

KOVÁCS ENDRE, PARIPÁS BÉLA,

FIZIKA I.

8



A Műszaki Földtudományi Alapszak tananyagainak kifejlesztése a
TÁMOP 4.1.2-08/1/A-2009-0033 pályázat keretében valósult meg.

VIII. A HŐTAN MÁSODIK FŐTÉTELE

1. BEVEZETÉS

A természetben lezajló folyamatok többsége mindig egy irányban folyik, fordított irányban magától nem megy végbe (természetesen külső hatás megfordíthatja a folyamatot). Az ilyen folyamatokat **irreverzibilisnek** (megfordíthatatlannak) nevezzük.

Például az egymáshoz öntött hideg és meleg víz langyos keverékéből külső behatás nélkül az eredeti hideg és meleg víz nem nyerhető vissza. Vagy nézzünk egy talajon csúszó testet. A test a súrlódás miatt megáll, miközben hő termelődik. Azonban a test sohasem fog magától felgyorsulni a lehülése árán. Pedig mindkét fordított folyamat eleget tenne a **hőtan első főtételének**, azaz az energia megmaradási tételének.

A fenti példákat egy kicsit általánosabban is megfogalmazhatjuk. Az első példa kapcsán kijelenthetjük, hogy hő önként csak melegebb helyről hidegebbre mehet át, vagyis a természetben a hőmérsékletek kiegyenlítődni igyekeznek. A második példa kapcsán pedig általánosságban az állítható, hogy nem lehet olyan gépet készíteni, amely egyetlen hőtartály lehülése árán munkát végezne.

Az ilyen – nem létező – gépet **másodfajú örökmozgónak** nevezik. Ezek az állítások – amelyek nem vezethetők le az eddig megtanult természeti törvényekből – a **hőtan második főtételének** legkorábbi, egymással ekvivalens megfogalmazásainak tekinthetők.

A második főtétel tehát a hőtani folyamatok eléggé nyilvánvaló irányát mutatja, mélyebb tartalma azonban csak a molekuláris elmélet keretében érthető meg. Nézzünk tehát egy ilyen példát!

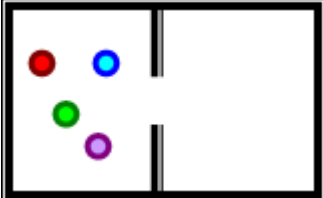
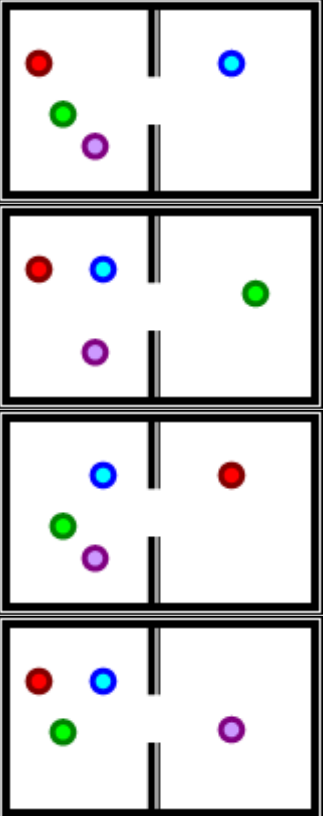
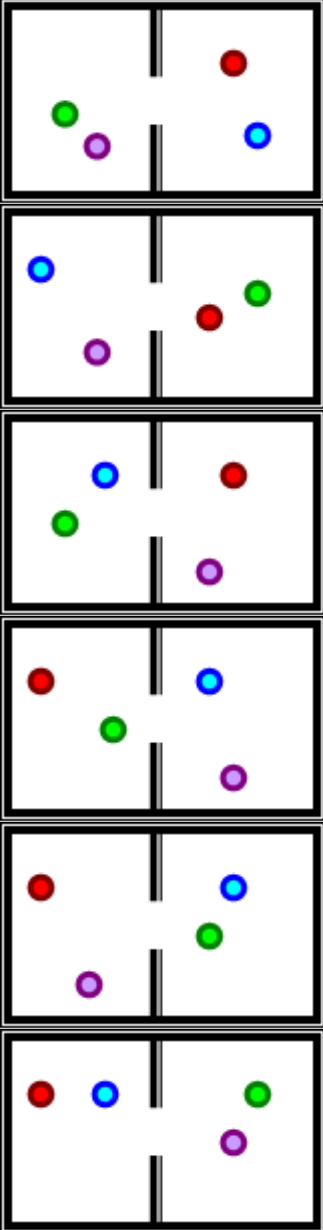
Tegyük fel, van pl. N darab egyforma tartályunk, N gázmolekulánk, és az összes az egyik tartályban van (azaz $N - 1$ tartály üres). Ha a tartályokat egybenyitjuk, a molekulák egy része át fog menni a többi tartályba. Minél nagyobb N , annál tovább kellene várnunk, hogy az összes molekula véletlen bolyongása során újból egy tartályba gyűljön össze. **Avogadro számnyi** molekulánál ez az idő sokkal több lenne, mint pl. a Naprendszer kora. Nagyszámú molekulára tehát ez a folyamat is irreverzibilisnek tekinthető. Mindez azért van, mert az egyenletes vagy közelítőleg egyenletes eloszlás sokkal többféleképp valósulhat meg, mint az, hogy minden részecske egy helyen van.

