

Bevezetés

A fizika által vizsgált jelenségekben kisebb vagy nagyobb mértékben szerepet játszik a nem makroszkopikus munkavégzéssel történő energiaátadás, ami igen gyakran a résztvevő testek melegedésével vagy lehülésével jár. Ez az energiaátadás a makroszkopikus megfigyelés szempontjából rejtett módon, a molekulák szintjén zajlik. Az ilyen módon átadott energiát *hőnek*, az energiaátadás folyamatát pedig legtöbbször *hőátadásnak*, *hőtranszportnak* nevezik. Ennek megfelelően azokat a jelenségeket, amelyekben a hőátadás szerepet játszik gyakran *hőjelenségeknek* hívják.

A klasszikus mechanika és elektromágnességtan a hőjelenségekkel nem foglalkozik, a fizikának ezekben a fejezeteiben a hőmérséklet fogalmát nem vezetik be, ennek megfelelően a testek hőmérsékletváltozásaival kapcsolatos – gyakran előforduló – jelenségek itt nem értelmezhetők. A klasszikus fizikának ezek a területei a hőjelenségekkel lényegében úgy szembesülnek, hogy megállapítják: a valóságos rendszerekben a folyamatok során "energiavesztés" lép fel. Az "elvesztett energia" további sorsával azonban nem foglalkoznak.

A fizikának azt a részét, amely a hőjelenségek törvényszerűségeit vizsgálja, és a fizika más területein érvényes törvényeket a hőjelenségek bevonásával általánosítja, hagyományosan *termodinamikának* nevezik.

A termodinamika alapfogalmai

Mielőtt a termodinamika törvényeivel foglalkoznánk, be kell vezetni néhány alapvető fogalmat, amelyek nélkül a törvények nem fogalmazhatók meg. Itt olyan kézenfekvőnek látszó dolgokról van szó, hogy mit nevezünk rendszernek, hogyan jellemezünk egy rendszert, mit értünk egy rendszer egyensúlyi állapotán stb. A termodinamika tárgyalását ezzel kezdjük: összefoglaljuk a termodinamika legfontosabb fogalmait.

Állapotjellemezés, folyamat és egyensúly

Ahhoz, hogy a korábban "hőjelenségeknek" nevezett jelenségeket leírjuk, mindenek előtt a vizsgált folyamatokat és a vizsgált objektumot megfelelő fizikai mennyiségekkel jellemeznünk kell.

A rendszer és fizikai jellemzői

Az anyagnak vizsgálat céljából kiválasztott makroszkopikus részét *rendszernek* nevezzük. Azt tehát, hogy mi tartozik a rendszerhez és mi nem, mi döntjük el. Az anyagnak a rendszeren kívüli része a rendszer *környezete*. Egymással kölcsönhatásban álló rendszerek esetén a környezet az anyagnak a kölcsönható rendszereken kívüli része. A környezetet általában olyannak tételezzük fel, hogy a rendszerrel való kölcsönhatás annak állapotát nem változtatja meg.

Az itt használt „makroszkopikus” kifejezés pontos meghatározása nehéz. Azt jelenti, hogy a rendszer az atomi méretekhez képest nagyon nagy, de érzékszerveinkkel a szó hétköznapi értelmében nem feltétlenül észlelhető. Egy másik szokásos meghatározás az, hogy egy makroszkopikus rendszer szabadsági fokainak száma igen nagy.

A rendszer fizikai állapotát a benne mérhető fizikai mennyiségekkel jellemezhetjük.

Később látni fogjuk, hogy a jellemzésre használt fizikai mennyiségeket érdemes két nagy csoportra osztani:

- az *extenzív mennyiségek* additívak (egy alrendszerekre osztott rendszerben a teljes rendszerben mért értékük egyenlő az alrendszerekben mért értékek összegével; pl. térfogat, energia, anyagmennyiség), lokálisan nem értelmezhetők,
- az *intenzív mennyiségek* nem additívak, lokálisan értelmezhetőek, bizonyos intenzív mennyiségek inhomogenitása kiegyenlítődési folyamatokat indít el (pl. hőmérséklet, nyomás).

