &= - \sum_i [f'_{11} \nu_{i1} + f'_{21} \nu_{i2}] \mu_i \\ &= - f'_{11} \sum_i \nu_{i1} \mu_i - f'_{21} \sum_i \nu_{i2} \mu_i = \\ &= f'_{11} A_1 + f'_{21} A_2 \end{aligned} \quad 4.09.25$$

Hasonlóan

$$\begin{aligned} A_{2'} &= - \sum_i [f'_{12} \nu_{i1} + f'_{22} \nu_{i2}] \mu_i \\ &= - f'_{12} \sum_i \nu_{i1} \mu_i - f'_{22} \sum_i \nu_{i2} \mu_i \\ &= f'_{12} A_1 + f'_{22} A_2 \end{aligned} \quad 4.09.26$$

Mivel ezekben az összefüggésekben

$$A_1 = - \sum_i \nu_{i1} \mu_i \quad 4.09.27$$

és

$$A_2 = - \sum_i \nu_{i2} \mu_i$$

az első ekvivalens reakciórendszer 1. és 2. reakcióinak affinitását jelenti, úgy meg kell állapítanunk, hogy az affinitásnak az ekvivalens reakciórendszerre való transzformációja ugyanúgy történik, mint a sztöchiometrikus koefficienseké; vagyis a transzformációs egyenletek formálisan azonosak.

A vízgáz-metán példában érvényes f szorzók értékét (6) szerint helyettesítve a sztöchiometrikus transzformációs egyenletek a következők:

$$\nu_{i1}' = 2 \nu_{i1} - \nu_{i2} \quad 4.09.28$$

$$\nu_{i2}' = \nu_{i1} - \nu_{i2}$$

Az affinitások transzformációs egyenletei pedig

$$A_1' = 2 A_1 - A_2 \quad 4.09.29$$

$$A_2' = A_1 - A_2$$

Hasonló módon levezethetők a reakcióhők transzformációs egyenletei is. 4.08.8. szerint

$$r_{pT}^{(\gamma)} = - \sum_i \nu_{i\gamma} \overline{H_i} \quad 4.09.30$$

és mivel

$$\overline{H_{i\gamma}} = \overline{H_{i\varphi}}$$

$$r_{pT}^{(\varphi)} = - \sum_i \nu_{i\varphi} \overline{H_i} \quad 4.09.31$$

$\nu_{i\varphi}$ értékét (20)-ból behelyettesítve (31)-be, kapjuk

$$r_{pT}^{(\varphi)} = - \sum_i \sum_{\gamma} f'_{\gamma\varphi} \nu_{i\gamma} \overline{H_i} \quad 4.09.32$$

Példáinkra alkalmazva a reakcióhő egyenletei a következők:

$$r_{pT}^{(1')} = - \sum_i (f'_{11} \nu_{i1} + f'_{21} \nu_{i2}) \overline{H_i} \quad 4.09.33$$

$$r_{pT}^{(2')} = - \sum_i (f'_{12} \nu_{i1} + f'_{22} \nu_{i2}) \overline{H_i} \quad 4.09.34$$

vagy átalakítva

$$r_{pT}^{(1')} = f'_{11} r_{pT}^{(1)} + f'_{21} r_{pT}^{(2)} \quad 4.09.35$$

$$r_{pT}^{(2')} = f'_{12} r_{pT}^{(1)} + f'_{22} r_{pT}^{(2)} \quad 4.09.36$$

ha

$$r_{pT}^{(1)} = - \sum_i \nu_{i1} \overline{H_i} \quad 4.09.37$$

$$r_{pT}^{(2)} = - \sum_i \nu_{i2} \overline{H_i} \quad 4.09.38$$

az első ekvivalens rendszer első és második reakciójának reakcióhőjét jelentik.

A reakcióhők transzformációja az egyik ekvivalens reakciórendszerrel a második ekvivalens reakciórendszerre tehát ugyanúgy történik, mint a sztöchiometrikus koefficienseké vagy az affinitásoké.

Az f szorzók (6) szerinti értékeit behelyettesítve

$$r_{pT}^{(1')} = 2r_{pT}^{(1)} - r_{pT}^{(2)} \quad 4.09.39$$

$$r_{pT}^{(2')} = r_{pT}^{(1)} - r_{pT}^{(2)} \quad 4.09.40$$

Analógia alapján kimutathatjuk, hogy a 4.08.10. szerinti fajlagos dilatáció hasonlóan transzformálódik az egyik ekvivalens rendszerről a másikra. Ugyanis

$$\Delta_{pT}^{(\gamma)} = \sum_i v_{i\gamma} \bar{v}_i \quad 4.09.41$$

$$\Delta_{pT}^{(\varphi)} = \sum_i v_{i\varphi} \bar{v}_i \quad 4.09.42$$

$v_{i\varphi}$ értékeit (20)-ból (42)-be behelyettesítve

$$\Delta_{pT}^{(\varphi)} = \sum_i \sum_{\gamma} f'_{\gamma\varphi} v_{i\gamma} \bar{v}_i \quad 4.09.43$$

eredményhez jutunk, mely példáinkra alkalmazva

$$\Delta_{pT}^{(1')} = f'_{11} \Delta_{pT}^{(1)} + f'_{21} \Delta_{pT}^{(2)} \quad 4.09.44$$

$$\Delta_{pT}^{(2')} = f'_{12} \Delta_{pT}^{(1)} + f'_{22} \Delta_{pT}^{(2)} \quad 4.09.45$$

szolgáltatja, ha

$$\Delta_{pT}^{(1)} = \sum_i v_{i1} \bar{v}_i \quad 4.09.46$$

$$\Delta_{pT}^{(2)} = \sum_i v_{i2} \bar{v}_i \quad 4.09.47$$

vagy (6)-ból f számértékeit is behelyettesítve

$$\Delta_{pT}^{(1')} = 2 \Delta_{pT}^{(1)} - \Delta_{pT}^{(2)} \quad 4.09.48$$

$$\Delta_{pT}^{(2')} = \Delta_{pT}^{(1)} - \Delta_{pT}^{(2)} \quad 4.09.49$$

adódik. 2.09.19. szerint

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi_q} \right)_{pT} = \sum_i v_{iq} \bar{s}_i \quad 4.09.50$$

írható minden ϱ -adik szimultán reakcióra nézve. Figyelembevétel, hogy az ω független reakciókra (első ekvivalens reakciórendszerre) nézve

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi_{\gamma}}\right)_{pT} = \sum_i \nu_{i\gamma} \bar{s}_i \quad 4.09.51$$

és a $\varphi = \varrho - \omega$ függő egyenletekre (a második ekvivalens reakciórendszerre) nézve

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi_{\varphi}}\right)_{pT} = \sum_i \nu_{i\varphi} \bar{s}_i \quad 4.09.52$$

érvényes, a sztöchiometrikus koefficiensek, affinitás és reakcióhő közötti összefüggésekkel analóg módon kapjuk :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi_{\varphi}}\right)_{pT} = \sum_i \sum_{\gamma} f'_{\gamma\varphi} \nu_{i\gamma} \bar{s}_i \quad 4.09.53$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi_1}\right)_{pT} = f'_{11} \left(\frac{\partial S}{\partial \xi_1}\right)_{pT} + f'_{21} \left(\frac{\partial S}{\partial \xi_2}\right)_{pT} \quad 4.09.54$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi_2}\right)_{pT} = f'_{12} \left(\frac{\partial S}{\partial \xi_1}\right)_{pT} + f'_{22} \left(\frac{\partial S}{\partial \xi_2}\right)_{pT} \quad 4.09.55$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi_1}\right)_{pT} = \sum_i \nu_{i1} \bar{s}_i \quad 4.09.56$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi_2}\right)_{pT} = \sum_i \nu_{i2} \bar{s}_i \quad 4.09.57$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi_1}\right)_{pT} = 2 \left(\frac{\partial S}{\partial \xi_1}\right)_{pT} - \left(\frac{\partial S}{\partial \xi_2}\right)_{pT} \quad 4.09.58$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi_2}\right)_{pT} = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi_1}\right)_{pT} - \left(\frac{\partial S}{\partial \xi_2}\right)_{pT} \quad 4.09.59$$

Az affinitásnak, reakcióhőnek és $\frac{\partial S}{\partial \xi_{\varphi}}$ azonos transzformálhatósága teljes

összhangban áll a Berthelot—De Donder-teorémával, (4.06.15.), mivel annak úgy a φ , mint az γ reakciókra nézve érvényesnek kell lennie :

$$A_{\varphi} = r_{pT}^{(\varphi)} + T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi_{\varphi}}\right)_{pT} \quad 4.09.60$$

$$A_{\gamma} = r_{pT}^{(\gamma)} + T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi_{\gamma}}\right)_{pT} \quad 4.09.61$$

§ 4.10. Több fázisból álló rendszer szimultán reakciók esetén

A számításokban csak annyiban lép fel különbség az előbbiekkal szemben, hogy az összegezéseket úgy az összes komponensekre, mint a reakciók és a fázisok összegére kell kiterjeszteni. Így pl.

$$A_Q = - \sum_{\alpha} \sum_i \nu_{iQ}^{(\alpha)} \mu_i^{(\alpha)} \quad 4.10.1$$

$$r_{pT}^{(Q)} = - \sum_{\alpha} \sum_i \nu_{iQ}^{(\alpha)} \overline{H}_i^{(\alpha)} \quad 4.10.2$$

$$A = - \sum_Q \sum_{\alpha} \sum_i \nu_{iQ}^{(\alpha)} \mu_i^{(\alpha)} \quad 4.10.3$$

$$r_{pT} = - \sum_Q \sum_{\alpha} \sum_i \nu_{iQ}^{(\alpha)} \overline{H}_i^{(\alpha)} \quad 4.10.4$$

IRODALOM

1. A. Eucken: Lehrb. der Chemischen Physik, 1930. 41. old.
2. P. van Rysselberghe: Bull. Ac. Roy. de Belge Cl. des Sciences, XXVII, p. 2330(1936); XXVIII, p. 416 (1937); Warburg-Negelein, Biochem. Zschr. 110, 66 (1920); Meyerhof, Chemical Dynamics of Life Phenomena 1924. 95. old.; D. Burk J. Phys. Chem. 35. 432 (1931).
3. J. Hirniak: Z. Physik. Chem. 75, 675 (1911).
4. A. J. Lotka: J. Physic. Chem. 14, 271 (1910); Z. Physik. Chem. 72, 508 (1910) 80, 159 (1912).
5. R. Wegscheider: Mh. Chem, 16, 75, 148 (1895); 22, 849 (1901); Ber. 28, 1468 (1895); Zschr. physik. Chem. 39, 257 (1902) stb.
6. J. Prigogine—R. Defay: Thermodynamique Chimique I. 1944. 74. old.
7. R. Wegscheider: Z. Physik. Chem. 30, 393 (1899); 34, 290 (1900); 35, 513 (1900); 39, 257 (1902); 113, 55 (1924); Mh. Chem. 21, 361, 693 (1900); 22, 849 (1901); 36, 633 (1915); Z. Elektrochem. 28, 99 (1922).
8. A. v. Rakovszkij: Z. Physik. Chem. 57, 340 (1907); A. Skrabal, Z. Elektrochem, 43, 309 (1937); E. Abel, H. Schmid, S. Babad, Z. Physik. Chem. 136, 419 (1928); A. Skrabal—A. M. Hugetz, Mh. Chem. 47, 17 (1926); A. Skrabal—H. Schreiner, Mh. Chem, 65, 220 (1935); A. Skrabal—R. Skrabal, Mh. Chem, 71, 259 (1938); A. Skrabal, Mh. Chem. 72, 226 (1939); R. Scholl—W. Egerer, Ann. Chem. 397, 313 (1913); O. Dimroth—H. Leichlin—O. Friedmann, Ber. 50, 1534 (1917); A. Skrabal—A. Zahorka, Mh. Chem. 46, 559 (1925); A. Skrabal, Mh. Chem. 37, 137 (1916); I. Stuurman, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 55, 934 (1936); A. Skrabal, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 56, 145 (1937); F. Martin—O. Fuchs, Z. Elektrochem. 27, 150 (1921); A. Skrabal—D. Mrazek, Mh. Chem. 59, 697 (1918); F. E. C. Scheffer—A. E. Korwezee, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 47, 235 (1928); A. E. Korwezee, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 59, 913 (1940);
Д. А. Франк-Каменицкий: Ж. физ. хим. 14, 695 (1940);
Токарев—Некрасов: Ж. физ. хим. 8, 504 (1936)
Д. А. Франк-Каменицкий: Докл. А. Н. СССР. 25, 672 (1939)
Д. А. Франк-Каменицкий, Герварт: Изв. Ан. СССР. О. хим. Наук. № 4, 210, (1952);
Д. А. Франк-Каменицкий, Сальниксв: Ж. физ. хим. 17, 29 (1943)
Д. А. Франк-Каменицкий: Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Москва 1947. X. fejezet. (341. old.)
9. Th. De Donder: Bull. Ac. Roy. Belge okt. (1937).

V. FEJEZET

5. ALAPFOGALMAK

V. A TERMODINAMIKAI NAGYSÁGOK KÖZÉPÉRTÉKEI

§ 5.01. A termodinamikai nagyságok átlagértékei

Az eddigiekben az összes termodinamikai nagyságok pillanatnyi értékeivel, azaz a termodinamikai rendszer pillanatnyi állapotában érvényes értékekkel számoltunk. A termodinamikai nagyságok pillanatnyi értékeinek experimentális meghatározása a legtöbbször azonban nehézségekbe ütközik és rendszeren kisebb, vagy nagyobb intervallumokban mért nagyságok átlagértékeivel van dolgunk. Ezért vizsgálat tárgyává kell tennünk az átlagértékek és pillanatnyi értékek kapcsolatát. Igen sok esetben kényelmesebb és alkalmasabb átlagértékekkel számolni, mint a pillanatnyi értékekkel.

§ 5.02. A hőkapacitások átlagértékei

4.01.3. és 5. szerint termodinamikai rendszerek hőkapacitása állandó térfogat mellett és állandó kémiai összetétel esetén :

$$C_{V\xi} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V\xi} = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{V\xi} \quad 5.02.1$$

Hasonlóan 4.01.23. miatt állandó nyomás mellett és állandó kémiai összetétel esetén a rendszerek hőkapacitása :

$$C_{p\xi} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p\xi} = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{p\xi} \quad 5.02.2$$

Ha egy rendszer A állapotból B állapotba megy át és a folyamat független változójaként T hőmérsékletet választjuk, úgy az összes variábilisok a változás alatt egyedül T függvényei lesznek. Feltételezve, hogy a rendszer hőfokának változása $T_A \rightarrow T_B$ és eközben a rendszer $Q^{(AB)}$ hőmennyiséget vesz fel, ha $T_A < T_B$ és $Q^{(AB)}$ hőmennyiséget ad le, ha $T_A > T_B$. A rendszer hőkapacitásának átlagértékeit

$$\overline{C_{p\xi}(T_A T_B)} = \frac{Q_p^{(AB)}}{T_B - T_A} \quad 5.02.3$$

$$\overline{C_{V\xi}(T_A T_B)} = \frac{Q_V^{(AB)}}{T_B - T_A} \quad 5.02.4$$

kifejezésekkel határozzuk meg. A $Q^{(AB)}$ hőmennyiségeket (1), ill. (2) integrációja útján kaphatjuk meg:

$$Q_V^{(AB)} = \int_A^B C_{V\xi} dT \quad 5.02.5$$

és

$$Q_p^{(AB)} = \int_A^B C_{p\xi} dT \quad 5.02.6$$

Az eredményeket (3) és (4)-be behelyettesítve

$$\overline{C_{p\xi}(T_A T_B)} = \frac{\int_A^B C_{p\xi} dT}{T_B - T_A} \quad 5.02.7$$

$$\overline{C_{V\xi}(T_A T_B)} = \frac{\int_A^B C_{V\xi} dT}{T_B - T_A} \quad 5.02.8$$

kifejezéseket kapjuk. Az összes képletekben a hőkapacitásokat használjuk, ha azonban a szereplő összes extenzív nagyságokat egy mólra vonatkoztatjuk, $c_{p\xi}$, ill. $c_{V\xi}$ a fajhőkkel van dolgunk.