Más szavakkal: ahhoz az állapothoz, amelyben minden tartályban ugyanakkora a részecskeszám, nagyobb mikroállapotszám tartozik, mint ahhoz, amikor az összes részecske egy tartályban van. A *mikroállapot* itt olyan, részletesen megadott állapot, amelyben ismert, hogy melyik részecske melyik tartályban van. Míg az állapot megadásához elegendő azt megadni, hogy az egyes tartályokban hány darab részecske van.

Lényegében hasonló játszódik le akkor, amikor egy magas hőmérsékletű test energiát ad át egy alacsony hőmérsékletűnek: az egyenletesebb energiaeloszláshoz több mikroállapot tartozik, mint a kevésbé egyenleteshez – ez is egy irreverzibilis folyamat. Itt a különböző mikroállapotoknak azokat nevezzük, amelyekben az egyes **szabadsági fokokra** különböző darabszámú energiaadag (más szóval: **energiakvantum**) jut. Két állapotot viszont csak akkor tekintünk különbözőnek, ha az egyes testekre (alrendszerekre) jutó összenergia különbözik. Mivel az egyes energia-kvantumok számára teljesen mindegy, hogy melyik szabadsági fokhoz tartoznak, az egyes mikroállapotok egyenlően valószínűek. Tehát amelyik állapotot több mikroállapot valósít meg, az annyiszor nagyobb valószínűséggel jön létre. Pont azért oszlanak el a gázmolekulák egyenletesen a térben, a cukormolekulák egyenletesen az oldatban és az energia egyenletesen a szabadsági fokokon, mert az egyenletes eloszláshoz több egyenlően valószínű mikroállapot tartozik.

Az alábbi ábrán négy részecske két tartályban tartózkodhat. Látható, hogy a rendezett eloszláshoz (ahhoz az állapothoz, hogy az összes részecske a bal oldali tartályban van) jóval kevesebb mikroállapot tartozik, mint ahhoz, hogy a részecskék egyenletesen oszlanak el a tartályok között.

--	--	--

		
<p>Mind a négy részecske a bal oldali tartályban van.</p>	<p>Három részecske van baloldalt, egy jobboldalt.</p>	<p>Két részecske van baloldalt, kettő jobboldalt.</p>
<p>Ez az állapot 1-féleképp valósítható meg.</p>	<p>Ez az állapot 4-féleképp valósítható meg.</p>	<p>Ez az állapot 6-féleképp valósítható meg.</p>

Tegyük fel most, hogy egy test pl. x irányban mozog a talajon, a test és a talaj hőmérséklete abszolút nulla. Ekkor a test összes részecskéjének az x irányba való haladó mozgás szabadsági fokán ugyanannyi energia van, a talaj részecskéinek nincs energiája egyik szabadsági fokán sem. A test megáll, a test és a talaj felmelegszik: az energia szétszóródott a szabadsági fokokon, rendezetlenné vált.