§ 5.03. A reakcióhők átlagértékei

4.01.8. szerint a termodinamikai rendszerek reakcióhője állandó térfogaton és hőmérsékleten

$$r_{VT} = - \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{VT} = - \left(\frac{\partial Q_{VT}}{\partial \xi} \right)_{VT} \quad 5.03.1$$

és hasonlóan 4.01.17 és 4.01.24. miatt a rendszerek reakcióhője állandó nyomáson és hőmérsékleten:

$$r_{pT} = - \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{pT} = - \left(\frac{\partial Q_{pT}}{\partial \xi} \right)_{pT} \quad 5.03.2$$

Ha egy adott rendszer állandó térfogat és hőmérséklet mellett A-állapotból B állapotba megy át, az eközben felvett, ill. leadott hőmennyiség:

$$Q_{VT}^{(AB)} = - \int_A^B r_{VT} d\xi \quad 5.03.3$$

Állandó nyomáson és hőmérsékleten hasonlóképpen

$$Q_{pT}^{(AB)} = - \int_A^B r_{pT} d\xi \quad 5.03.3'$$

Miközben a rendszer A állapotból B állapotba megy át, a lejátszódó kémia-reakció $\xi_B - \xi_A$ -val halad előre. Ennek alapján az átlagos reakcióhőket a követ-kező módon határozzuk meg:

$$\overline{r_{VT}(\xi_B \xi_A)} = - \frac{Q_{VT}^{(AB)}}{\xi_B - \xi_A} = \frac{\int_A^B r_{VT} d\xi}{\xi_B - \xi_A} \quad 5.03.4$$

és

$$\overline{r_{pT}(\xi_B \xi_A)} = - \frac{Q_{pT}^{(AB)}}{\xi_B - \xi_A} = \frac{\int_A^B r_{pT} d\xi}{\xi_B - \xi_A} \quad 5.03.5$$

A reakció haladottsága fokának értelmezéséből (§ 2.01.) következik, hogy a reakció egyszeri teljes lefolyása esetén

$$\xi_B - \xi_A = 1 \quad 5.03.6$$

Így (4) és (5) egyenletekből

$$\overline{r_{VT}(\xi_B \xi_A)} = - Q_{VT}^{(AB)} = \int_A^B r_{VT} d\xi \quad 5.03.7$$

és

$$\overline{r_{pT}(\xi_B \xi_A)} = - Q_{pT}^{(AB)} = \int_A^B r_{pT} d\xi \quad 5.03.8$$

adódik. Az átlagos reakcióhők felhasználásánál a reakcióegyenleteket a termo-dinamikában szimbólikusan így írjuk:

$$\sum_i \nu_i M_i \rightarrow \sum_{i'} \nu_{i'} M_{i'} + \overline{r_{VT}(\xi_B \xi_A)} \quad 5.03.9$$

illetve

$$\sum_i \nu_i M_i \rightarrow \sum_{i'} \nu_{i'} M_{i'} + \overline{r_{pT}(\xi_B \xi_A)} \quad 5.03.10$$

Ha r_{VT} , ill. $r_{pT} < 0$ a reakciót endotermnek,
 ha r_{VT} , ill. $r_{pT} > 0$ a reakciót exotermnek nevezzük.

(1) szerint

$$dQ_{VT} = -r_{VT} d\xi, \quad 5.03.11$$

ahol ugyancsak (1) miatt

$$-r_{VT} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{VT}$$

és így

$$dQ_{VT} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{VT} d\xi \quad 5.03.12$$

összefüggést kapjuk, mely integrálva

$$Q_{VT} = \int_{\xi=0}^{\xi=1} \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{VT} d\xi = (U_1 - U_0)_{VT}, \quad 6.03.13$$

ahol U_1 jelenti a rendszer belső energiáját $\xi = 1$ esetén, azaz a reakció teljes lefolyása után; U_0 a rendszer belső energiája $\xi = 0$ esetén, azaz a reakció kezdetén. Ha a belső energia változása röviden

$$(U_1 - U_0)_{VT} = (\Delta U)_{VT} \quad 5.03.14$$

úgy (7) miatt (13)-ból

$$\overline{r_{VT}} = -(\Delta U)_{VT} \quad 5.03.15$$

adódik. Ez annyit jelent, hogy állandó térfogaton és hőmérsékleten lefolyó reakcióknál az átlagos reakcióhő egyenlő a belső energiának a reakció lefolyása alatt bekövetkezett csökkenésével.

(2) szerint

$$dQ_{pT} = -r_{pT} d\xi \quad 5.03.16$$

és

$$dQ_{pT} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{pT} d\xi \quad 5.03.17$$

Integrálva

$$Q_{pT} = \int_{\xi=0}^{\xi=1} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{pT} d\xi = (H_1 - H_0)_{pT} \quad 5.03.18$$

ahol H_1 jelenti a rendszer entalpiáját $\xi = 1$, azaz a reakció teljes lefolyása után, H_0 pedig a rendszer entalpiáját $\xi = 0$ esetén, azaz a reakció kezdetén. Ha (14) analógiájára

$$(H_1 - H_0)_{pT} = (\Delta H)_{pT} \quad 5.03.19$$

úgy (8) és (18) miatt

$$\overline{r_{pT}} = -(\Delta H)_{pT} \quad 5.03.20$$

érvényes. Ez annyit jelent, hogy állandó nyomáson és hőmérsékleten lefolyó kémiai reakciók átlagos reakcióhője egyenlő az enthalpiának a reakció lefolyása alatt bekövetkezett csökkenésével.

§ 5.04. Az affinitás átlagértéke

A De Donder-féle affinitás-függvényt 2.06.1. határozza meg.

$$A = \frac{dQ'}{d\xi} \quad 5.04.1$$

Ha egy adott rendszer állapota A -ból B állapotig változik, úgy

$$Q'_{AB} = \int_{\xi_A}^{\xi_B} A d\xi > 0 \quad 5.04.2$$

Az affinitás átlagértékét

$$\overline{A_{AB}} = \frac{Q'_{AB}}{\xi_B - \xi_A} = \frac{1}{\xi_B - \xi_A} \int_{\xi_A}^{\xi_B} A d\xi \quad 5.04.3$$

határozza meg és így

$$Q'_{AB} = \overline{A_{AB}} (\xi_B - \xi_A) > 0 \quad 5.04.4$$

Ha a reakció egyízben teljesen lefolyik, úgy a reakció haladottsága fogalmának értelmében (§ 2.01.)

$$\xi_B - \xi_A = 1 \quad 5.04.5$$

és

$$Q'_{AB} = \overline{A_{AB}} \quad 5.04.6$$

Teljesen végbement reakció esetén az affinitás átlagértéke egyenlő a reakcióval kapcsolatos összes nem kompenzált hővel. A termokémiában a reakció-egyenletet szimbolikusan így írhatjuk:

$$\sum_i \nu_i' M_i' \rightarrow \sum_i \nu_i'' M_i'' + \overline{A_{AB}} \quad 5.04.7$$

Mivel $A_{AB} > 0$, a reakció természetes módon balról jobbra halad. Ha a reakció $dV = 0$ és $dT = 0$ feltételek mellett megy végbe, úgy

$$(dQ')_{VT} = A d\xi > 0 \quad 5.04.8$$

2.08.10. szerint

$$A = -\left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{VT} \quad 5.04.9$$

így tehát

$$(dQ')_{VT} = -\left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{VT} d\xi > 0 \quad 5.04.10$$

mely kifejezés $\xi = 0$ és $\xi = 1$ határok között integrálva

$$Q'_{VT} = - \int_{\xi=0}^{\xi=1} \left(\frac{\partial F}{\partial \xi} \right)_{VT} d\xi = -(F_1 - F_0)_{VT} > 0 \quad 5.04.11$$

eredményt szolgáltatja. Ha bevezetjük

$$(F_1 - F_0)_{VT} = (\Delta F)_{VT} \quad 5.04.12$$

jelölést, úgy (6) miatt

$$\overline{A_{VT}} = -(\Delta F)_{VT} > 0 \quad 5.04.13$$

vagyis az affinitás átlagos értéke állandó térfogaton és hőmérsékleten végbe-
menő reakcióknál egyenlő a rendszer szabad energiájának csökkenésével.

Ha a reakció $dp = 0$ és $dT = 0$ feltételek mellett megy végbe, úgy

$$(dQ')_{pT} = Ad\xi > 0 \quad 5.04.14$$

2.08.10. szerint

$$A = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{pT} > 0 \quad 5.04.15$$

és így

$$(dQ')_{pT} = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{pT} d\xi > 0 \quad 5.04.16$$

mely egyenlet $\xi = 0$ és $\xi = 1$ között integrálva

$$Q'_{pT} = - \int_{\xi=0}^{\xi=1} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{pT} d\xi = -(G_1 - G_0)_{pT} > 0 \quad 5.04.17$$

eredményt adja. Bevezetve

$$(G_1 - G_0)_{pT} = (\Delta G)_{pT} \quad 5.04.18$$

rövidítést (6) miatt

$$\overline{A_{pT}} = -(\Delta G)_{pT} > 0 \quad 5.04.19$$

vagyis állandó nyomáson és állandó hőmérsékleten lefolyó reakcióknál az affinitás állandó értéke egyenlő a rendszer Gibbs-potenciáljának csökkenésével.

5.05. Az átlagos reakcióhők és az affinitások kapcsolatai

Az affinitás és a reakcióhő kapcsolata állandó térfogaton és hőfokon
4.06.6. szerint

$$A = r_{VT} + T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{VT} \quad 5.051.$$

mely $\xi = 0$ és $\xi = 1$ határok között integrálva (ha $dV = 0$ és $dT = 0$)

$$\int_{\xi=0}^{\xi=1} A d\xi = \int_{\xi=0}^{\xi=1} r_{VT} d\nu + T \int_{\xi=0}^{\xi=1} \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{VT} d\xi \quad 5.05.2$$

eredményhez vezet, 5.04.3., továbbá 5.04.3 miatt ($\xi_1 - \xi_0 = 1$) és végül mert

$$\int_{\xi=0}^{\xi=1} \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{VT} d\xi = (S_1 - S_0)_{VT} = (\Delta S)_{VT} \quad 5.05.3$$

(2)-ből

$$\overline{A_{VT}} = \overline{r_{VT}} = T (\Delta S)_{VT} \quad 5.05.4$$

egyenlethez jutunk. Ugyanígy 4.06.15. szerint

$$A = r_{pT} + T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{pT} \quad 5.05.5$$

mely kifejezés $\xi = 0$ és $\xi = 1$ határok között $dp = 0$ és $dT = 0$ mellett integrálva:

$$\int_{\xi=0}^{\xi=1} A d\xi = \int_{\xi=0}^{\xi=1} r_{pT} d\xi + T \int_{\xi=0}^{\xi=1} \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{pT} d\xi \quad 5.05.6$$

5.04.3., továbbá 5.03.5. miatt ($\xi_1 - \xi_0 = 1$) és végül mert

$$\int_{\xi=0}^{\xi=1} \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{pT} d\xi = (S_1 - S_0)_{pT} = (\Delta S)_{pT} \quad 5.05.7$$

(6)-ból

$$\overline{A_{pT}} = \overline{r_{pT}} + T (\Delta S)_{pT} \quad 5.05.8$$

egyenlethez jutunk. (4) és (8) egyenletek $dV = 0$ és $dT = 0$, ill. $dp = 0$ és $dT = 0$ feltételek mellett egy kémiai átalakulás affinitásának átlagértékét adják és ezért élesen meg kell különböztetnünk a 4.06.6 és 15. egyenletektől, melyek a reakció folyamán ugyancsak $dV = 0$ és $dT = 0$, ill. $dp = 0$, $dT = 0$ feltételek mellett az affinitás értékét adják meg a reakció előrehaladottsága fokának pillanatnyi ξ értékénél.

5.03.15. és 5.04.13. kifejezéseket (4)-be helyettesítve:

$$(\Delta F)_{VT} = (\Delta U)_{VT} - T (\Delta S)_{VT} \quad 5.05.9$$

Hasonlóan 5.03.20. és 5.04.19. kifejezéseket (8)-ba helyettesítve

$$(\Delta G)_{pT} = (\Delta H)_{pT} - T (\Delta S)_{pT} \quad 5.05.10$$

A 2.08.15. Gibbs—Helmholtz egyenlet $\xi_0 = 0$ és $\xi_1 = 1$ mellett a következő alakot ölti :

$$U_0(V, T, 0) = F_0(V, T, 0) - T \left[\frac{\partial F_0(V, T, 0)}{\partial T} \right]_{V\xi} \quad 5.05.11$$

és

$$U_1(V, T, 1) = F_1(V, T, 1) - T \left[\frac{\partial F_1(V, T, 1)}{\partial T} \right]_{V\xi} \quad 5.05.12$$

A két egyenletet egymásból kivonva 5.03.14. és 5.04.12. felhasználásával

$$(\Delta U)_{VT} = (\Delta F)_{VT} - T \left(\frac{\partial (\Delta F)_{VT}}{\partial T} \right)_V \quad 5.05.13$$

vagy másként

$$(\Delta U)_{VT} = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{(\Delta F)_{VT}}{T} \right) \right]_V \quad 5.05.14$$

eredményhez vezet, 5.03.15. és 5.04.13. miatt

$$\overline{A_{VT}} = \overline{r_{VT}} + T \left(\frac{\partial \overline{A_{VT}}}{\partial T} \right)_V \quad 5.05.15$$

és

$$\overline{r_{VT}} = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\overline{A_{VT}}}{T} \right) \right]_V \quad 5.05.16$$

A 2.08.16. Gibbs—Helmholtz egyenlet :

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p\xi} \quad 5.05.17$$

$\xi_0 = 0$ és $\xi_1 = 1$ határookra a következő két egyenletet adja :

$$H_0(P, T, 0) = G_0(P, T, 0) - T \left(\frac{\partial G_0(P, T, 0)}{\partial T} \right)_{p\xi} \quad 5.05.18$$

$$H_1(P, T, 1) = G_1(P, T, 1) - T \left(\frac{\partial G_1(P, T, 1)}{\partial T} \right)_{p\xi} \quad 5.05.19$$

A két egyenletet egymásból kivonva 5.03.19. és 5.04.18. felhasználásával eredményként

$$(\Delta H)_{pT} = (\Delta G)_{pT} - T \left(\frac{\partial (\Delta G)_{pT}}{\partial T} \right)_p \quad 5.05.20$$

vagy másként

$$(\Delta H)_{pT} = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{(\Delta G)_{pT}}{T} \right) \right]_p \quad 5.05.21$$

kapjuk.

5.03.20. és 5.04.19. miatt

$$\overline{A_{pT}} = \overline{r_{pT}} + T \left(\frac{\partial \overline{A_{pT}}}{\partial T} \right)_p \quad 5.05.22$$

vagy

$$\overline{r_{pT}} = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\overline{A_{pT}}}{T} \right) \right]_p \quad 5.05.23$$

A fentiekből teljes világossággal derül ki *van't Hoff-Nernst*, *Lewis-Randall* és *De Donder* affinitás fogalma közti különbség. Az első kettő reverzibilis folyamattal nyerhető maximális munkának ill. a rendszer szabadenergiája csökkenésének felel meg. *De Donder* affinitása oly állapotfüggvény, melynek átlag értéke $\xi=0$ és $\xi=1$ határok között egyenlő a szabadenergia ($dV=0, dT=0$), ill. a *Gibbs-potenciál* ($dp=0, dT=0$) változásával a folyamat alatt. A *van't Hoff-Nernst* és a *Lewis-Randall* féle affinitás csak a teljesen lefolyt reakcióra jellemző bruttó érték, a *De Donder* féle affinitás a reakció minden pillanatára jellemző értékkel rendelkezik, tehát állapotfüggvény.

IRODALOM

1. *Th. De Donder: L' Affinité.* (réd. nouvelle par p. van Rysselberghe) Paris, 1936. VI. fejt.

VI. FEJEZET

6. ALAPFOGALMAK

VI. AZ AFFINITÁSOK SZÁMÍTÁSAI

§ 6.01. Az affinitás általános kifejezései

$\frac{A}{T}$ teljes differenciálja p , T és ξ változók szerint:

$$d\left(\frac{A}{T}\right) = \left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{A}{T}\right)\right]_{T\xi} dp + \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{A}{T}\right)\right]_{p\xi} dT + \left[\frac{\partial}{\partial \xi}\left(\frac{A}{T}\right)\right]_{pT} d\xi \quad 6.01.1$$

2.08.22. szerint:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_{T\xi} = - \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{pT} \quad 6.01.2$$

és ezért

$$\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{A}{T}\right)\right]_{T\xi} = - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{pT} \quad (T = \text{konst.}) \quad 6.01.3$$

4.06.42. szerint viszont

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{A}{T}\right)\right]_{p\xi} = - \frac{r_{pT}}{T^2} \quad 6.01.4$$

és végül 2.08.10. szerint

$$A = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{pT} \quad 6.01.5$$

$T = \text{konst.}$ miatt pedig

$$\left[\frac{\partial}{\partial \xi}\left(\frac{A}{T}\right)\right]_{pT} = - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{pT} \quad 6.01.6$$

(3), (4) és (6) kifejezéseket (1)-be helyettesítve

$$d\left(\frac{A}{T}\right) = - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{pT} dp - \frac{r_{pT}}{T^2} dT - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{pT} d\xi \quad 6.01.7$$

adódik.

Bevezetve 2.09.21.

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{pT} \equiv \Delta_{pT} \quad 6.01.3$$

jelölést, mely a fajlagos dilatációt jelenti és

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{pT} = -\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{pT} \equiv \Gamma_{pT} \quad 6.01.9$$

rövidítést alkalmazzuk, azaz az affinitás változását a reakció haladottságának fokával, úgy (7) a következő alakot ölti:

$$d\left(\frac{A}{T}\right) = -\frac{\Delta_{pT}}{T} dp - \frac{r_{pT}}{T^2} dT - \frac{\Gamma_{pT}}{T} d\xi \quad 6.01.10$$

Az egyenletet (T_0, p_0, ξ_0) és (T, p, ξ) állapot között integrálva, a következő egyenlethez jutunk:

$$\frac{A}{T} - \frac{A_0}{T_0} = -\int_{T_0}^T \frac{r_{pT}}{T^2} dT - \frac{1}{T} \int_{p_0}^p \Delta_{pT} dp - \frac{1}{T} \int_{\xi_0}^{\xi} \Gamma_{pT} d\xi \quad 6.01.11$$

§ 6.02. Az affinitás, mint a hőmérséklet függvénye

Ha 6.01.11.-ben $dp = 0$ és $d\xi = 0$, $\frac{A}{T}$ egyedül a hőfok függvénye, vagyis

$$\frac{A}{T} = \frac{A_0}{T_0} - \int_{T_0}^T \frac{r_{pT}}{T^2} dT \quad 6.02.1$$

Ebben az egyenletben r_{pT} -t T függvényeként nem ismerjük. *Kirchhoff*-egyenlete szerint (4.03.13.)

$$\left(\frac{\partial r_{pT}}{\partial T}\right)_{p\xi} = -\sum_i \nu_i \overline{c_{pi}} \quad 6.02.2$$

mely egyenlet integrálva a következő:

$$r_{pT} = r_{pT_0} - \int_{T_0}^T \sum_i \nu_i \overline{c_{pi}} dT \quad 6.02.3$$

A (3) egyenletben lévő integrált szintén nem ismerjük.

Első közelítésben sok esetben feltételezhetjük, hogy $\sum \nu_i \overline{c_{pi}} = \text{konst.}$ és így

$$r_{pT} = r_{pT_0} - (T - T_0) \sum_i \nu_i \overline{c_{pi}} \quad 6.02.4$$

A legtöbb esetben ez a feltételezés azonban nem kielégítő és ezért empirikus hatványsor alakjában szokás a moláris fajhőt megadni, ami azonban csak magasabb hőfokokon megengedett.

$$\overline{c_{pi}} = a' + b' T + c' T^2 + \dots \quad 6.02.5$$

és így $\sum_i \nu_i \overline{c_{pi}}$ ugyancsak hatványsor alakjában fejezhető ki:

$$\sum_i \nu_i \overline{c_{pi}} = a + b T + c T^2 + \dots \quad 6.02.6$$

(6) kifejezés $T_0 = 0$ és T között integrálva

$$\int_{T_0}^T \sum_i \nu_i \overline{c_{pi}} dT = aT + \frac{b}{2} T^2 + \frac{c}{3} T^3 + \dots \quad 6.02.7$$

és ez (3)-ba behelyettesítve

$$r_{pT} = r_{p0} - a T - \frac{b}{2} T^2 - \frac{c}{3} T^3 - \dots \quad 6.02.8$$

ahol r_{p0} a reakcióhőt jelenti $T_0 = 0$ -on. Az eredményt (1)-be behelyettesítve kapjuk

$$\frac{A}{T} = \frac{A_0}{T_0} - \int_{T_0}^T \left(\frac{r_{p0}}{T^2} - \frac{a}{T} - \frac{b}{2} - \frac{c}{3} T - \dots \right) dT \quad 6.02.9$$

mely T_0 -tól T -ig integrálva a következő:

$$\frac{A}{T} = \frac{A_0}{T_0} + \frac{r_{p0}}{T} - \frac{r_{p0}}{T_0} + a \ln T - a \ln T_0 + \frac{b}{2} T - \frac{b}{2} T_0 + \frac{c}{6} T^2 - \frac{c}{6} T_0^2 \dots \quad 6.02.10$$

Ebből pedig

$$A = r_{p0} + a T \ln T + \frac{b}{2} T^2 + \frac{c}{6} T^3 + \dots + \left(\frac{A_0}{T_0} - \frac{r_{p0}}{T_0} - a \ln T_0 - \frac{b}{2} T_0 - \frac{c}{6} T_0^2 \dots \right) T \quad 6.02.11$$

A zárójelben levő kifejezést $-I$ -vel jelölve:

$$A = r_{p0} + a T \ln T + \frac{b}{2} T^2 + \frac{c}{6} T^3 + \dots - IT \quad 6.02.12$$

r_{pT} -t (3)-ból (1)-be helyettesítve teljes általánosságban kapjuk meg A -ra vonatkozó kettős integrált tartalmazó kifejezést:

$$\begin{aligned} \frac{A}{T} &= \frac{A_0}{T_0} - \int_{T_0}^T \frac{r_{pT_0} dT}{T^2} + \sum_i \nu_i \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \int_{T_0}^T \overline{c_{pi}} dT = \\ &= \frac{A_0}{T_0} + \frac{r_{pT_0}}{T} - \frac{r_{pT_0}}{T_0} + \sum_i \nu_i \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \int_{T_0}^T \overline{c_{pi}} dT \end{aligned} \quad 6.02.13$$

(13)-ból megállapíthatjuk, hogy az affinitás kiszámításához ismernünk kell :

a) az affinitás valamilyen különleges T_0 hőmérsékletéhez tartozó értékét ugyanazon p és ξ értékek mellett;

b) a reakcióhőt ugyancsak T_0 hőmérsékleten;

c) a komponensek fajhőjét a hőfok függvényeként és pedig azon T_0 hőmérséklettől kezdve, melyen A_0 affinitást meghatároztuk, egészen azon T hőfokig, melyre A -t ki akarjuk számítani.

Egyetlen egy hőmérsékleten végzett kalorimetrikus mérés meghatározza az affinitást az összes hőfokokra nézve.

(13)-t T -vel szorozva :

$$A = r_{pT_0} + T \sum_i \nu_i \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \int_{T_0}^T \overline{c_{pi}} dT + \frac{A_0 - r_{pT_0}}{T_0} T \quad 6.02.14$$

és ha bevezetjük

$$\frac{A_0 - r_{pT_0}}{T_0} = -I' \quad 6.02.15$$

rövidítést, úgy

$$A = r_{pT_0} + T \sum_i \nu_i \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \int_{T_0}^T \overline{c_{pi}} dT - I' T \quad 6.02.16$$

A_0 értékét a *Berthelot—De Donder-egyenletből* (4.06.15.) kaphatjuk meg, ha azt T_0 hőmérsékletre alkalmazzuk :

$$A_0 = r_{pT_0} + T_0 \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{pT_0} \quad 6.02.17$$

A_0 -t behelyettesítve (13)-ba :

$$\frac{A}{T} = \frac{r_{pT_0}}{T} + \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{pT_0} + \sum_i \nu_i \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \int_{T_0}^T \overline{c_{pi}} dT \quad 6.02.18$$

(18) harmadik tagja parciálisan integrálva a következő :

$$\int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \int_{T_0}^T \overline{c_{pi}} dT = -\frac{1}{T} \int_{T_0}^T \overline{c_{pi}} dT + \int_{T_0}^T \frac{\overline{c_{pi}}}{T} dT \quad 6.02.19$$

(18) T -vel szorozva és (19) kifejezést behelyettesítve :

$$A = r_{pT_0} + T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{pT_0} + \sum_i \nu_i \left[T \int_{T_0}^T \frac{\bar{c}_{pi}}{T} dT - \int_{T_0}^T \bar{c}_{pi} dT \right] \quad 6.02.20$$

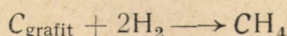
Mivel 2.08.22. miatt

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{pT_0} = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{p\xi} \quad 6.02.21$$

(20) így is írható :

$$A = r_{pT_0} + T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{p\xi} + \sum_i \nu_i \left[T \int_{T_0}^T \frac{\bar{c}_{pi}}{T} dT - \int_{T_0}^T \bar{c}_{pi} dT \right] \quad 6.02.22$$

Az affinitások számításának gyakorlati példájaként közöljük *van Lerberghe*¹ nyomán metán szintézisét grafitból :



Kirchhoff egyenlete szerint (4.03.13)

$$- \left(\frac{\partial r_{pT}}{\partial T} \right)_{p\xi} = \sum_i \nu_i \bar{c}_{pi} = \bar{c}_{pCH_4} - \bar{c}_{pgr} - 2\bar{c}_{pH_2}$$

A grafit, metán és hidrogén fajhőit állandó nyomáson az alanti hatványsorok adják vissza :

$$\bar{c}_{pCH_4} = 7,5 + 0,0050 T \quad (273^\circ \rightarrow 1273^\circ K)$$

$$\bar{c}_{pgr} = 1,1 + 0,0048 T - 0,0000012 T^2 \quad (273^\circ \rightarrow 2273^\circ K)$$

$$\bar{c}_{pH_2} = 6,5 + 0,0009 T \quad (273^\circ \rightarrow 1273^\circ K)$$

és így

$$\sum_i \nu_i \bar{c}_{pi} = -6,6 - 0,0016 T + 0,0000012 T^2$$

(3) ill. (8) egyenlet ezek szerint a következő :

$$r_{pT} = r_{p0} + 6,6 T + 0,0008 T^2 - 0,0000004 T^3$$

Direkt kalorimetrikus mérések szerint $T = 291^\circ$ -on

$$r_{p291} = 18.300$$

és így

$$r_{p0} = 16.302$$

(11) egyenlet a kapott számértékekkel az affinitást következő módon adja meg :

$$A = 16.302 - 6,6 T \ln T - 0,0008 T^2 + 0,0000002 T^3 - IT$$

I . értékével később fogunk foglalkozni.

§ 6.03. Az affinitás, mint a nyomás függvénye

6.01.11. egyenletben $dT = 0$ és $d\xi = 0$ feltételt bevezetve :

$$\frac{A}{T} = \frac{A_0}{T_0} - \frac{1}{T} \int_{p_0}^p \Delta_{pT} dp \quad 6.03.1$$

és T -vel szorozva

$$A = \frac{A_0}{T_0} T - \int_{p_0}^p \Delta_{pT} dp \quad 6.03.2$$

mivel $dT = 0$, $T = T_0$ és így

$$A = A_0 - \int_{p_0}^p \Delta_{pT} dp \quad 6.03.3$$

2.09.21. és 22. miatt (3) így írható

$$A = A_0 - \int_{p_0}^p \sum_i \nu_i \bar{v}_i dp \quad 6.03.4$$

Ez az egyenlet végeredményben semmi más, mint 2.09.18. integrált alakja, vagyis

$$\int_{p_0}^p \left(\frac{\partial A}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp = - \int_{p_0}^p \sum_i \nu_i \bar{v}_i dp \quad 6.03.5$$

és így

$$A - A_0 = - \int_{p_0}^p \sum_i \nu_i \bar{v}_i dp \quad 6.03.6$$

Az integrálás keresztülviteléhez ismernünk kellene $\bar{v}_i$ -t, mint a nyomás függvényét. Ehhez azonban elsősorban a reakció menetközben bekövetkező mólszám-változás, másodsorban az állapotegyenlet ismeretére van szükségünk. Ezért erre később visszatérünk.

§ 6.04. Az affinitás, mint a reakció haladottságának függvénye

6.01.11. egyenlet $dT = 0$ és $dp = 0$ esetén

$$\frac{A}{T} = \frac{A_0}{T_0} - \frac{1}{T} \int_{\xi_0}^{\xi} \Gamma_{pT} d\xi \quad 6.04.1$$

egyenletté redukálódik. Ebben az esetben A és A_0 egyedül ξ -ben különböznek egymástól, vagyis

$$A \equiv A(p, T, \xi) \text{ és } A_0 \equiv A(p, T, \xi_0)$$

Ezért A és A_0 -ra vonatkozó hőmérsékletek azonosak:

$$T \equiv T_0$$

Ennek folytán (1)-ben T -vel rövidíthetünk és

$$A = A_0 - \int_{\xi_0}^{\xi} \Gamma_{pT} d\xi \quad 6.04.2$$

Mivel 6.01.9. szerint

$$\Gamma_{pT} \equiv - \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{pT} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{pT} \quad 6.04.3$$

két eset lehetséges. Az első eset az, amikor A affinitás nem függvénye a reakció haladottsága fokának és így

$$\Gamma_{pT} = - \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{pT} = 0 \quad 6.04.4$$

A második eset, amikor

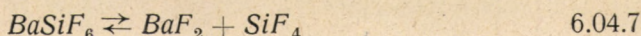
$$\Gamma_{pT} \equiv \Gamma(\xi)_{pT} \neq 0 \quad 6.04.5$$

Mindkét eset lehetséges.

Az első eset, vagyis $\Gamma_{pT} = 0$, akkor következik be, ha a reakció heterogén jellegű és minden fázis egyetlen egy tiszta komponensből áll. Ez esetben

$$A = A_0 \quad 6.04.6$$

Példa erre a bárium-szilikofluorid termikus disszociációja



amikor a teljes rendszer két szilárd fázisból (BaSiF_6 és BaF_2) és egy gázfázisból (SiF_4) áll, 2.09.2 alapján a reakció affinitása

$$A = - \sum_i \nu_i \mu_i = \mu_{\text{BaSiF}_6} - \mu_{\text{BaF}_2} - \mu_{\text{SiF}_4} \quad 6.04.8$$

Az egy komponensből álló fázisok kémiai potenciálja csakis a fázis nyomásától és hőmérsékletétől függ, mivel a fázis összetétele konstans és

$$\mu = \bar{G} = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{pT} = \text{konst.} \quad 6.04.9$$

(9) miatt az A affinitás is független ξ -től. Az affinitás éppúgy, mint a kémia. potenciál, egyedül a fázis, ill. rendszer nyomásától és hőmérsékletétől függ (2) egyenlet tehát ez esetben ténylegesen (6)-ra redukálódik.

Ha $\Gamma_{pT} \neq 0$, úgy De Donder által megadott úton az affinitás definíciója alapján (2.09.2.) kiszámítható, hogy

$$- = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{pT} = \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{pT} = \sum_i \nu_i \mu_i \quad 6.04.10$$

Ebből újra differenciálva ξ -szerint

$$\begin{aligned} \Gamma_{pT} &= - \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{pT} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{pT} = \left(\frac{\partial \sum_i v_i \mu_i}{\partial \xi} \right)_{pT} = 6.04.11 \\ &= \sum_j \left(\frac{\partial \sum_i v_i \mu_i}{\partial n_j} \right)_{pT} \left(\frac{\partial n_j}{\partial \xi} \right)_{pT} = \sum_j \sum_i v_i v_j \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_{pT} \end{aligned}$$

Ez azt jelenti, hogy a $\sum_i v_i \mu_i$ minden egyes tagját n_j szerint differenciálva, ahol $j = 1 \dots k$, és az összegezést az összes j komponensekre kiterjesztjük.* Bevezetve

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right) \equiv \mu_{ij} \quad \text{és} \quad \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial n_i} \right) \equiv \mu_{ji} \quad .04.12$$

rövidítéseket, 1.12.25.-nek megfelelő kifejezés :

$$\sum_i n_i \mu_{ji} = 0 \quad 6.04.13$$

Mivel a differenciálást először az i -komponensek mólszáma szerint és azután valamely j komponens mólszáma szerint, vagy pedig fordítva végezzük, (13)-ban az indexek felcserélhetők és ekkor is érvényes

$$\sum_j n_j \mu_{ij} = 0 \quad 6.04.14$$

$j = i$ -ik komponenst különválasztva az összegezésnél, (14)-et így is írhatjuk :

$$\text{és így} \quad n_i \mu_{ii} + \sum_j^{(i)} n_j \mu_{ij} = 0 \quad 6.04.15$$

$$\mu_{ii} = - \frac{1}{n_i} \sum_j^{(i)} n_j \mu_{ij} \quad 6.04.16$$

ahol

$$\mu_{ii} \equiv \frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \quad 6.04.12'$$

A $\sum_j^{(i)}$ összegezés pedig azt jelenti, hogy az összes j komponensekre ki kell terjeszteni a műveletet, kivéve a $j = i$ komponensre. (12)-t (11)-be bevezetve és a $j = i$ -ik komponenst az összegezésnél kiemelve, kapjuk

$$\Gamma_{pT} = \sum_i \sum_j v_i v_j \mu_{ij} = \sum_i v_i^2 \mu_{ii} + \sum_i \sum_j^{(i)} v_i v_j \mu_{ij} \quad 6.04.17$$

egyenletet és μ_{ii} -t (16)-ból behelyettesítve :

$$\Gamma_{pT} = - \sum_i \sum_j^{(i)} \frac{v_i^2}{n_i} n_j \mu_{ij} + \sum_i \sum_j^{(i)} v_i v_j \mu_{ij} \quad 6.04.18$$

* A differenciálást nemcsak a (10) összeg egyes tagjaiban szereplő i -ik komponens szerint kell elvégezni, hanem minden egyes tagot az összes komponensek szerint kell differenciálni. Ennek jelölésbe vezetjük a j indexet.

$$\Gamma_{pT} = \sum_i v_i \sum_j^{(i)} \mu_{ij} \frac{n_i v_j - n_j v_i}{n_i} \quad 6.04.19$$

Mivel ebben a kifejezésben $j = i$ esetén a $\sum_j$ összegezésnél az i -ik komponensre vonatkozó tag

$$\mu_{ii} \frac{n_i v_i - n_i v_i}{n_i} \quad 6.04.20$$

amúgy is zérus lenne, az összegezésnél nem kell külön jelezniük, hogy az i -ik komponens ki kell hagynunk. Ezért (19) egyszerűen így írható :

$$\Gamma_{pT} = \sum_i \sum_j \frac{v_i}{n_i} \mu_{ij} (n_i v_j - n_j v_i) \quad 6.04.21$$

Miután mindegy, hogy az összegezést milyen sorrendben végezzük el, vagyis, hogy először az i és azután a j komponensek alapján, vagy fordítva, az indexek felcserélhetők. Tehát

$$\Gamma_{pT} = \sum_j \sum_i \frac{v_j}{n_j} \mu_{ji} (n_j v_i - n_i v_j) \quad 6.04.22$$

(21) és (22) összeadása útján :

$$\Gamma_{pT} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \mu_{ij} \left\{ \frac{v_i}{n_i} (n_i v_j - n_j v_i) + \frac{v_j}{n_j} (n_j v_i - n_i v_j) \right\} \quad 6.04.23$$

adódik, feltételezve, hogy

$$\mu_{ij} = \mu_{ji} \quad 6.04.24$$

mert dG teljes differenciál lévén, 1.21.11.-ből

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_1 dn_1 + \dots \mu_i dn_i + \dots \mu_j dn_j + \dots \mu_k dn_k$$

következik, hogy

$$\mu_{ij} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_{pT} = \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial n_i} \right)_{pT} = \mu_{ji} \quad 6.04.25$$

Ha (23)-t leegyszerűsítjük, olymódon, hogy a zárójelben lévő kifejezésben a szorzásokat elvégezzük és közös nevezőre hozzuk a tagokat, a következő kifejezést kapjuk :

$$\Gamma_{pT} = -\frac{1}{2} \sum_i \sum_j \mu_{ij} \left(\frac{v_i}{n_i} - \frac{v_j}{n_j} \right)^2 n_i n_j \quad 6.04.26$$

Ez a De Dondertől származó egyenlet lehetővé teszi a μ_{ij} értékekből Γ_{pT} -nek, azaz az affinitásváltozásoknak a reakció előrehaladottságának fokával való kiszámítását.