2. ENTRÓPIA, STATISZTIKUS HŐMÉRSÉKLET

Tegyük fel, van egy rendszerünk, amelyet két alrendszerre bontunk, A -ra és B -re. A hőmérséklet definíciója szerint akkor fog az A -ról a B -re energiaáramlás történni, ha $T_A > T_B$. Másfelől a fentiekből tudjuk, hogy a rendszer olyan állapotba törekszik, amelyhez tartozó mikroállapotszám maximális (különböző állapotnak itt az tekintjük, amikor az A és így a B rendszer energiája különböző). Tehát A -ról akkor megy át energia a B -re, ha ezzel nő az össz-mikroállapotszám. Mi a kapcsolat ezen két feltétel között?

Legyen az A és a B rendszer szabadsági fokainak száma rendre \mathcal{N}_A és \mathcal{N}_B , az energiaadagok (más szóval:

energiakvantumok) száma q_A és q_B . Az rendszerhez

$$Y_A(q_A) = \binom{n_A + q_A - 1}{q_A}$$

a B-hez

$$Y_B(q_B) = \binom{n_B + q_B - 1}{q_B}$$

mikroállapotszám tartozik (ismétléses kombináció: a q darab energia-kvantum hányféleképpen választhat az n szabadsági fok között). A mikroállapotszám multiplikatív, mivel egy egyik rendszer bármely mikroállapotához a másik rendszer összes mikroállapota társulhat. Emiatt az AB rendszer mikroállapotszáma $Y_A(q_A) Y_B(q_B)$. Energia akkor megy át A-ból B-re, ha

$$Y_A(q_A - 1) Y_B(q_B + 1) > Y_A(q_A) Y_B(q_B)$$

átrendezve:

$$\frac{Y_B(q_B + 1)}{Y_B(q_B)} > \frac{Y_A(q_A)}{Y_A(q_A - 1)} \quad (1)$$

Tehát akkor fog az A rendszer hőt adni a B-nek, ha A-nál a mikroállapotszám kevesebbed-részére csökken, mint ahány szorosára B-nél nő egy energiakvantum átugrásával.

Ha ezeket kiszámoljuk és kihasználjuk, hogy $q_A \gg 1$, írhatjuk, hogy

$$\frac{Y_A(q_A)}{Y_A(q_A - 1)} = \frac{\binom{n_A + q_A - 1}{q_A}}{\binom{n_A + q_A - 1}{q_A - 1}} = \frac{\frac{(n_A + q_A - 1)!}{q_A!(n_A - 1)!}}{\frac{(n_A + q_A - 1)!}{(q_A - 1)!(n_A - 1)!}} = \frac{n_A + q_A - 1}{q_A} \approx \frac{n_A}{q_A} + 1$$

hasonlóan a jobboldal

$$\frac{Y_B(q_B + 1)}{Y_B(q_B)} \approx \frac{n_B}{q_B} + 1$$

Ezeket beírva az (1)-be és egyszerűsítve: $\frac{n_B}{q_B} > \frac{n_A}{q_A}$, reciprokot véve visszakaptuk a régi ► hőmérséklet-definíciót:

A akkor magasabb hőmérsékletű B-nél, ha A ad le hőt B-nek, ez pedig akkor történik, ha A-nál az egy szabadsági fokra eső energia átlagosan több, mint B-nél,

$$\frac{q_A}{n_A} > \frac{q_B}{n_B}$$

Vegyük az (1) egyenlőtlenség logaritmusát (a mikroállapotszám logaritmusa additív):

$$\ln Y_B(q_B + 1) - \ln Y_B(q_B) > \ln Y_A(q_A) - \ln Y_A(q_A - 1).$$

Tehát akkor fog az A rendszer hőt adni a B rendszernek, ha A-nál a mikroállapotszám logaritmusa kevesebbel csökken, mint amennyivel B-nél nő.

Hogy a statisztikus fizikáról lassan áttérjünk a közvetlenebbül alkalmazható termodinamikára, írjuk be most a q számok helyére azt az energiát, amit ők jelentenek

$$\ln Y_A(E_A) - \ln Y_A(E_A - \Delta Q) < \ln Y_B(E_B + \Delta Q) - \ln Y_B(E_B)$$

Osszuk el mindkét oldalt ΔQ -val, és vegyük a $\Delta Q \rightarrow 0$ határértéket, ekkor egy differenciálhányadosot kapunk:

$$\frac{d \ln Y_A(E_A)}{dQ} < \frac{d \ln Y_B(E_B)}{dQ}$$

A $\frac{d \ln Y}{dQ}$ mennyiség egyértelműen jellemzi a testek hőmérsékletét, minél nagyobb ez, annál kisebb a hőmérséklet.