§ 6.05. Az affinitás számítása több szimultán reakció esetén

Ha a komponensek között $\omega = 1 \dots r$ számú szimultánreakció megy végbe és a ϱ -adik reakció affinitása A_{ϱ} , úgy 6.01.1. egyenletet így kell írunk a ϱ -ik reakcióra vonatkozólag:

$$d\left(\frac{A_{\varrho}}{T}\right) = \left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{A_{\varrho}}{T}\right)\right]_{T\xi} dp + \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{A_{\varrho}}{T}\right)\right]_{p\xi} dT + \sum_{\omega} \left[\frac{\partial}{\partial \xi_{\omega}}\left(\frac{A_{\varrho}}{T}\right)\right]_{pT} d\xi_{\omega} \quad 6.05.1$$

Mivel $dT = 0$, esetén 4.08.11. így alakul:

$$\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{A_{\varrho}}{T}\right)\right]_{T\xi} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial A_{\varrho}}{\partial p}\right)_{T\xi} = -\frac{\Delta_{pT}^{(\varrho)}}{T} \quad 6.05.2$$

és 4.08.8. szerint

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{A_{\varrho}}{T}\right)\right]_{p\xi} = -\frac{r_{pT}^{(\varrho)}}{T^2}$$

érvényes, (1) következő módon alakul:

$$d\left(\frac{A_{\varrho}}{T}\right) = -\frac{\Delta_{pT}^{(\varrho)}}{T} dp - \frac{r_{pT}^{(\varrho)}}{T^2} dT + \sum_{\omega} \left[\frac{\partial}{\partial \xi_{\omega}}\left(\frac{A_{\varrho}}{T}\right)\right]_{pT} d\xi_{\omega} \quad 6.05.3$$

Ha a ϱ -adik reakcióra nézve

$$\Gamma_{pT} = -\left(\frac{\partial A}{\partial \xi_{\varrho}}\right)_{pT} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi_{\varrho}^2}\right)_{pT}$$

úgy bevezethetjük

$$\Gamma_{pT}^{(\varrho\omega)} \equiv -\left(\frac{\partial A_{\varrho}}{\partial \xi_{\omega}}\right)_{pT} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi_{\varrho} \partial \xi_{\omega}}\right)_{pT} \quad 6.05.4$$

kifejezést, azaz a ϱ -adik reakció affinitásának változását az ω -adik reakció haladottságának fokával. Mivel $dT = 0$, úgy

$$\left[\frac{\partial}{\partial \xi_{\omega}}\left(\frac{A_{\varrho}}{T}\right)\right]_{pT} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial A_{\varrho}}{\partial \xi_{\omega}}\right)_{pT} = -\frac{1}{T} \Gamma_{pT}^{(\varrho\omega)} \quad 6.05.5$$

és így (3) a következőképpen írható:

$$d\left(\frac{A_{\varrho}}{T}\right) = -\frac{\Delta_{pT}^{(\varrho)}}{T} dp - \frac{r_{pT}^{(\varrho)}}{T^2} dT - \frac{1}{T} \sum_{\omega} \Gamma_{pT}^{(\varrho\omega)} d\xi_{\omega} \quad 6.05.6$$

(6) semmi más, mint 6.01.10. egyenlet általánosítása.

2.09.2 alapján a ϱ -adik reakció affinitása:

$$A_{\varrho} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi_{\varrho}}\right)_{pT} = -\sum_i \nu_{i\varrho} \mu_i \quad 6.05.7$$

innen

$$\Gamma_{pT}^{(q\varrho)} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi_q^2} \right)_{pT} = \sum_i \sum_j v_{iq} v_{jq} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_{pT} = \sum_i \sum_j v_{iq} v_{jq} \mu_{ij} \quad 6.05.8$$

6.04.11-ből kiinduló számításokkal teljes analóg módon

$$\Gamma_{pT}^{(q\varrho)} = -\frac{1}{2} \sum_i \sum_j \mu_{ij} \left\{ \frac{v_{iq}}{n_i} - \frac{v_{jq}}{n_j} \right\}^2 n_i n_j \quad 6.05.9$$

egyenlethez jutunk.

Hasonlóan megalkothatjuk a

$$\Gamma_{pT}^{(q\omega)} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi_q \partial \xi_\omega} \right)_{pT} = \sum_i \sum_j v_{iq} v_{j\omega} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_{pT} = \sum_i \sum_j v_{iq} v_{j\omega} \mu_{ij} \quad 6.05.10$$

kifejezést, mely az előbbi módon

$$\Gamma_{pT}^{(q\omega)} = -\frac{1}{2} \sum_i \sum_j \mu_{ij} \left\{ \frac{v_{iq}}{n_i} - \frac{v_{jq}}{n_j} \right\} \left\{ \frac{v_{i\omega}}{n_i} - \frac{v_{j\omega}}{n_j} \right\} n_i n_j \quad 6.05.11$$

egyenletet adja.

§ 6.06. A kémiai potenciálnak mólszámok szerinti parciális differenciálhányadosai

6.04.12 által meghatároztuk a következő jelölést:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_{pT} \equiv \mu_{ij} \quad 6.06.1$$

Ha a rendszer k komponensekből áll, úgy k^2 számú ilyen μ_{ij} nagyságot képezhetünk, oly módon, hogy i -nek és j -nek egymásután 1-től k -ig terjedő értéket adunk.

6.04.24 szerint

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_{pT} = \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial n_i} \right)_{pT} \quad 6.06.2$$

vagy (1) szerinti jelölést használva

$$\mu_{ij} = \mu_{ji} \quad 6.06.3$$

1.12.25, ill. 6.04.13 szerint továbbá

$$\sum_i n_i \mu_{ji} = 0 \quad 6.06.4$$

összefüggés áll fenn. A k^2 számú μ_{ij} nagyság között összesen

$$\frac{k(k-1)}{2} \quad 6.06.5$$

μ_{ij} kapcsolat lehetséges, hozzászámítva még k olyan kapcsolatot, melyre nézve $i = j$, úgy összesen

$$\frac{k(k-1)}{2} + k = \frac{k(k+1)}{2} \quad 6.06.6$$

kapcsolat áll fenn. A k^2 számú μ_{ij} nagyságok közül

$$k^2 - \frac{k(k+1)}{2} = \frac{k(k-1)}{2} \quad 6.06.7$$

nincs kapcsolatok által meghatározva.

Ha egy rendszer egy fázisból és két komponensből áll, úgy $k^2 = 4$, egyenként

$$\mu_{11}, \quad \mu_{12}, \quad \mu_{21}, \quad \mu_{22} \quad 6.06.8$$

• parciális differenciálhányados képezhető. (3) miatt

$$\mu_{12} = \mu_{21} \quad 6.06.9$$

Továbbá (4) miatt:

$$\begin{aligned} n_1 \mu_{11} + n_2 \mu_{12} &= 0 \\ n_1 \mu_{21} + n_2 \mu_{22} &= 0 \end{aligned} \quad 6.06.10$$

A $k^2 = 4$ számú μ_{ij} kifejezés meghatározására 3 egyenlet áll rendelkezésre és így csak egyetlen egy μ_{ij} független.

Ha pl. a rendszer egy fázisból, de négy komponensből áll, $k^2 = 16$ μ_{ij} kifejezés képezhető:

$$\begin{array}{cccc} \mu_{11} & \mu_{12} & \mu_{13} & \mu_{14} \\ \mu_{21} & \mu_{22} & \mu_{23} & \mu_{24} \\ \mu_{31} & \mu_{32} & \mu_{33} & \mu_{34} \\ \mu_{41} & \mu_{42} & \mu_{43} & \mu_{44} \end{array}$$

Ezek közül (7) szerint

$$\frac{k(k-1)}{2} = \frac{4(4-1)}{2} = 6$$

független, (6) szernt

$$\frac{k(k+1)}{2} = \frac{4(4+1)}{2} = 10$$

a következő egyenletek által vannak meghatározva, és pedig (3) szerint 6 egyenlet által

$$\begin{array}{ll} \mu_{21} = \mu_{12} & \mu_{32} = \mu_{23} \\ \mu_{31} = \mu_{13} & \mu_{42} = \mu_{24} \\ \mu_{41} = \mu_{14} & \mu_{43} = \mu_{34} \end{array}$$

és (4) szerint négy egyenlet által

$$\begin{aligned} n_1 \mu_{11} + n_2 \mu_{12} + n_3 \mu_{13} + n_4 \mu_{14} &= 0 \\ n_1 \mu_{21} + n_2 \mu_{22} + n_3 \mu_{23} + n_4 \mu_{24} &= 0 \\ n_1 \mu_{31} + n_2 \mu_{32} + n_3 \mu_{33} + n_4 \mu_{34} &= 0 \\ n_1 \mu_{41} + n_2 \mu_{42} + n_3 \mu_{43} + n_4 \mu_{44} &= 0 \end{aligned}$$

a μ_{ij} nagyságok tehát nem mind függetlenek, hanem a k^2 számú nagyságok közül csak $\frac{k(k-1)}{2}$ független van.

IRODALOM

1. G. van Lerberghe: Calcul des Affinités Physicochimiques. Paris, 1931. 47. old.

VII. FEJEZET

7. ALAPFOGALMAK

VII. A GIBBS—HELMHOLTZ ÉS A BERTHELOT—DE DONDER EGYENLETEK

§ 7.01. A Gibbs-Helmholtz egyenletek

1.21.25 és 39, valamint 2.08.15 és 16 egyenleteket Gibbs—Helmholtz-egyenleteknek nevezzük. § 1.21 és § 2.08-ból világosan kitűnik, hogy ezek az egyenletek nem egyedülállóak, hanem tagjai két teljesen analóg egyenletekből álló csoportnak. E két csoport a következő:

I. csoport.

1.21.19	$F = U - S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V n_i}$	vagy	$F = - S^2 \left[\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{U}{S} \right) \right]_{V n_i}$	7.01.1
1.21.20	$H = U - V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S n_i}$	«	$H = - V^2 \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{U}{V} \right) \right]_{S n_i}$	7.01.2
1.21.25	$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V n_i}$	«	$U = - T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \right]_{V n_i}$	7.01.3
1.21.27	$G = F - V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T n_i}$	«	$G = - V^2 \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{F}{V} \right) \right]_{T n_i}$	7.01.4
1.21.31	$U = H - p \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S n_i}$	«	$U = - p^2 \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{H}{p} \right) \right]_{S n_i}$	7.01.5
1.21.33	$G = H - S \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p n_i}$	«	$G = - S^2 \left[\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{H}{S} \right) \right]_{p n_i}$	7.01.6
1.21.38	$F = G - p \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T n_i}$	«	$F = - p^2 \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{G}{p} \right) \right]_{T n_i}$	7.01.7
1.21.39	$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p n_i}$	«	$H = - T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right]_{p n_i}$	7.01.8

II. csoport.

2.08.11	$F = U - S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V \xi}$	vagy	$F = - S^2 \left[\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{U}{S} \right) \right]_{V \xi}$	7.01.9
	$H = U - V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S \xi}$	«	$H = - V^2 \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{U}{V} \right) \right]_{S \xi}$	7.01.10

$$\begin{array}{llll}
2.08.12 & U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V\xi} & \text{vagy} & U = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \right]_{V\xi} & 7.01.11 \\
& G = F - V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T\xi} & \llcorner & G = -V^2 \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{F}{V} \right) \right]_{T\xi} & 7.01.12 \\
2.08.13 & U = H - p \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S\xi} & \llcorner & U = -p^2 \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{H}{p} \right) \right]_{S\xi} & 7.01.13 \\
& G = H - S \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p\xi} & \llcorner & G = -S^2 \left[\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{H}{S} \right) \right]_{p\xi} & 7.01.14 \\
2.08.14 & F = G - p \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T\xi} & \llcorner & F = -p^2 \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{G}{p} \right) \right]_{T\xi} & 7.01.15 \\
& H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p\xi} & \llcorner & H = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right]_{p\xi} & 7.01.16
\end{array}$$

A két egyenletcsoport abban különbözik egymástól, hogy az első $n_i = \text{konst.}$ ($dn_i = 0$) mellett, a második $\xi = \text{konst.}$, ($d\xi = 0$) mellett érvényes. Miként már más helyen (§ 4.06) megmutattuk, a két egyenletcsoport mégis azonos abban az értelemben, hogy $dn_i = 0$ esetén $d\xi = 0$ is fennáll, azonban $d\xi = 0$ -nek nem feltétlen következménye $dn_i = 0$, u. i. ha a fázisok összetétele teljesen állandó, ez azt is jelenti, hogy kémiai reakció nem megy végbe. Ellenben az a feltétel, hogy kémiai reakció nem megy végbe, még nem jelenti azt, hogy a fázisok között komponenscseré nem mehetne végbe. Tehát $d\xi = 0$ mellett általában $dn_i \neq 0$. $d\xi = 0$ következtében $dn_i = 0$ csak zárt fázisok esetén lehetséges. E két egyenletcsoport ily értelmű azonossága miatt a következőkben csak az egyik jelölést alkalmazzuk, éspedig ξ -t, mivel az előzők értelmében ez az általánosabb eset.

Minden csoportban a négy fundamentális termodinamikai potenciál kétszer fordul elő explicit formában és így négy új összefüggés állapítható meg:

$$\begin{array}{llll}
(9) \text{ és } (15)\text{-ből} & S^2 \left[\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{U}{S} \right) \right]_{V\xi} = p^2 \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{G}{p} \right) \right]_{T\xi} & & 7.01.17 \\
(10) \text{ és } (16)\text{-ből} & V^2 \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{U}{V} \right) \right]_{S\xi} = T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right]_{p\xi} & & 7.01.18 \\
(11) \text{ és } (13)\text{-ből} & T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \right]_{V\xi} = p^2 \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{H}{p} \right) \right]_{S\xi} & & 7.01.19 \\
(12) \text{ és } (14)\text{-ből} & V^2 \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{F}{V} \right) \right]_{T\xi} = S^2 \left[\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{H}{S} \right) \right]_{p\xi} & & 7.01.20
\end{array}$$

Ha a (17)–(20) egyenletekben a differenciálást végrehajtjuk, vagy pedig a (9)–(16) egyenletekből kiszámítjuk az $F - U$, $H - U$, $G - F$ és $G - H$ differenciákat, úgy a következő eredményekhez jutunk:

$$\begin{array}{llll}
(9) \text{ és } (11)\text{-ből} & F - U = -S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V\xi} = T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V\xi} & & 7.01.21 \\
(10) \text{ és } (13)\text{-ből} & H - U = -V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S\xi} = p \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S\xi} & & 7.01.22
\end{array}$$

$$(12) \text{ és } (15)\text{-ből} \quad G - F = -V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T\xi} = p \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T\xi} \quad 7.01.23$$

$$(14) \text{ és } (16)\text{-ből} \quad G - H = -S \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p\xi} = T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p\xi} \quad 7.01.24$$

A (21)–(24) egyenletek helyességéről meggyőződhetünk, ha 2.08.9 összefüggéseket behelyettesítjük, akkor a következő azonosságokhoz jutunk:

$$\begin{aligned} ST &\equiv TS \\ Vp &\equiv pV \\ Vp &\equiv pV \\ -ST &\equiv -TS \end{aligned}$$

(1)–(8), ill. (9)–(16) egyenletcsoportok két-két [(3), (8), ill. (11) és (16)] egyenletében a J Massieu-potenciál és az Y Planck-potenciál lépnek fel. A *Massieu potenciálok* egy termodinamikai potenciál (F és G) és egy állapotvariábilis (T) negatív hányadosából állanak. Ezért a (1)–(8), ill. (9)–(16) egyenletekben szereplő analóg törteteket ugyancsak *Massieu-típusú* potenciáloknak tekinthetjük. Ezek a következők:

$$\begin{aligned} (9) - \frac{U}{S} &\equiv [Y_s] & (13) - \frac{H}{p} &\equiv [X_p] \\ (10) - \frac{U}{V} &\equiv [Y_v] & (14) - \frac{H}{S} &\equiv [X_s] \\ (11) - \frac{F}{T} &\equiv [\Phi_T] = J & (15) - \frac{G}{p} &\equiv [\Gamma_p] \\ (12) - \frac{F}{V} &\equiv [\Phi_v] & (16) - \frac{G}{T} &\equiv [\Gamma_T] = Y \end{aligned} \quad 7.01.25$$

Ezeket a *Massieu-típusú potenciálokat* célirányosan a számlálóban szereplő potenciálnak megfelelő görög betűvel lehet jelölni. Ekkor azonban a *Planck* és *Massieu* függvények jelölését meg kell változtatni. Tekintettel arra, hogy e könyv keretében ezeket az új termodinamikai függvényeket nem használjuk fel nagyobb mértékben, a jelöléseket itt a megfelelő görög betűkkel végezzük az egységes jelölés miatt, de megkülönböztetésül [] zárójelben. A csatolt index jelenti a nevezőben szereplő állapotvariábilist. Amennyiben pedig gyakorlatilag szükségünk lesz az eredeti Massieu vagy Planck potenciálokra, úgy azokat továbbra is J és Y betűvel jelöljük.

A termodinamika fundamentális egyenleteiből (1.21.1–4) az új potenciálok a következők:

$$[Y_s] \equiv -\frac{U}{S} = \frac{pV}{S} - T \quad 7.01.26$$

$$[Y_v] \equiv -\frac{U}{V} = p - \frac{TS}{V} \quad 7.01.27$$

$$[\Phi_T] \equiv -\frac{F}{T} = S - \frac{U}{T} = J \quad 7.01.28$$

$$[\Phi_v] \equiv -\frac{F}{V} = p \quad 7.01.29$$

$$[X_p] \equiv -\frac{H}{p} = -\frac{U}{p} - V \quad 7.01.30$$

$$[X_s] \equiv -\frac{H}{S} = -T \quad 7.01.31$$

$$[\Gamma_p] \equiv -\frac{G}{p} = \frac{TS}{p} - \frac{U}{p} - V \quad 7.01.32$$

$$[\Gamma_T] \equiv -\frac{G}{T} = S - \frac{U}{T} - \frac{pV}{T} = Y \quad 7.01.33$$

A (9)–(16) egyenletek fenti jelölésekkel így írhatók :

$$(9) \quad F = S^2 \left[\frac{\partial [Y_s]}{\partial S} \right]_{V\xi} \quad 7.01.34$$

$$(10) \quad H = V^2 \left[\frac{\partial [Y_v]}{\partial V} \right]_{S\xi} \quad 7.01.35$$

$$(11) \quad U = T^2 \left[\frac{\partial [\Phi_T]}{\partial T} \right]_{V\xi} = T^2 \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{V\xi} \quad 7.01.36$$

$$(12) \quad G = V^2 \left[\frac{\partial [\Phi_v]}{\partial V} \right]_{T\xi} \quad 7.01.37$$

$$(13) \quad U = p^2 \left[\frac{\partial [X_p]}{\partial p} \right]_{S\xi} \quad 7.01.38$$

$$(14) \quad G = S^2 \left[\frac{\partial [X_s]}{\partial S} \right]_{p\xi} \quad 7.01.39$$

$$(15) \quad F = p^2 \left[\frac{\partial [\Gamma_p]}{\partial p} \right]_{T\xi} \quad 7.01.40$$

$$(16) \quad H = T^2 \left[\frac{\partial [\Gamma_T]}{\partial T} \right]_{p\xi} = T^2 \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{p\xi} \quad 7.01.41$$

A (17)–(20) egyenletek pedig így alakulnak :

$$S^2 \left[\frac{\partial [Y_s]}{\partial S} \right]_{V\xi} = p^2 \left[\frac{\partial [\Gamma_p]}{\partial p} \right]_{T\xi} \quad 7.01.42$$

$$V^2 \left[\frac{\partial [Y_v]}{\partial V} \right]_{S\xi} = T^2 \left[\frac{\partial [\Gamma_T]}{\partial T} \right]_{p\xi} \quad 7.01.43$$

$$T^2 \left[\frac{\partial [\Phi_T]}{\partial T} \right]_{V\xi} = p^2 \left[\frac{\partial [X_p]}{\partial p} \right]_{S\xi} \quad 7.01.44$$

$$V^2 \left[\frac{\partial [\Phi_v]}{\partial V} \right]_{T\xi} = S^2 \left[\frac{\partial [X_s]}{\partial S} \right]_{p\xi} \quad 7.01.45$$

A (26)–(34) által meghatározott *Massieu-potenciálok* csoportja még kiegészíthető $[Y_p]$, $[Y_T]$, $[\Phi_s]$, $[\Phi_p]$, $[X_v]$, $[X_T]$, $[\Gamma_s]$ és $[\Gamma_v]$ potenciálokkal. Ezeket

a Gibbs-féle fundamentális egyenletekből kiszámítva és az U , F , H , G potenciálokat kiküszöbölve összesen a következő *Massieu-típusú* potenciálokat kapjuk:

$$\left. \begin{aligned} [Y_s] &\equiv -\frac{U}{S} = \frac{pV}{S} - T = [\Phi_s] - T = [\Phi_s] + [X_s] \\ [Y_p] &\equiv -\frac{U}{p} = V - \frac{TS}{p} = V + [X_p] = [X_p] + [\Phi_p] \\ [Y_v] &\equiv -\frac{U}{V} = p - \frac{TS}{V} = p - [X_v] = [\Phi_v] - [X_v] \\ [Y_T] &\equiv -\frac{U}{T} = \frac{pV}{T} - S = [\Phi_T] - S = [\Phi_T] + [X_T] = J - S \end{aligned} \right\} 7.01.46$$

$$\left. \begin{aligned} [\Phi_s] &\equiv -\frac{F}{S} = -\frac{U}{S} + T = [Y_s] + T = \frac{pV}{S} = [Y_s] - [X_s] \\ [\Phi_p] &\equiv -\frac{F}{p} = -\frac{U}{p} + \frac{TS}{p} = [Y_p] + \frac{TS}{p} = V \\ [\Phi_v] &\equiv -\frac{F}{V} = -\frac{U}{V} + \frac{TS}{V} = [Y_v] + \frac{TS}{V} = p \\ [\Phi_T] &\equiv -\frac{F}{T} = -\frac{U}{T} + S = [Y_T] + S = \frac{pV}{T} = J = [Y_T] - [X_T] \end{aligned} \right\} 7.01.47$$

$$\left. \begin{aligned} [X_s] &\equiv -\frac{H}{S} = -\frac{U}{S} - \frac{pV}{S} = [Y_s] - \frac{pV}{S} = [Y_s] - [\Phi_s] = -T \\ [X_p] &\equiv -\frac{H}{p} = -\frac{U}{p} - V = [Y_p] - V = -\frac{TS}{p} = [Y_p] - [\Phi_p] \\ [X_v] &\equiv -\frac{H}{V} = -\frac{U}{V} - p = [Y_v] - p = -\frac{TS}{V} = [Y_v] - [\Phi_v] \\ [X_T] &\equiv -\frac{H}{T} = -\frac{U}{T} - \frac{pV}{T} = [Y_T] - \frac{pV}{T} = [Y_T] - [\Phi_T] = -S \end{aligned} \right\} 7.01.48$$

$$\left. \begin{aligned} [\Gamma_s] &\equiv -\frac{G}{S} = -\frac{U}{S} + T - \frac{pV}{S} = [Y_s] + T - [\Phi_s] = \\ &\quad [Y_s] - [X_s] - [\Phi_s] \\ [\Gamma_p] &\equiv -\frac{G}{p} = -\frac{U}{p} + \frac{TS}{p} - V = [Y_p] - [X_p] - V = \\ &\quad [Y_p] - [X_p] - [\Phi_p] \\ [\Gamma_v] &\equiv -\frac{G}{V} = -\frac{U}{V} + \frac{TS}{V} - p = [Y_v] - [X_v] - p = \\ &\quad [Y_v] - [X_v] - [\Phi_v] \\ [\Gamma_T] &\equiv -\frac{G}{T} = -\frac{U}{T} + S - \frac{pV}{T} = [Y_T] + S - [\Phi_T] = \\ &\quad [Y_T] - [X_T] - [\Phi_T] \end{aligned} \right\} 7.01.49$$

Fentiekből látható, hogy a 16 *Massieu-típusú* potenciál közötti összefüggések matematikailag éppoly egyszerűek, sőt egyszerűbbek, mint a négyféle Gibbs-potenciál közöttiek. Jellemző az, hogy a 16 *Massieu-potenciál* között az eddig állapotvariábilisként kezelt S , V , p , T is potenciálként jelentkezik. Ebből látható, hogy matematikai szempontból az állapotvariábilisek potenciáloknak, a termodinamikai potenciálok pedig állapotvariábiliseknek foghatók fel.

Kétségtelen azonban, hogy a Gibbs-potenciálok (U , F , H és G) általánosságban sokkal egyszerűbben kezelhetők, mint a felsorolt Massieu-típusú potenciál és ezzel együtt jár, hogy S , p , V és T -t állapotvariábilisekként kezeljük. Ezenkívül az U , F , H és G fizikai értelmezése is egyszerűbb, mint a Massieu-potenciáloké általában. Mindez teljes mértékben igazolja a kezdettől fogva elfoglalt azon álláspontunkat, hogy az entrópiát állapotvariábilisnak választottuk. Nyilvánvaló, hogy az entrópia a nyomással, térfogattal és hőmérséklettel együtt a *Massieu-potenciálok* csoportjába és nem a *Gibbs-potenciálok* közé tartozik, miként az entrópiára és a J és Y Massieu-potenciálokra vonatkozólag már § 1.20-ban láttuk. Annak alapján, hogy S , p , V és T is potenciáloknak tekinthetők, a Massieu-típusú potenciálok csoportja még bővíthető $-\frac{S}{p}$, $-\frac{S}{V}$, $-\frac{S}{T}$, $-\frac{p}{V}$, $-\frac{p}{T}$ és $\frac{V}{T}$, valamint a (46)–(49) potenciálok reciprok értékei által. Nem szándékozunk azonban az itt leírt Massieu-típusú potenciálokkal részletesebben foglalkozni, mivel az általuk levezethető termodinamikai relációk a Gibbs-potenciálokkal is elérhetők egyszerűbb úton. Egyes esetekben azonban a Massieu-potenciálok alkalmasabbaknak bizonyulnak a Gibbs-potenciáloknál és új eredményekhez is vezethetnek. Ezt példákon kívánjuk megmutatni:

(37) szerint a Gibbs-potenciál

$$G = V^2 \left[\frac{\partial [\Phi_V]}{\partial V} \right]_{T\xi} \quad 7.01.50$$

Figyelembevéve, hogy (47) szerint

$$[\Phi_V] = p \quad 7.01.51$$

$$G = V^2 \left[\frac{\partial p}{\partial V} \right]_{T\xi}$$

és figyelembevéve, hogy az izotermikus kompressziós koefficiensre vonatkozó 3.07.3 kifejezés

$$\left[\frac{\partial p}{\partial V} \right]_{T\xi} = -\frac{1}{\alpha V} \quad 7.01.52$$

és így (51) állandó hőfokon

$$G = -\frac{V}{\alpha} \quad 7.01.53$$

vagy másként

$$V = -\alpha G \quad 7.01.53'$$

illetve (49) miatt

$$\kappa [T_V] = 1 \quad 7.01.53''$$

Ez teljes mértékben összhangban áll a 3.04.3 egyenlettel, mert (53) állandó hőfokon V -szerint parciálisan differenciálva 3.04.3 egyenlethez vezet.

(39) egyenlet (48) miatt ($[X_s] = -T$)

$$G = -S^2 \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{p\xi} \quad 7.01.54$$

$\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{p\xi}$ következő módon számítható ki, ha U és V teljes differenciáljait képezzük:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{p\xi} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_{T\xi} dp \quad 7.01.55$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p\xi} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T\xi} dp \quad 7.01.56$$

dU és dV -t behelyettesítve 1.19.2 egyenletbe:

$$dS = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{p\xi} + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p\xi} \right] dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_{T\xi} + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T\xi} \right] dp \quad 7.01.57$$

Az entrópia teljes differenciálja T és p szerint

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p\xi} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T\xi} dp \quad 7.01.58$$

(57) és (58) összehasonlítása útján pedig

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p\xi} = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{p\xi} + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p\xi} \right] \quad 7.01.59$$

összefüggéshez jutunk.

Mivel a termodinamika fundamentális egyenletei szerint $dp = 0$ esetén (1.21.8 és 9)

$$dH = dU + pdV \quad 7.01.60$$

és így

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p\xi} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{p\xi} + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p\xi} \quad 7.01.61$$

valamint ennek folytán

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p\xi} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p\xi} \quad 7.01.62$$

4.01.23 szerint

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p\xi} = C_{p\xi}$$

és ennek folytán

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p\xi} = \frac{C_{p\xi}}{T} \quad 7.01.63$$

(54) ezért így alakul

$$G = -\frac{TS^2}{C_{p\xi}} \quad (dp = 0) \quad 7.01.64$$

vagy másként

$$C_{p\xi} G = -TS^2 \quad (dp = 0) \quad 7.01.64'$$

vagy mivel a *Planck*-potenciál

$$-\frac{G}{T} = Y$$

(64') így is írható :

$$C_{p\xi} Y = S^2 \quad 7.01.65$$

ill.

$$S = \sqrt{C_{p\xi} Y} \quad 7.01.65$$

2.08.11 és 14, valamint (11) és (12), ill. (13) és (14) egyenletekből

$$\begin{aligned} \text{a)} \quad G - U &= -S \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{v\xi} - V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{s\xi} = \\ \text{b)} \quad &= T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p\xi} + p \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T\xi} = \\ \text{c)} \quad &= -V \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T\xi} + T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{v\xi} = \\ \text{d)} \quad &= -S \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p\xi} + p \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{s\xi} \end{aligned} \quad 7.01.66'$$

2.08.12 és 13, valamint (9) és (10), ill. (15) és (16) egyenletekből pedig

$$\begin{aligned} \text{a)} \quad H - F &= -T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{v\xi} - V \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T\xi} = \\ \text{b)} \quad &= S \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{T\xi} + p \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{s\xi} = \end{aligned} \quad 7.01.66$$

$$c) \quad = - V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S\xi} + S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V\xi} = \quad 7.01.67$$

$$d) \quad = - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p\xi} + p \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T\xi}$$

adódik. (21)—(24) összefüggések útján meggyőződhetünk arról, hogy a (66) és (67) egyenletrendszer egymásba átalakítható. Ha pl. (66 a és b) egyenletekből indulunk ki, vagyis

$$-S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V\xi} - V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S\xi} = T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p\xi} + p \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T\xi} \quad 7.01.68$$

és a parciális differenciálhányadosokat (21)—(24) kapcsolatok alapján helyettesítjük, vagy

$$T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V\xi} + p \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S\xi} = -S \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p\xi} - V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T\xi} \quad 7.01.69$$

vagy másként

$$-T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V\xi} - V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T\xi} = S \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p\xi} + p \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S\xi} \quad 7.01.70$$

egyenletekhez, azaz (67 a—b) egyenletekhez jutunk. (66 a és c) egyenleteket véve alapul

$$-S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V\xi} - V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S\xi} = -V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T\xi} + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V\xi} \quad 7.01.71$$

A baloldali parciális differenciálokat (21) és (22)-ből helyettesítve

$$T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V\xi} + p \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S\xi} = -V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T\xi} + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V\xi} \quad 7.01.72$$

vagyis

$$p \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S\xi} = -V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T\xi} \quad 7.01.73$$

eredményekhez jutunk. (22) és (23) figyelembevételével kitűnik, hogy

$$-V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S\xi} = p \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S\xi} = -V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T\xi} = p \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T\xi} \quad 7.01.74$$

Ugyanezt az eredményt kapjuk, ha (71) jobboldalát helyettesítjük (21) és (23) segítségével. Ha a baloldalelső tagját (21) útján, a jobboldal második tagját

ugyancsak (21) útján helyettesítjük, a baloldal második tagját, ill. a jobboldal első tagját pedig változatlanul hagyjuk, úgy átrendezés után

$$-T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V\xi} - V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T\xi} = -V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S\xi} + S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V\xi} \quad 7.01.75$$

egyenlethez, azaz (67 a és c) egyenlőséghez jutunk. (66 a és d) egyenlőséget felhasználva :

$$-S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V\xi} - V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S\xi} = -S \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p\xi} + p \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S\xi} \quad 7.01.76$$

és a baloldalt (21) és (22) útján helyettesítve

$$T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V\xi} + p \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S\xi} = -S \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p\xi} + p \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S\xi} \quad 7.01.77$$

valamint (21), (24)-t figyelembevéve

$$-S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V\xi} = T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V\xi} = -S \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p\xi} = T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p\xi} \quad 7.01.78$$

eredményt kapjuk. Míg (74) a (22) és (23) kifejezések azonosságát fejezi ki, addig (78) a (21) és (24) kifejezések azonosságát bizonyítja. (76) tagjait sorban (21), (73), (24) és (74) segítségével helyettesítve és átrendezve

$$-T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V\xi} - V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T\xi} = -T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p\xi} + p \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T\xi} \quad 7.01.79$$

egyenlethez, azaz (67 a—d) egyenlethez vezet.

(74)-ből következik

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S\xi} = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T\xi} \quad 7.01.80$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S\xi} = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T\xi} \quad 7.01.81$$

8)-ból viszont kapjuk

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V\xi} = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p\xi} \quad 7.01.82$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V\xi} = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p\xi} \quad 7.01.83$$

Ezek az összefüggések [(80)—(83)] az 1.21.51 és 2.08.9 egyenletekből is következnek. Az előzők alapján teljesen világos, hogy a (66) és (67) egyenletek teljesen ekvivalensek és (21)—(24) kapcsolatok révén egymással átalakíthatók.

Ha az (1)—(8), ill. (9)—(16) *Gibbs—Helmholtz* típusú egyenletekbe a bennük szereplő parciális differenciálokat 1.21.51, ill. 2.08.9-ből helyettesítjük, úgy sorban a következő egyenleteket kapjuk:

$$2.08.11 \quad F = U - S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V\xi} = U - TS \quad 7.01.84$$

$$H = U - V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S\xi} = U + pV \quad 7.01.85$$

$$2.08.12 \quad U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V\xi} = F + TS \quad 7.01.86$$

$$G = F - V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T\xi} = F + pV \quad 7.01.87$$

$$2.08.13 \quad U = H - p \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S\xi} = H - pV \quad 7.01.88$$

$$G = H - S \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p\xi} = H - TS \quad 7.01.89$$

$$2.08.14 \quad F = G - p \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T\xi} = G - pV \quad 7.01.90$$

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p\xi} = G + TS \quad 7.01.91$$

Ezen egyenletek közül (84) és (86), (85) és (88), (87) és (90) és (89) és (91) azonos. Ez a négy egyenlet megfelel a négy integrált *Gibbs*-féle termodinamikai fundamentális egyenletnek. Ebből is látható, hogy a termodinamika egyenletei lényegében semmi mások, mint a fundamentális egyenletek variánsai. E variánsok háromféle típusúak, aszerint, hogy zárt vagy nyílt rendszerre, vagy olyan rendszerekre vonatkoznak, melyekben kémiai reakciók játszódnak le.