Ez a mennyiség 1/energia dimenziójú, szorozzuk be a számlálót k -val, hogy Kelvint kapjunk:

$$\frac{1}{T} = \frac{d(k \ln Y)}{dQ}$$

Ez a *hőmérséklet statisztikus definíciója*.

A számlálóban lévő

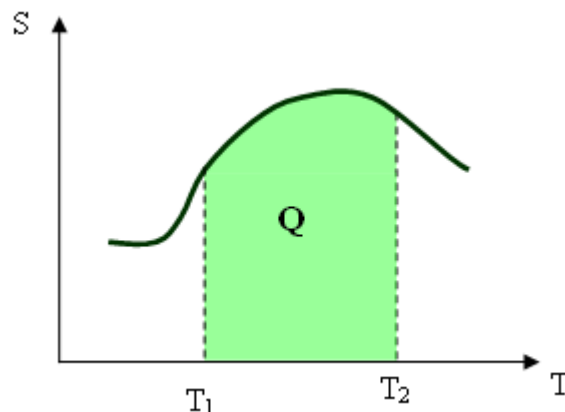
$$S = k \cdot \ln Y$$

mennyiséget **entrópiának** nevezzük. (a mikroállapotszám logaritmus, ez az entrópia statisztikus fizikai definíciója. Az $S = k \ln Y$ összefüggést *Boltzmann képletnek* is nevezik.)

Ezt a fenti egyenletbe behelyettesítve:

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

másképpen: $Q = \int T dS$ (ez lehet az **entrópia termodinamikai definíciója**). Ez azt jelenti, hogy a termodinamikai folyamatokat a T-S diagramon ábrázolva a görbe alatti terület a **közölt hőt** adja meg.



3. A HŐTAN MÁSODIK FŐTÉTELE

Ha az összes energia egy adott szabadsági fokra koncentrálna, az egy maximálisan rendezett állapot lenne. Ez csak egyféléképp valósulhat meg, tehát a mikroállapotszám 1, ennek logaritmus (és ezzel az **entrópia**) nulla. Ha az energia szétszóródik, a rendszer rendezetlenné válik, a mikroállapotszám és ezzel az entrópia nő. Ilyen értelemben **az entrópia a rendezetlenség mértéke**.

A II. főtétele matematikai alakja:

$$\Delta S \geq 0$$

azaz zárt rendszerben az entrópia nem csökkenhet.

Ha az entrópia *növekszik*, a folyamat **irreverzibilis**, hiszen visszafelé nem játszódhat le, mivel az az entrópia csökkenésével járna. Ha az entrópia *állandó*, **reverzibilis** folyamatról beszélünk, ez azonban szigorúan véve inkább csak ideális határeset, legalábbis makroszkopikus rendszerekben.

Fontos, hogy a **hőtan második főtétele** egy *statisztikus jellegű* törvény, csak makroszkopikus, nagyszámú részecskéből álló rendszerekre értelmezhető. Pl. ha a fenti levezetésben n és q nem sokkal nagyobbak, mint 1, akkor a közelítések érvényüket veszítik. Más szavakkal, mindig vannak kicsiny véletlen ingadozások, fluktuációk, pl. egy-egy gázmolekula a kisebb nyomású hely felől a nagyobb nyomású hely felé mozog ("széllel szemben"). Makroszkopikus rendszerben az ilyen fluktuációk általában elhanyagolhatóak, mikroszkopikus rendszerekben sokszor nem.

Ha a rendszerben nincsenek energiakvantumok, akkor ezek csak egyféleképp oszolhatnak el a szabadsági fokok között, ti. minden szabadsági fokra nulla kvantum jut. Ezt a **hőtan III. főtételének** is szokták nevezni: a (kémiailag homogén) rendszerek entrópiája a hőmérséklet abszolút zéruspontjához való közeledéssel a nullához tart.

Az entrópia termodinamikai értelmezése az 1850-es, a statisztikus fizikai pedig az 1870-es években jelent meg. A XX. század közepén aztán Shannon egy általánosabb entrópia-fogalmat vezetett be az információelméletbe.