§ 7.02. A Berthelot—De Donder-egyenletek

Az előző paragrafusban tárgyalt *Gibbs—Helmholtz-egyenletek* olyan termodinamikai rendszerekre vonatkoznak, melyekre nézve $d\xi = 0$, azaz kémiai reakció nem megy végbe bennük. Ha ezt a feltételt elejtjük, úgy egy új állapotvariábilis, a reakció előrehaladottságának foka (ξ) és egy új potenciál, az affinitás (A) lép az egyenletekbe. (§ 2.01 és § 2.06). Ezáltal két új *Gibbs—Helmholtz* típusú egyenlethez, a *Berthelot—De Donder-egyenletek*hez jutunk, melyek az affinitás és a reakcióhő között állapítanak meg kapcsolatot. Ezek az egyenletek:

$$(4.06.6) \quad A = r_{VT} + T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{VT} \quad 7.02.1$$

és

$$(4.06.15) \quad A = r_{pT} + T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{pT} \quad 7.02.2$$

2.08.21, ill. 22 miatt

$$(4.06.7) \quad A = r_{VT} + T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V\xi} \quad 7.02.3$$

$$(4.06.16) \quad A = r_{pT} + T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{p\xi} \quad 7.02.4$$

Könnyen ellenőrizhető, hogy (3) és (4) egyenletek a következő alakra hozhatók:

$$(4.06.39) \quad r_{VT} = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T} \right) \right]_{V\xi} \quad 7.02.5$$

$$4.06.40) \quad r_{pT} = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T} \right) \right]_{p\xi} \quad 7.02.6$$

ahol $\frac{A}{T}$ egy a Massieu-potenciálokkal analóg potenciál szerepét játssza. A § 5.05-ben kimutattuk a *Gibbs—Helmholtz* és a *Berthelot—De Donder*-egyenletek kapcsolatát.

Miként már említettük, (§ 4.06) a (3) és (4) *Berthelot—De Donder*-egyenletek a klasszikus *Berthelot-tétel* általánosításai. Látható, hogy a *Berthelot-tételnek* megfelelően

$$A = r_{VT} \quad 7.02.7$$

- illetve

$$A = r_{pT} \quad 7.02.8$$

csak akkor lehetséges, ha

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{VT} = T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V\xi} = 0 \quad 7.02.9$$

illetve

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{pT} = T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{p\xi} = 0 \quad 7.02.10$$

Minden nehézség nélkül belátható, hogy (9) és (10) feltételek teljesülnek, ha

$$T = 0$$

de a termodinamika 0., I. és II. főtételei alapján nem feltétel, hogy

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V\xi} = 0, \text{ ill. } \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{p\xi} = 0$$

7.01.63 szerint

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p\xi} = \frac{C_{p\xi}}{T}$$

Ha ezt az összefüggést kiterjesztjük a reakcióban résztvevő összes i komponensre, figyelembevéve ν_i sztöchiometrikus tényezőket, úgy

$$\left(\frac{\partial \sum_i \nu_i \bar{s}_i}{\partial T}\right)_{p\xi} = \left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2}\right)_{p\xi} = \frac{\sum_i \nu_i c_{pi}}{T} \quad 7.02.11$$

mivel (4) T szerint állandó nyomáson parciálisan differenciálva

$$\left(\frac{\partial r_{pT}}{\partial T}\right)_{p\xi} = -T \left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2}\right)_{p\xi} \quad 7.02.12$$

összefüggést szolgáltatja, *Kirchhoff* egyenlete (4.03.13) miatt viszont

$$-\sum_i \nu_i c_{pi} = \left(\frac{\partial r_{pT}}{\partial T}\right)_{p\xi} \quad 7.02.13$$

(11) $T = 0$ és $T = T$ határok között integrálva

$$\left[\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{p\xi}\right]_{T=T} - \left[\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{p\xi}\right]_{T=0} = \int_0^T \frac{\sum_i \nu_i c_{pi}}{T} \partial T \quad 7.02.14$$

(14)-t (4)-be helyettesítve

$$A - r_{pT} = T \int_0^T \frac{\sum_i \nu_i c_{pi}}{T} dT + T \left[\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{p\xi}\right]_{T=0} \quad 7.02.15$$

kifejezést kapjuk. A *Berthelot-tétel*, mely szerint $A = r_{pT}$ teljes általánosságban, vagyis az összes véges hőmérsékleten csak akkor lehetne helyes, ha egyrészt $-\sum_i \nu_i c_{pi}$ a hőmérséklettől függetlenül zérussal egyenlő, másrészt az affinitás (A) független a hőmérséklettől. § 4.06 szerint a *Berthelot-tétel* csak határesetben éspedig $T \rightarrow 0$ esetében érvényes.

Ha $T \rightarrow 0$ esetén $A - r_{pT} = 0$ -nak kell lennie, úgy (15) jobboldalán szereplő

$$\left(\int_0^T \frac{\sum_i \nu_i c_{pi}}{T} dT \right)_{T \rightarrow 0} \quad \text{és} \quad \left[\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_p \right]_{T=0}$$

kifejezéseknek végeseknek vagy zérusnak kell lenniük vagy olyan alacsony rendben kell végtelenné válniuk, hogy $T = 0$ -val szorozva még zérust adjanak. A következőkben csak azzal az esettel foglalkozunk, amikor fenti kifejezések $T = 0$ esetén zérus értéket vesznek fel. Ennek oka az, hogy bár $A - r_{pT} = 0$ akkor is fennállhat, ha a kifejezések végesek, vagy olyan alacsony rendben válnak végtelenné, hogy $T = 0$ -val szorozva még zérust adnak, azonban ez a két eset teljesen az I. és II. főtételek területén marad. Viszont empirikus és az I. és II. főtételekből nem következő tény, hogy $T = 0$ esetén $\sum_i \nu_i c_{pi} = 0$ és ez miként alább kitűnik, alapfeltétele annak, hogy az

$$\left(\int_0^T \frac{\sum_i \nu_i c_{pi}}{T} dT \right)_{T \rightarrow 0}$$

integrál zérus legyen. Ténylegesen ahhoz, hogy fenti integrál zérus legyen, a

$$\left(\frac{\sum_i \nu_i c_{pi}}{T} \right)_{T \rightarrow 0}$$

kifejezésnek végesnek kell maradnia, ill. csak alacsony rendben szabad végtelenné válnia, vagyis $\sum_i \nu_i c_{pi}$ -nek T -vel vagy T valamely pozitív hatványával arányosan kell eltűnnie. Ha ugyanis $\sum_i \nu_i c_{pi} T \rightarrow 0$ esetén is véges maradna, úgy $\sum_i \nu_i c_{pi} / T = \infty$, ha $T \rightarrow 0$.

(15) jobboldalának második tagját illetően az előzők értelmében $(A - r_{pT})_{T \rightarrow 0} = 0$ kielégítésére elegendő $T = 0$ és $\left[\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_p \right]_{T \rightarrow 0}$ véges értékének vagy alacsonyrendű végtelenértékének feltételezése és egyáltalában nem következtethető, hogy

$$\left[\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_p \right]_{T \rightarrow 0} = 0$$

Igy ebből, valamint közvetve az I. és II. főtételekből következik ugyan, hogy az A és r_{pT} görbék $T = 0$ esetén találkoznak egymással, azonban ez a találkozás nem feltétlenül tangenciális. A görbék általában csak metszik egymást. Mivel 6.02.3 értelmében a reakcióhőt

$$r_{pT} = r_{p0} - \int_0^T \sum_i \nu_i c_{pi} dT$$

7.02.16

egyenlet fejezi ki

$$\left(\sum_i \nu_i c_{pi} \right)_{T \rightarrow 0} = 0$$

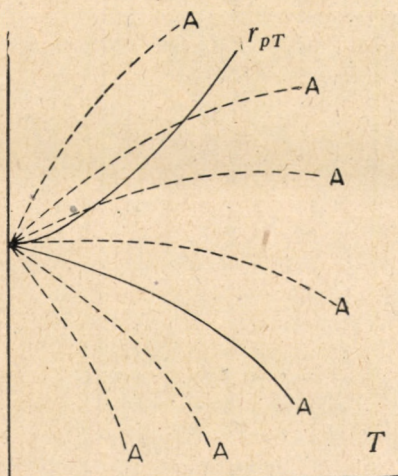
feltétel esetén

$$\left[\left(\frac{\partial r_{pT}}{\partial T} \right)_{p\xi} \right]_{T \rightarrow 0} = 0$$

is fennáll. Ezért az A és r_{pT} görbék tangenciális találkozásának feltétele

$$\left[\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_p \right]_{T \rightarrow 0} = 0$$

lenne. $\left[\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{p\xi} \right]_{T \rightarrow 0}$ tényleges értéke azonban eddigi termodinamikai ismereteink, azaz az I. és II. főtételek alapján nem dönthető el. A két görbe grafikus ábrázolásánál (4. ábra) az r_{pT} görbe az abszcisszával párhuzamos



4. ábra

tangens mentén ér a $T \rightarrow 0$ helyzetbe, azonban az A görbe lefutása $T \rightarrow 0$ irányban annyiféle lehet, ahány értéket

$$\left[\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{p\xi} \right]_{T \rightarrow 0}$$

felvehet.

7.01.63 egyenletből reverzibilis folyamatoknál

$$S_T - S_0 = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT \quad 7.02.17$$

(17) integrál $T \rightarrow 0$ esetén csak akkor vehet fel zérus értéket, ha a $\left(\frac{c_p}{T}\right)$

tört véges értékű, vagyis ha c_p T -vel vagy T valamely pozitív hatványával arányosan eltűnik, mivel $\left(\frac{c_p}{T}\right)_{T \rightarrow 0} = \infty$, ha c_p értéke $T \rightarrow 0$ -nál véges lenne.

Ha azonban $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{c_p}{T} = \frac{0}{0}$, a termodinamikai rendszer entrópiája, az abszolút nullaponton S_0 konstans értéket (nullapontentrópia) vesz fel. Tapasztalati tény hogy nemcsak $\sum_i \nu_i c_{pi}$ konvergál zérus felé, ha $T \rightarrow 0$, hanem minden egyes c_{pi} is.

§ 7.03. Nernst hőtétele

Nernst¹ kísérleti eredmények alapján feltételezi, hogy szilárd testeknek és folyadékoknak, vagyis kondenzált rendszereknek az előzőekben szereplő nullapont-entrópiája zérus, és egyben

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left[\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{p, \xi} \right] = 0$$

Ez az állítás Nernst hőtétele néven ismeretes, mely Planck fogalmazásában így hangzik: *nem gázalakú (kondenzált) rendszerek entrópiája zérus felé közeledik, ha a hőmérséklet az abszolút nullapont felé közeledik. Egyébként az entrópia magasabb hőmérsékleten véges pozitív értéket vesz fel.*

Ezt a hőtételezt a termodinamika III. főtételeként is szokás nevezni. Mindaddig azonban, amíg a tétel egyedül empirikus extrapoláción épül fel, csak hőtételeként kezelhetjük. Empirikus alapja ugyanis eredetileg azon megfigyelés, hogy a Berthelot-tétel kondenzált rendszereknél sokkal pontosabban érvényes, továbbá csökkenő és igen alacsony hőfokokon egyre pontosabban érvényesül. Experimentálisan pedig kitűnt, hogy c_p szilárd testekre és folyadékokra vonatkozólag, alacsony hőfokokon T^3 -al arányos és így $T \rightarrow 0$ -nál T^3 -al arányosan tűnik el.

Nernst feltételezése szerint

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left[\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{p, \xi} \right] = 0 \quad 7.03.1$$

Ezt a feltételezést 7.02.16 figyelembevételével 7.02.15-be bevezetve kapjuk

$$A - r_{pT} = T \int_0^T \frac{\sum_i \nu_i c_{pi}}{T} dT \quad 7.03.2$$

és

$$A = r_{p_0} - \int_0^T \sum_i \nu_i c_{pi} dT + T \int_0^T \frac{\sum_i \nu_i c_{pi}}{T} dT \quad 7.03.3$$

kifejezéseket. 6.02.18 és 19 módjára a parciális integrálást* elvégezve

$$A = r_{p_0} + T \int_0^T \frac{\sum_i \nu_i c_{pi} dT}{T^2} dT \quad 7.03.4$$

7.02.2-ből és (4)-ből következik, hogy

$$A_0 = r_{p_0} \quad 7.05.5$$

és így

$$A = A_0 + T \int_0^T \frac{\sum_i \nu_i c_{pi} dT}{T^2} dT \quad 7.03.6$$

Ha (2)-t (1) figyelembevételével T szerint differenciáljuk és $T = 0$, úgy

$$-\left[\left(\frac{\partial r_{pT}}{\partial T}\right)_{p\xi}\right]_{T=0} = \left[\int_0^T \frac{\sum_i \nu_i c_{pi}}{T} dT\right]_{T=0} + [\sum_i \nu_i c_{pi}]_{T=0} \quad 7.03.7$$

Mivel a tapasztalat szerint

$$\lim_{T \rightarrow 0} \sum_i \nu_i c_{pi} = 0 \quad 7.03.8$$

és Kirchhoff egyenletéből (4.03.13)

* Az integrálás a parciális integrálás általános szabálya szerint végezhető el, vagyis

$$\int_0^T x \frac{dy}{dT} dT = xy \Big|_0^T - \int_0^T y \frac{dx}{dT} dT$$

Ha $y = \frac{1}{T}$ és $x = \sum_i \nu_i c_{pi} dT$, úgy

$$-\int_0^T \frac{\sum_i \nu_i c_{pi} dT}{T^2} dT = \frac{1}{T} \int_0^T \sum_i \nu_i c_{pi} dT - \int_0^T \frac{\sum_i \nu_i c_{pi}}{T} dT$$

— T -vel szorozva és (3)-ba helyettesítve (4)-hez jutunk.

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial r_{pT}}{\partial T} \right)_{p\xi} = 0 \quad 7.03.9$$

is következik, látható, hogy

$$\lim_{T \rightarrow 0} \int_0^T \frac{\sum_i \nu_i c_{pi}}{T} dT = 0 \quad 7.03.10$$

Nernst feltételezése folytán tehát az abszolút nullaponton az affinitás és a reakcióhő egymással egyenlő,

$$A_0 = r_{p0} \quad 7.03.11$$

és ezenfelül

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left[\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{p\xi} \right] = \lim_{T \rightarrow 0} \left[\left(\frac{\partial r_{pT}}{\partial T} \right)_{p\xi} \right] = 0 \quad 7.03.12$$

A rendszer affinitásgörbéje és reakcióhő-görbéje nemcsak metszik egymást az abszolút nullaponton, hanem tangenciálisan érintik is egymást (4. ábra). (12) érvényessége belátható, ha (2)-t T-szerint parciálisan differenciáljuk és $T \rightarrow 0$ határértékre térünk át (10) figyelembevételével.

Állandó térfogat esetén hasonló úton teljesen analóg eredményeket kapunk, úgyhogy a *Nernst-hőtétel* két alapfeltétele teljes általánosságban így fogalmazható:

$$A_0 = r_0 \quad 7.03.11'$$

és

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right) = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial r_{pT}}{\partial T} \right) = 0 \quad 7.03.12'$$

Mivel 5.03.15 szerint

$$\overline{r_{VT}} = -(\Delta U)_{VT}$$

5.03.20 szerint

$$\overline{r_{pT}} = -(\Delta H)_{pT}$$

5.04.13 szerint

$$\overline{A_{VT}} = -(\Delta F)_{VT}$$

és 5.04.19 szerint

$$\overline{A_{pT}} = -(\Delta G)_{pT}$$

a *Nernst-hőtétel* feltételeit így is fogalmazhatjuk:

$$\text{és} \quad (\Delta U)_{T=0} = (\Delta F)_{T=0} \quad \text{ha } dV = 0 \quad 7.03.13$$

$$(\Delta H)_{T=0} = (\Delta G)_{T=0} \quad \text{ha } dp = 0 \quad 7.03.14$$

Továbbá

$$\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_{T=0} = \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_{T=0} \quad \text{ha } dV = 0 \quad 7.03.15$$

és

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_{T=0} = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_{T=0} \quad \text{ha } dp = 0 \quad 7.03.16$$

5.05.9 és 5.05.10-ből $T = 0$ esetén (5), (11) vagy (11') miatt következik úgy állandó nyomás, mint állandó térfogat mellett

$$[T(\Delta S)]_{T=0} = 0$$

2.08.12 és 2.08.14 miatt

$$(\Delta S)_{T=0} = - \left[\left(\frac{\partial (\Delta F)}{\partial T} \right)_{V\xi} \right]_{T=0}$$

illetve

$$(\Delta S)_{T=0} = - \left[\left(\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T} \right)_{p\xi} \right]_{T=0}$$

Mivel továbbá 7.03.12' és 5.04.13 folytán

$$\left[\left(\frac{\partial (\Delta F)}{\partial T} \right)_{V\xi} \right]_{T=0} = - \left[\left(\frac{\partial A_{VT}}{\partial T} \right)_{V\xi} \right]_{T=0} = 0$$

és 7.03.12, valamint 5.04.17 folytán

$$\left[\left(\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T} \right)_{p\xi} \right]_{T=0} = - \left[\left(\frac{\partial A_{pT}}{\partial T} \right)_{p\xi} \right]_{T=0} = 0$$

következik, hogy

$$(\Delta S)_{T=0} = 0 \quad 7.03.17$$

is érvényes úgy állandó nyomáson, mint állandó térfogaton, ami egyébként 7.02.17-ből is folyik. Végül ugyancsak 7.02.17 miatt még a

$$(c_p)_{T=0} = 0 \quad 7.03.18$$

feltétel is hozzájárul.

Teljesen helyesen a *Nernst-hőtétele* összes feltételei így is írhatók:

$$\lim_{T \rightarrow 0} (A - r_{pT}) = \lim_{T \rightarrow 0} T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{p\xi} = 0 \quad 7.03.19$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \int_0^T \frac{\sum_i \nu_i c_{pi}}{T} dT = 0 \quad 7.03.20$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\sum_i \nu_i c_{pi}) = 0 \quad 7.03.21$$

$$\lim_{T=0} c_{pi} = 0 \quad 7.03.22$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial r_{pT}}{\partial T} \right)_{p\xi} = 0 \quad 7.03.23$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} [(\Delta F)_{V\xi} - (\Delta U)_{V\xi}] = 0 \quad 7.03.24$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} [(\Delta H)_{p\xi} - (\Delta G)_{p\xi}] = 0 \quad 7.03.25$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_{V\xi} = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_{V\xi} \quad 6.03.26$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_{p\xi} = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_{p\xi} = 0 \quad 7.03.27$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_{p\xi} = 0 \quad 7.03.28$$

Mindezen feltételek [(19) ~ (23), (25), (27), (28)] $V = \text{konst.}$ esetén is érvényesek.

és így

$$\lim_{T \rightarrow 0} c_{Vi} = 0 \quad 7.03.29$$

Fenti feltételekhez következésként még az alábbi kapcsolatok is csatlakoznak.

Az abszolút nullapont közelében végbemenő folyamatoknál, melyeknél az entrópia változása kizárólag végtelen kis nyomásváltozásoktól függ, érvényes

$$\Delta S = S_1 - S_0 = \int_{p_0}^{p_1} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T\xi} dp \quad 7.03.30$$

összefüggés. 7.03.28 szerint $\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_{p\xi} = 0$ és így

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T\xi} = 0 \quad 7.03.31$$

Mivel 2.08.22 szerint

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T\xi} &= - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p\xi} \\ \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p\xi} &= 0 \end{aligned} \quad 7.03.32$$

s fennáll 3.01.2 miatt pedig (32)-ből következik, hogy $T \rightarrow 0$ esetén

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\alpha V)_{p\xi} = 0 \quad 7.03.33$$

tehát α hőtágulási együttható zérushoz közeledik.

Ha (30)-al analóg módon feltételezzük, hogy az entrópia változása kizárólag a térfogat változása folytán áll elő, tehát

$$\Delta S = S_1 - S_0 = \int_{V_0}^{V_1} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T\xi} dV \quad 7.03.34$$

és mivel $\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_V = 0$, úgy

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T\xi} = 0 \quad 7.03.35$$

2.08.21 figyelembevételével következik, hogy

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V\xi} = 0 \quad 7.03.36$$

és 3.01.11 miatt

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\beta p)_{V\xi} = 0 \quad 7.03.37$$

vagyis a termikus kompressziós együttható $T \rightarrow 0$ esetén ugyancsak zérus felé közeledik.

§ 7.04. Az abszolút nullapont elérhetetlensége

4.02.1 szerint

$$dQ = l_T dV + C_V dT \quad (d\xi = 0)$$

7.14.15-ből reverzibilis folyamatok esetére dQ értékét helyettesítve és adiabatikus folyamatot ($dS = 0$) feltételezve (7.19.4)

$$dQ = TdS = l_T dV + C_V dT = 0 \quad 7.04.1$$

Ezért

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S\xi} = -\frac{l_T}{C_V} \quad 7.04.2$$

4.06.17-ből l_T -t helyettesítve

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S\xi} = -\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V\xi} \quad 7.04.3$$

kifejezést kapjuk. 2.08.9 szerint

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T\xi}$$

és így

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V\xi} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \quad 7.04.4$$

valamint

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S\xi} = \frac{T}{C_V} \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \quad 7.04.5$$

adódik. 2.08.12 (7.01.11) Gibbs—Helmholtz-egyenletet V szerint parciálisan differenciálva :

$$\frac{\partial}{\partial V} (F - U) = T \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \quad 7.04.6$$

így tehát

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S\xi} = \frac{1}{C_V} \frac{\partial}{\partial V} (F - U) \quad 7.04.7$$

Ha

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S\xi} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{C_V} \frac{\partial}{\partial V} (F - U) = 0 \quad 7.04.8$$

úgy az abszolút nullapont semilyen adiabatikus térfogatváltozás útján sem érhető el, mivel $T \rightarrow 0$ esetén a hőfok változása a térfogattal szintén zérus felé közeledik. Mindaddig, amíg csak azt tételezzük fel, hogy

$$\lim_{T \rightarrow 0} (F - U) = 0 \quad 7.04.9$$

(v. ö. 7.03.24), úgy az abszolút nullapont elérhetetlensége egyedül a II. főtétele alapján is érthető, miként azt alább látni fogjuk.

Feltéve, hogy $C_V \neq 0$ (8) kielégül akkor, ha

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T \rightarrow 0} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T \rightarrow 0}$$

vagy egyben

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{T \rightarrow 0} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{T \rightarrow 0} \quad 7.04.10$$

Sem $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{T \rightarrow 0}$ sem $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{T \rightarrow 0}$ értékét ezzel nem határoztuk meg, de 7.04.10 nem áll ellentétben a Nernst-féle hőtétel követelményével, mely szerint

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{T \rightarrow 0} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{T \rightarrow 0} = 0 \quad 7.04.11$$

Figyelembevéve azonban, hogy a tapasztalat szerint (7.03.22 és 29)

$$\lim_{T \rightarrow 0} c_p = \lim_{T \rightarrow 0} c_v = 0$$

(8) jobboldala $\frac{0}{0}$ határozatlan értéket veszi fel. Ez esetben (10) követelményhez az ismert matematikai tétel alapján számítva még a következő követelmény is járul (8) kielégítéséhez

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{s, T \rightarrow 0} = \frac{\frac{\partial}{\partial V} \left[\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{T \rightarrow 0} - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{T \rightarrow 0} \right]}{\left(\frac{\partial c_v}{\partial T}\right)_{T \rightarrow 0}} = 0 \quad 7.04.12$$

Ez a kifejezés csak akkor lehet zérus, ha $\left(\frac{\partial c_v}{\partial T}\right)_{T \rightarrow 0} \neq 0$, továbbá

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{T \rightarrow 0} - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{T \rightarrow 0} \right] = 0 \quad 7.04.13$$

vagyis

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}\right)_{T \rightarrow 0} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}\right)_{T \rightarrow 0} \quad 7.04.14$$

Mivel 7.03.36 szerint

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v, T \rightarrow 0} = 0$$

(4)-ből és (14)-ből következik

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}\right)_{T \rightarrow 0} = - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v, T \rightarrow 0} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}\right)_{T \rightarrow 0} = 0 \quad 7.04.15$$

Ez a követelmény ugyancsak nem áll ellentétben a II. főtétellel, de az abszolút nullapont elérhetetlensége szempontjából éppenúgy nem mond semmi újat, mint (11.). Az abszolút zérus pont elérhetetlensége a fenti követelmények mellett a II. főtételből is következik, az irodalomban a Nernst hőtételt ezért helytelenül nevezik az abszolút nullapont elérhetetlensége tételének.

Fentiekből következik, hogy az abszolút nullapont elérhetetlensége a II. főtételből is következtethető, és pedig akkor is, ha c_p , ill. c_v $T = 0$ esetén nem tűnik el. Az abszolút nullapont elérhetetlenségét általában *Carnot-ciklus* útján szokták a II. főtételből levezetni és pedig egy hűtőfolyamat segítségével. Ebben

az esetben fordított Carnot-ciklussal van dolgunk és 3.06.6, valamint 3.06.10 alapján, ha $T_{\min} = 0$

$$-\frac{\Delta W}{\Delta Q} = \frac{T_{\max}}{T_{\min}} - 1 = \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\min}} = \frac{T_{\max} - 0}{0} = \infty \quad 7.04.16$$

vagyis egy $T = 0$ hőfokon levő hideg tartályból ΔQ hőmennyiség elvonásához végtelen nagy munkát kell végezni.

§ 7.05. A klasszikus termodinamika teljesítőképességének határai. A statisztikus módszer bevezetésének szükségessége

A termodinamika 0., I. és II. főtételei egymástól függetlenek és a belőlük levont következtetések és egyenletek teljes összhangban állnak a kísérleti tényekkel és a belőlük levezetett összefüggésekkel. Vannak azonban olyan összefüggések, melyek az empirikusan megállapított 0., I. és II. főtételek segítségével nem vezethetők le. Ilyen kapcsolat az, melyet az előző 7.03. §-ban *Nernst-hőtétel* néven ismertünk meg. Bár a Nernst-féle hőtétel végeredményében ugyancsak empirikus alapokon nyugszik, ezek az alapok távolról sem olyan exaktak, mint a 0., I. és II. főtétele, mivel a Nernst-féle hőtétel $T \rightarrow 0$ tartományban levő extremen alacsony hőmérsékletű rendszerekre vonatkozik és a mérések eredményei hibahatáraik miatt mindössze csak valószínűsíthetők azt. Ezenfelül a Nernst-hőtétel az abszolút nullapont elérhetetlensége miatt csak extrapoláció jellegével bír. A Nernst-féle hőtétel tehát az eddig tárgyalt módon kizárólag valószínűsíthető, de exaktan empirikus úton nem alapozható meg, a klasszikus termodinamika módszereivel pedig mindezideig nem indokolható. A Nernst-féle hőtétel jelenleg túllépi a klasszikus termodinamika teljesítőképességének határait*.

Boltzmann, Gibbs, Fowler és mások nevéhez fűződik a termodinamika egy másik módszerének, a *statisztikus termodinamikának* kifejlődése. Ez a módszer, mely az egyes jelenségek leírását mikrostrukturális szemlélet alapján eszközli,

* Nernst hőtételének a termodinamikába való bevezetésének használatos módjára vonatkozólag *A. Eucken*, *Lehrb. d. Chem. Physik*, Bd. II. 1. S. 53 (1950) a következőket írja az entrópiakonstansokkal kapcsolatban: »W. Nernst (Berl. Akad. Ber. 1912. 134.) ezt a hézagot azáltal kísérelte meg kitölteni, hogy a tulajdonképeni termodinamika alapelveihez (1. és 2. fajtájú perpetuum mobile lehetetlenségéhez) a termodinamikának még egy harmadik elvét, «az abszolút nullapont elérhetetlenségének elvét» csatolta. Ha ez eleve érthetőnek is látszik, eddigi tapasztalataink nem elegendők ahhoz, hogy az abszolút nullapontot elérhetetlennek tartsuk. Ezért a Nernst elvet nem használjuk.»

A. Eucken álláspontja nyilván annak felismeréséből ered, hogy a Nernst tétel a »tulajdonképeni» (nyilván »klasszikus») termodinamika módszereivel nem alapozható meg, csak valószínűsíthető és ezért az exakt klasszikus termodinamikában helye nincs. Valóban az abszolút nullapont elérhetetlenségének kérdésének bizonytalanságához hozzájárul még az, hogy semmiképen sincs biztosítva az a feltevés, hogy

$$\left[\left(\frac{\partial r_p}{\partial T} \right)_{p, \xi} \right]_{T \rightarrow 0} = \left[\sum_i \nu_i c_{pi} \right]_{T \rightarrow 0} = 0$$

$$\left[\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_p \right]_{T \rightarrow 0} = 0$$

és lehetséges, hogy ezek ténylegesen csak zérushoz közelálló, igen kicsi értékeket vesznek fel. Az *E. C. Wiersma* és *W. I. de Haas* (*Physica* 2 (1935) 335.) által elért $0,0044^\circ K$ Eucken álláspontját erősen alátámasztja.

éppen azon jelenségek lényegébe enged mélyebb betekintést, melyek alapjait a klasszikus termodinamika módszereivel lefektetni nem lehet. Ilyen az előbb tárgyalt Nernst-féle hőtétel, mely lényegében $T \rightarrow 0$ tartományban lévő extrém alacsony hőfokú rendszerek entrópiaváltozásaival foglalkozik. E rendszerek entrópiaváltozásain kívül a statisztikus termodinamika felvilágosítást nyújt még nagy diszperzitású rendszerek (pl. gázok) és igen hasonló anyagok (pl. izotópok) keveredésénél bekövetkező entrópiaváltozásokról. Ezen entrópiaváltozások magyarázata a klasszikus termodinamika módszereivel csak igen bonyolultan és pontatlanul történhet, mégpedig csak a klasszikus termodinamika körén túlmenő fogalmak segítségével.

Mindaz, amit a klasszikus termodinamika a *Nernst-hőtétel*ig terjedően tartalmaz, semmi más, mint az eddig tárgyalt alapfogalmaknak konkrét termodinamikai rendszerekre való alkalmazása. Azonban ezen a határon túl jelenlegi ismereteink alapján nem juthatunk, ha nem vesszük segítségül a mikrostrukturális szemléletet, azaz a kinetikai gázelméletet és a statisztikus termodinamika standard módszereit. A kinetikai elmélet és a belőle származó állapotegyenlet nem elegendőek a fenti, klasszikus módon nem indokolható jelenségek tárgyalására. Ezért multhatatlanul szükségesnek mutatkozik a mikrostrukturális szemléletnek, azaz a statisztikus termodinamikának a klasszikus termodinamikával való összekapcsolása. Ezt meg kell tennünk a klasszikus termodinamika konkrét rendszerekre való alkalmazása előtt, mert amint már előzőleg kifejtettük, egyrészt az állapotegyenlet ismeretének hiánya, másrészt a fentemlített entrópiaváltozások elméleti megalapozásának hiánya lehetetlenné teszi a klasszikus termodinamika általános egyenleteinek alkalmazását.

A fentemlített háromféle entrópiaváltozást általában háromféle problémakörre szokás visszavezetni. Így a nagydiszperzitású rendszerek (gázok) entrópiaváltozásait az entrópia-konstansok meghatározásainak kérdésére, az extrém alacsony hőfokú ($T \rightarrow 0$) rendszerek entrópiaváltozásait a Nernst-féle hőtétel, ill. a III. főtétel kérdésére és végül az igen hasonló anyagok (pl. izotópok) keveredésével kapcsolatos entrópiaváltozásokat a keverési entrópiának kérdésére szokás visszavezetni.

Mivel a három kérdés jelentőség és általánosság tekintetében igen közel áll egymáshoz, elméleti szempontból nem indokolható ez a megkülönböztetés. Ezért helyes, ha *Guggenheim*² visszautasítja ezt a kiegyensúlyozatlan terminológiát és a következőkben foglalja össze a termodinamika III. főtételét, ill. a III. főtételt így vezeti be :

»Bizonyos entrópiaváltozásokra vonatkozólag a statisztikus termodinamika standard módszerei segítségével általános képleteket lehet levezetni, melyek nem következnek a klasszikus termodinamika 0., I. és II. főtételéből. Különösen nagydiszperzitású rendszerek (azaz gázok), igen alacsony hőfokú rendszerek ($T \rightarrow 0$) és oly rendszerek entrópiaváltozásaira vonatkozó képletekhez lehet jutni, melyek igen hasonló anyagok (izotópok) keveredésével kapcsolatosak.« (I. § 0.01.) Ez a felismerés multhatatlanul megköveteli a mikrostrukturális módszer összekapcsolását a klasszikus termodinamika módszerével. Ehhez azonban meg kell ismerkednünk a kinetikai elmélettel és a statisztikus mechanikával, ill. termodinamikával.

IRODALOM

1. W. Nernst : Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes. (1918).
2. E. A. Guggenheim : Thermodynamics. 1949. 47. old.

FÜGGELÉK

Megjegyzés a 29. oldalhoz

A változó szóhasználat következtében rá kell mutatni arra, hogy a »makromolekuláris stacionárius« vagy röviden »stacionárius« állapot ebben a könyvben a klasszikus termodinamika nomenklaturájának megfelelően *egyensúlyi* állapotot jelent. A nemklasszikus nomenklaturában szereplő »stacionárius« állapotot itt »kvázi-stacionárius« állapotnak nevezzük, ahogyan az a szövegből világosan kitűnik.

Megjegyzés a 33. oldalhoz

A különböző hőmérsékletskálákkal és azok fizikai jelentőségével a könyv I. 2. kötetében foglalkozunk.

Megjegyzés a 38. oldalhoz

Az 1.07.7 összefüggésben szereplő függvényről természetesen fel kell tételoznünk, hogy egyértékű, ami a termodinamikai függvényeknél mindig fennáll.

Megjegyzés a 39. oldalhoz

1.07.9 egyenlet jobboldalán a később bevezetendő állapotegyenlet figyelembevételével mindig csak két változó szerepel.

Megjegyzések az 53. oldalhoz

Félreértések elkerülése végett megjegyezzük, hogy az 1.14.7—9 egyenletek reverzibilis folyamatokra vonatkoznak, ami a fejezet tartalmából, értelméből és következményeiből teljesen nyilvánvaló.

Megjegyzések a 71. és 72. oldalhoz

Az 1.21.1—4 ú. n. integrált fundamentális egyenletek nem szimultán egyenletrendszerként jelentenek, hanem

az 1.21.1 egyenlet csak akkor érvényes, ha	$dp = 0$	és	$dT = 0$
az 1.21.2 « « « « «	$dp = 0$	«	$dS = 0$
az 1.21.3 « « « « «	$dV = 0$	«	$dT = 0$
az 1.21.4 « « « « «	$dV = 0$	«	$dS = 0$

ami az 1.19.1 és 1.21.5—7 fundamentális egyenletekből látható. A termodinamikában szokásos módon fenti ú. n. integrált fundamentális egyenletekben az integrációs konstansokat elhagytuk.