A formális definíció a következő: ha egy adott állapot n számú mikroállapottal valósulhat meg, amelyek valószínűsége P_i , akkor az állapotban a bizonytalanság, a hiányzó információ, a rendezetlenség vagy más néven entrópia $-\sum_{i=1}^n P_i \ln P_i$. Ezt a definíciót használják a geoinformatikában is. Ebből könnyen megkapható a statisztikus fizikai definíció lényege, elég csak arra gondolni, hogy a fizikában minden mikroállapot egyenlő valószínűségű, tehát $P_i = \frac{1}{n}$, azaz

$$-\sum_{i=1}^n P_i \ln P_i = -n \cdot \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} = \ln n$$

vagyis a mikroállapotszám logaritmus (a fizikában a k Boltzmann állandóval még szorozni kell).

4. HOGYAN SZÁMOLJUK KI AZ ENTRÓPIA-VÁLTOZÁST KONKRÉT FOLYAMATOKNÁL?

Hogy ezt megtudjuk, helyettesítsük be a $dS = dQ/T$ formulát az első főtétel differenciális alakjába:

$$dQ = dE_{\text{b}} + pdV$$

ekkor azt kapjuk, hogy

$$TdS = dE_{\text{b}} + pdV$$

(ezt fundamentális egyenletnek is szokták nevezni).

Ezután tételezzük fel, hogy **ideális gázzal** van dolgunk. T -vel osztva és felhasználva, hogy $dE_{\text{b}} = f/2 nRdT$ és $p/T = nR/V$, kapjuk, hogy

$$dS = nR \left(\frac{f}{2} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} \right)$$

Ezt véges folyamatra kiintegrálva:

$$\Delta S = nR \left(\frac{f}{2} \ln \frac{T_2}{T_1} + \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

Izoterm folyamatra $T_1 = T_2$, így a zárójelben lévő első tag kiesik:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Hasonlóan **izochor** folyamatra:

$$\Delta S = \frac{f}{2} nR \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Izobár folyamatnál $\frac{T_2}{T_1} = \frac{V_2}{V_1}$, így

$$\Delta S = \left(\frac{f}{2} + 1\right) nR \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Adiabatikus folyamatnál $dQ = 0$, tehát nincs entrópiaváltozás (persze csak reverzibilis/**kvázisztatikus** esetben).

Ha **folyadékokkal** vagy **szilárd** anyagokkal közlünk hőt, a térfogatváltozást általában elhanyagoljuk, a **fajhőt** pedig állandónak tekintjük. A $dS = dQ/T$ képletből kiindulva

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = cm \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = cm \ln \frac{T_2}{T_1}$$

PÉLDA

PÉLDA

Hideg T_1 hőmérsékletű vízbe forró $T_2 > T_1$ hőmérsékletű vasat teszünk. Utóbbi hőt ad le a víznek, azaz róla energia-adagok, energia-kvantumok áramlanak a vízbe. Vizsgáljuk meg, hogy az első dQ kvantum átadásakor hogyan változott az össz-entrópia:

$$dS = \frac{dQ}{T_1} + \frac{-dQ}{T_2} > 0$$

A második tag nevezője nagyobb, mint az elsőé, a számlálók megegyeznek, tehát a második tag abszolút értékben kisebb, mint az első, tehát a spontán folyamattal nőtt a rendszer entrópiája. Véges mennyiségű hő átadásakor változnak a hőmérsékletek, ebben az esetben integrálással kapjuk az entrópia-változást.

SZÁMOLÁSI FELADAT

FELADAT

2 kg 11 °C-os vizet állandó nyomáson összekevertünk 3 kg 40 °C-os vízzel, a környezettől **adiabatikusan** elszigetelve. Határozzuk meg az entrópia-növekedést, ha $c = 4180$ J/kgK.

Megoldás


A keverés után kialakult közös hőmérséklet (kalorimetria):

$$T_k = (m_1 \cdot T_1 + m_2 \cdot T_2) / (m_1 + m_2) = 28,4^\circ\text{C}$$

Az entrópia-változás:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = m_1 \cdot c_1 \cdot \ln(T_k / T_1) + m_2 \cdot c_2 \cdot \ln(T_k / T_2)$$

Mivel azonban mindkét folyadék víz, ezért a fajhők megegyeznek [1]. Tehát az entrópiaváltozás: $\Delta S = 3634,58 \text{ J/K}$.



[1] Egzaktul ez csak azonos hőmérsékletek esetén igaz.