Megjegyzés a 143. oldalhoz

Meg kell említeni, hogy a § 4.09-ben szimultán ekvivalens kémiai reakciómódszerek reakció-hőire vonatkozó részek nem azonosak a Hess-féle tétellel, melynek tárgyalása a könyv II. kötetében más vonatkozásban történik. A Hess-tétel szerint egy adott rendszerben végbemenő kémiai reakció esetében a reakcióhő kizárólag a rendszer kezdeti és végállapotától függ, de nem függ a reakció-úttól. Szimultán ekvivalens rendszereknél a Hess-tétel az ekvivalens rendszerekben szimultán végbemenő reakciók összes bruttó reakcióhőjére vonatkozhat csak, de nem az egyes szimultán reakciókra.

JELÖLÉSEK

A fontosabb szimbólumok jegyzéke

A	kémiai affinitás	U	belső energia
$\bar{A}$	átlagos kémiai affinitás	$\bar{U}$	moláris belső energia
$\bar{A}_{VT}$	átlagos kémiai affinitás állandó térfogaton és hőmérsékleten	V	térfogat
$\bar{A}_{pT}$	átlagos kémiai affinitás állandó nyomáson és hőmérsékleten	$\bar{V}$	moláris térfogat
C_p	hőkapacitás állandó nyomáson	W	munka
$C_{p\xi}$	hőkapacitás állandó nyomáson, ha $\xi = \text{konst.}$	Y	Planck potenciál
C_v	hőkapacitás állandó térfogaton	$\bar{Y}$	moláris Planck potenciál
$C_{v\xi}$	hőkapacitás állandó térfogaton, ha $\xi = \text{konst.}$	c	reakciósebesség
$\bar{C}_{p\xi}$	átlagos hőkapacitás állandó nyomáson	c_p	fajhő állandó nyomáson
$\bar{C}_{v\xi}$	átlagos hőkapacitás állandó térfogaton	$c_{p\xi}$	fajhő állandó nyomáson, ha reakció nem megy végbe
F	szabad energia	c_v	fajhő állandó térfogaton
$\bar{F}$	moláris szabad energia	$c_{v\xi}$	fajhő állandó térfogaton, ha reakció nem megy végbe
G	Gibbs potenciál	$\bar{c}_p$	átlagos fajhő állandó nyomáson
$\bar{G}$	moláris Gibbs-potenciál	$\bar{c}_v$	átlagos fajhő állandó térfogaton
H	enthalpia	h_T	termikus koeficiens
$\bar{H}$	moláris enthalpia	$h_{T\xi}$	termikus koeficiens, ha kémiai reakció nem megy végbe
J	Massieu potenciál	l_T	termikus koeficiens
$\bar{J}$	moláris Massieu potenciál	$l_{T\xi}$	termikus koeficiens, ha kémiai reakció nem megy végbe
M	molsúly	m	tömeg
P	nyomás	n	molszám
Q	hőmennyiség	p	nyomás
Q'	nem kompenzált hőmennyiség	r_{pT}	reakcióhő állandó nyomáson és hőmérsékleten
R	univerzális gázállandó	r_{p0}	reakció állandó nyomáson $T = 0$ -nál
S	entrópia	$\bar{r}_{pT}$	átlagos reakcióhő állandó nyomáson és hőmérsékleten
$\bar{S}$	moláris entrópia	r_{SV}	reakcióhő állandó entrópián és térfogaton
S_k	külső kölcsönhatásból származó entrópia	r_{VT}	reakcióhő állandó térfogaton és hőmérsékleten
S_b	belső változásból származó entrópia		
T	abszolút hőmérséklet		

r_{VT}	átlagos reakcióhő állandó térfogaton és hőmérsékleten
t	idő
t	empirikus hőmérséklet
α	termikus tágulási együttható
β	termikus nyomás együttható
Γ_{PT}	a kémiai affinitás változása a reakció haladottságának fokával állandó nyomáson és hőmérsékleten
Δ_{PT}	fajlagos tágulás (térfogatváltozás) kémiai reakciók esetén állandó nyomáson és hőmérsékleten j
ϑ	integrációs osztó ($1/\bar{v}$ integrációs faktor)
ϑ	hőmérséklet
η	hatásfok
κ	izotermikus kompressziós együttható
μ	kémiai potenciál
ν	sztoichiometrikus együttható
ξ	kémiai reakció haladottságának foka

Alsó indexek :

i	kémiai komponensekre vonatkozik
j	« « «
k	« « «

i'	a reakciókban eltűnő kémiai komponensekre vonatkozik
i''	a reakciókban keletkező kémiai komponensekre vonatkozik
γ	szimultán kémiai reakciókra vonatkozik
φ	szimultán kémiai reakciókra vonatkozik
ψ	szimultán kémiai reakciókra vonatkozik
ϱ	szimultán kémiai reakciókra vonatkozik
σ	szimultán kémiai reakciókra vonatkozik
ω	szimultán kémiai reakciókra vonatkozik

Fenti indexek helyén szereplő konkrét számok mindig a szóbanforgó komponens számát vagy a reakciószámát jelentik. Moláris nagyságokban szereplő i, j, k indexek parciális moláris nagyságokat jelentenek (pl.: ν_i az i -ik komponens parciális moláris térfogata)

Felső indexek :

α	fázisokra vonatkozik
ϱ	kémiai reakciókra vonatkozik

TÁRGYMUTATÓ

Abszolút hőmérséklet 51, 52, 53, 54, 66
Abszolút nullapont elérhetetlensége 193, 195
Adiabtikus feltételek 23

- válaszfalak 31
- változások zárt rendszerekben 84
- Affinitás 18, 21, 104—106, 112, 132, 138, 147
- átlagértéke 156—160
- mint a hőmérséklet függvénye 162—165
- mint a nyomás függvénye 106
- mint a reakció haladottságának függvénye 166—169
- számítása 161, 170

Állapotegyenlet 18—20, 26, 32, 33

Állapotfüggvény 38

Állapotváltozók 43

- , függetlenek 43
- , függők 43
- , extenzívek 46
- , intenzívek 47, 50, 51

Anyagtranszport 23

Belső energia 34, 73

Berthelot tétele 132, 184

Berthelot-De Donder tétele 132—137, 139, 183

Carnot ciklus 14, 53, 58, 121, 122, 194

Ciklus, reverzibilis 121

- , izotermikus 122

Clausius—De Donder egyenletek 128

Diatermikus egyensúly 32

- válaszfalak 31, 32

Diffúzió 23

Dufour effektus 23

Egyensúly 40

- , abszolút 88
- , diatermikus 32, 33 *l. e.* termikus
- , heterogén 17
- , hidrosztatikus 17, 93, 113
- , kémiai 18, 105, 112, 113
- , komponens 17, 93, 113
- , membrán 95
- , metastabil 88
- , stabil 88
- , termikus 17, 33, 66, 113, *l. e.*, diatermikus
- , feltételei zártrendszerben 87

Ekvivalens reakciórendszerek 145

Energia megmaradása 16, 24, 34

Enthalpia 73

Entrópia 14, 15, 21, 23, 51, 52, 66, 188, 196

- keletkezése 23, 55

- változása 54, 55, 196

Euler tétele 47

Extenzív tulajdonságok (állapotváltozók) 46, 50, 51, 78

Fajhők 127, 128, 185—192

Fajlagos távulás 114, 138, 149

Fázisok 30

- , zártak 69, 76

- , nyíltak 69, 76

Folytonos rendszerek 23, 30

Fundamentális egyenletek 71, 72, 74, 80, 81, 92

Gibbs—Duhem reláció 91, 92

Gibbs—Helmholtz egyenletek 77, 173—183

Gibbs-potenciál 73, 96

Határfázisok 30

Heterogén egyensúly 17

Hidrosztatikus egyensúly 17, 93, 113

Homogén fázis 30

Hő és munka ekvivalenciája 35

Hő, nem kompenzált 21, 22, 54, 55, 66, 68

Hő fogalma 16, 52

Hőkapacitások 123, 125, 127, 130

- átlagértékei 153

Hőkicserélődés 34, 35, 66, 113

Hőmennyiség 34, 35

Hőmérséklet 16, 33, 52

- , abszolút 51, 52, 53, 54, 66

- , empirikus 32, 33, 66

- mint integrációs faktor 57

Hőtranszport 23

Idő, termodinamikai 23

Intenzitás tényezők 47

Intenzív tulajdonságok (állapotváltozók)

- 46, 47, 50, 51, 78

Irreverzibilis folyamat 16, 17, 21, 41, 55, 66

- folyamatok termodinamikája 19, 41

Izotermikus változások zártrendszerekben 85

Kapacitástényezők 46

Kémiai komponensek 43

Kémiai egyensúly 18, 105, 112, 113
 — potenciál 17, 70, 71, 94—96, 112, 171
 — reakciók 21, 42, 97, 101, 102, 113, 139
 — reakciók zárt rendszerekben 97, 101, 102, 139
 — reakciók, affinitás előjelével ellentétesen haladók 141, 142

Kinetikai elmélet 25

Kirchhoff egyenletei 128

Komponens egyensúly 17, 93, 113

Komponens kicserélődés 94, 113

Kompressziós együttható, izotermikus 116

Konjugált tulajdonságok (változók) 78, 79, 110

Körfolyamat 35, 36, 53, 121 *l.* ciklus, *Carnot*-ciklus

Kvázistacionárius folyamat 35, 36

Kvázisztatikus folyamat 42, 43

Massieu potenciálok 73, 175—183

Maxmális munka elve 132

Maxwell relációk 117

Mechanika, statisztikus 16

Mechanikai nagyságok 25

Membránegyensúly 95

Membrán, szemipermeabilis 21, 95

Metastabil egyensúly 88

Moláris nagyságok 90

Molszám 44, 97

Moltérfogat, parciális 47

Moltört 44

Moutier tétele 69, 122

Munka 34, 51

Munka és hő ekvivalenciája 35

Nemkompenzált hő 21, 22, 54, 55, 66, 68

Nemstatikus folyamatok 42

Nemtermészetes folyamat 40

Nernst hőtétele 188—192, 195

Nyomás együttható 117

Perpetuum mobile, másodfajtájú 69

Pfaff-féle differenciál kifejezés 58

Planck potenciál 74

Politerm rendszerek 23

Reakció haladottságának foka 21, 97, 104

Reakcióhők 123, 125, 131, 132, 138, 148

— átlagértékei 153—160

Reakciósebesség 98, 105

Reverzibilis folyamat 16, 17, 18, 40, 41, 68

— változás 41, 42

Soret effektus 23

Spontán folyamat 40, 66

Stabil egyensúly 88

Stacionárius állapot 29

Statisztikus mechanika 16

— termodinamika 19, 115

Szabad energia 73

Szabadsági fok 69, 70

Szimultán reakciók 99, 139, 140

Sztöchiometrikus egyenletek 145—147

— együttható 97

Tágulási együttható 116

Természetes folyamat 40, 68

Termikus egyensúly 17, 33, 66, 113

— hatás 25, 35

— koeficiensek 123, 125, 127

— nagyságok 25

Termodiffúzió 23

Termodinamika axiomatikus 15, 57

— irreverzibilis 19, 41

— statisztikus 19, 195

Termodinamikai állapot 29

Termodinamikai állapotváltozók 43, 138

— folyamat 30

— főtétel, 0.-ik, 15, 32, 33, 66, 195

— — I. 15, 34, 186, 195

— — II. 15, 51, 54, 57, 68

— — 186—195

— — III. 15, 188, 196

— idő 23

— nagyságok átlagértékei 152

— potenciálok 17, 71, 73, 81, 84, 106, 118—120

— rendszer 30

Termosztatika 21

Transzportjelenségek 23

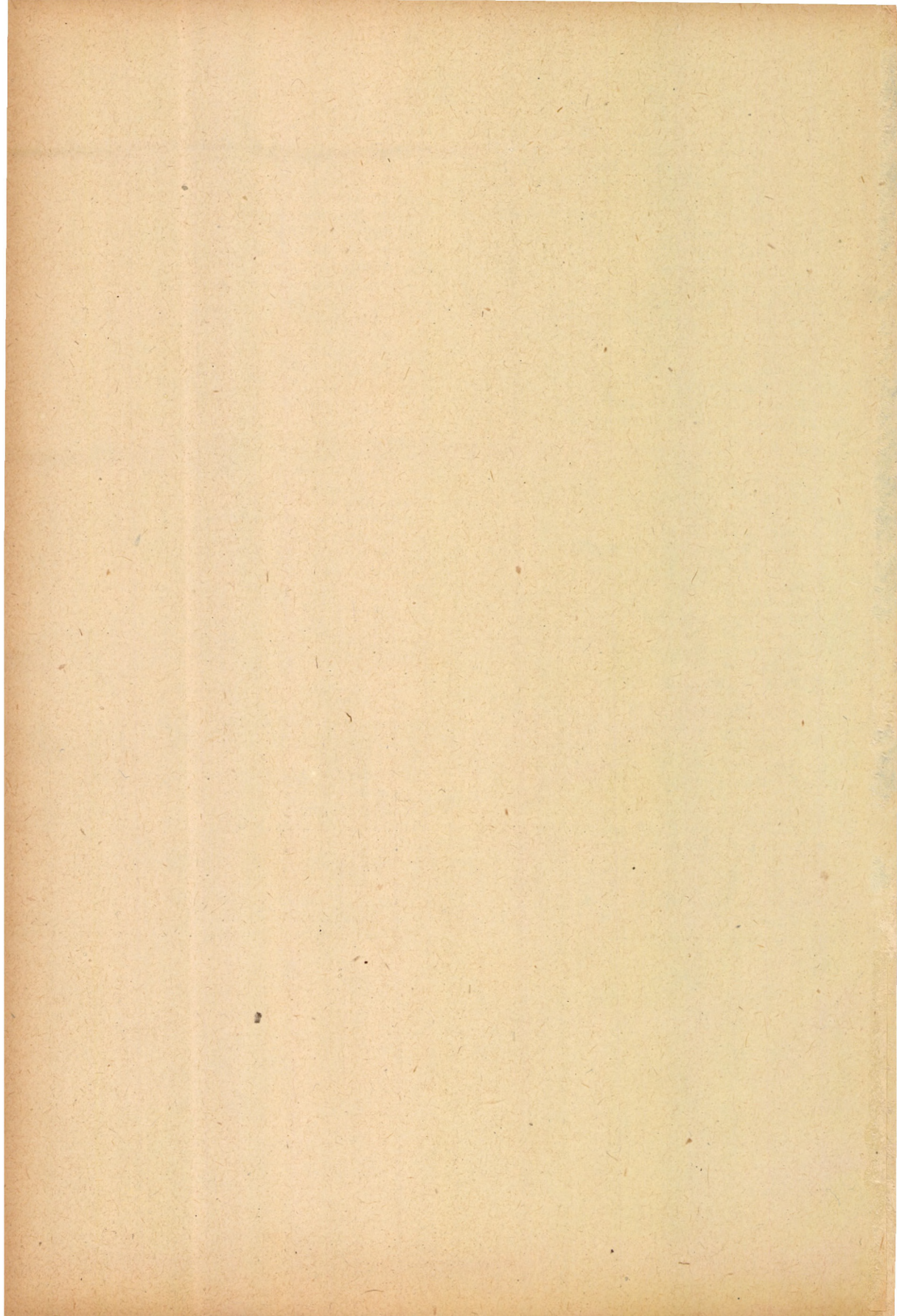
Turbulens rendszerek 30

Uniform rendszerek 21, 30, 97

Válaszfalak, adiabatikusak 31

— diatermikusak 31, 32

Van der Waals állapotegyenlet 20



SAJTÓHIBA JEGYZÉK

11. oldal : »15. P. Duhem : Energétique Paris. 1911. I—II« helyett
»15. P. Duhem : Traité d'Energétique, Paris. 1911. I—II« olvasandó
23. oldal : 15. sor felülről
»termodiffúzió« helyett »termodiffúzió« olvasandó
26. oldal : 11. sor alulról
»Eckhart« helyett »Eckart« olvasandó
30. oldal : 6. sor alulról
»végtelen kicsiny« helyett »igen kicsiny« olvasandó
35. oldal : 3. sor alulról
»számszerűleg« helyett »kvantitativ« olvasandó
52. oldal : 5. sor felülről
»egy« törlendő
70. oldal : 1.20.1 egyenletben
» $dU' > 0$ « helyett » $dU' \geq 0$ « olvasandó
91. oldal : 12. sor alulról
»molekuláris« helyett »moláris« olvasandó
96. oldal : 5. sor felülről
»pkomonens« helyett »komponens« olvasandó
1.33.5 egyenletben
» G_1 « helyett » $\overline{G}_1$ « olvasandó
113. oldal : 2.09.11 egyenlet utáni sorban
» ν « helyett » ν_1 « olvasandó
144. oldal : III' egyenletben
» $2_s H$ « helyett » $2H_2O$ « olvasandó
153. oldal : 10. sor alulról
» $C_p \xi$ ill. $C_v \xi$ a fajhőkkel« helyett » $C_p \xi$ ill. $C_v \xi$ moláris fajhőkkel« olvasandó
165. oldal : 7. sor alulról
»Direkt Kalorimetrikus« helyett »Kalorimetrikus« olvasandó
185. oldal : 10. sor felülről
»s szefüggést« helyett »összefüggést« olvasandó
197. oldal : Megjegyzés az 53. oldalhoz 2. sor
»olyamatorka« helyett »folyamatokra« olvasandó