Folyamat és egyensúlyi állapot

Egy rendszer mindig valamilyen *környezetben* van, amivel többnyire *kölcsönhatásban* áll, és fizikai jellemzőit ez a kölcsönhatás alapvetően befolyásolja.

A környezetétől teljesen elszigetelt (izolált) rendszer vagy adott, időben nem változó környezettel kölcsönhatásban álló rendszer a tapasztalat szerint eljut egy olyan állapotba, ahol a makroszkopikus jellemzői tovább nem változnak, ezt a rendszer *egyensúlyi állapotának* nevezzük.

A rendszernek azokat a jellemző adatait, amelyek egy egyensúlyi állapotban meghatározott értéket vesznek fel, *állapotjellemezőknek* nevezzük. Az elnevezés arra utal, hogy egy adott egyensúlyi állapotot ezekkel a mennyiségekkel lehet jellemezni, és más egyensúlyi állapotoktól megkülönböztetni.

A környezeti feltételek változása általában a rendszer *állapotának megváltozásához* vezet. Az állapotváltozást megvalósító események sorozatát *folyamatnak* nevezzük.

A környezetével kölcsönhatásban álló, egyensúlyban lévő rendszerben folyamatot csak a környezeti feltételek megváltozása okozhat, ezzel szemben egy nem egyensúlyi állapotban lévő rendszerben akkor is végbemennek folyamatok, ha a rendszert a környezetétől elszigeteljük (ezek a folyamatok éppen az egyensúlyi állapot felé viszik a rendszert).

Az egyensúlyi termodinamika a rendszerek egyensúlyi állapotával foglalkozik, és azt vizsgálja, hogy milyenek a rendszer *állapotjellemzői* a különböző környezeti feltételek mellett kialakuló *egyensúlyi állapotokban*, illetve melyek azok az állapotjellemzők között fennálló legfontosabb összefüggések, amelyek az egyensúlyi állapotot meghatározzák. A termodinamikának az egyensúlyi állapotokat tárgyaló részét gyakran *termosztatikának* nevezik.

Ha egy rendszer nincs egyensúlyi állapotban, akkor jellemzése bonyolulttá válik. Ilyenkor a rendszerben folyamatok zajlanak, állapota időfüggő, ezért jellemzői csak adott időpillanatban adhatók meg. A rendszert jellemző extenzív mennyiségek pillanatnyi értékei ekkor a rendszer elemi részeiben mérhető mennyiségek összegzésével kaphatók meg, az intenzív mennyiségeknek pedig ilyenkor általában nincs is a rendszerre, mint egészre vonatkozó értékük, hiszen általában helyfüggőek, így csak pillanatnyi eloszlásuk adható meg. Egy ilyen rendszer állapotváltozásainak kvantitatív leírásával az egyensúlyi termodinamika nem foglalkozik, csupán az állapotváltozásra vonatkozó általános megállapításokat tesz. Az állapotváltozás lefolyásának leírásával az *irreverzibilis termodinamika* foglalkozik.

Folyamatok és kölcsönhatások

Egy rendszer *egyensúlyi állapotának megváltozása, vagyis egy folyamat létrejötte, a környezettel való kölcsönhatás* következménye. A kölcsönhatást kétféle mennyiséggel jellemezhetjük: az egyik *a környezeti hatást* jellemzi, ez rendszerint egy intenzív mennyiség, a másik pedig *a rendszerben végbemenő változás* megadására szolgál, ez rendszerint egy extenzív mennyiség. A kölcsönhatások néhány típusát és az általuk kiváltott lehetséges folyamatokat az alábbi összeállítás mutatja:

- *mechanikai kölcsönhatás*: ennek fennállása azt jelenti, hogy a rendszer mechanikailag deformálódhat a külső hatások következtében. Folyamat akkor indul el, ha a rendszer és környezete között nincs mechanikai egyensúly. Ilyen eset például, ha a rendszer környezetében nagyobb a nyomás, mint a rendszerben, aminek következtében a rendszer térfogata lecsökken. A környezet hatását jellemző mennyiség ebben az esetben a *nyomás* (intenzív mennyiség), a folyamatot a *nyomás* inhomogenitása okozza. A rendszerben bekövetkező változást jellemző mennyiség a rendszer *térfogata* (extenzív mennyiség), ami a folyamatban megváltozik.
- *elektrosztatikus kölcsönhatás*: a rendszer a környezetétől elektromos szempontból nincs elszigetelve, tehát elektromos töltések cseréje lehetséges. Folyamat akkor indul el, ha a rendszer és környezete között elektromos potenciálkülönbség van, aminek eredményeképpen a rendszer és környezete között töltésáramlás jön létre, és a rendszerben megváltozik a töltés mennyisége. A környezeti hatást jellemző mennyiség most az *elektromos potenciál*, (intenzív mennyiség) aminek az inhomogenitása váltja ki a folyamatot, a rendszerben bekövetkező változás jellemzője pedig a rendszer *elektromos töltése* (extenzív mennyiség), ami a folyamatban megváltozik.
- *anyagi kölcsönhatás*: akkor áll fenn, ha a rendszer és környezete között anyag cseréjére kerülhet sor. Folyamat olyankor jön létre, amikor pl. a rendszer és

környezete között egy anyag koncentrációjában eltérés van, következménye pedig a rendszer és környezete között meginduló anyagáramlás, ami miatt változik a rendszerben az adott anyag mennyisége. Példánkban a környezeti hatást jellemző mennyiség az adott anyag *koncentrációja* (intenzív mennyiség), aminek inhomogenitása indítja el a folyamatot, a rendszerben bekövetkező változást a rendszer *anyagmennyisége* (extenzív mennyiség) méri, ami a folyamat során megváltozik. Megjegyezzük, hogy ennél a kölcsönhatásnál a folyamat oka csak speciális esetben koncentrációkülönbség, általában egy rendszerben bekövetkező anyagmennyiség-változás oka egy kevésbé ismert intenzív mennyiség, az ún. *kémiai potenciál* (jele: μ ; definíciójával később foglalkozunk) inhomogenitása.

- *termikus kölcsönhatás*: akkor áll fenn, ha a rendszer a környezetétől termikusan nincs elszigetelve (nincs hőszigetelés), vagyis megvalósulhat – a korábban már említett – nem makroszkopikus munka útján végbemenő energiaátadás (hőátadás). Folyamat akkor indul el, ha a rendszer és környezete között hőmérsékletkülönbség van, a következmény pedig sajátos energiacsere (hőátadás) a rendszer és környezete között. A környezeti hatást jellemző mennyiség most a *hőmérséklet* (intenzív mennyiség), amelynek inhomogenitása váltja ki a folyamatot. A rendszerben bekövetkező változás jellemzője most is egy extenzív mennyiség, de – mint azt később látni fogjuk – ez nem a hő, hanem egy közvetlenül nem mérhető mennyiség, az ún. entrópia (jelölése: S ; definíciójával később foglalkozunk). A termikus kölcsönhatás során tehát a rendszer *entrópiája* (extenzív mennyiség) változik meg.

Fontos tapasztalat, hogy az említett folyamatok *mindegyike* egyben a rendszer energiájának megváltozásával is együtt jár. Ez az oka annak, hogy a termodinamikában az energia és változása különösen fontos szerepet játszik.

Ugyancsak fontos tapasztalat, hogy *a folyamat*, ami a kölcsönhatás során létrejön, általában az *egyensúlyi állapot felé* viszi a rendszert.

Azokban az esetekben, amikor a folyamat oka egy intenzív mennyiség inhomogenitása, az adott kölcsönhatás szempontjából csak *akkor lehet egyensúly* (a jellemző mennyiségek nem változnak), *ha a kölcsönhatáshoz tartozó intenzív mennyiség térben homogén*, azaz a környezetben és a rendszerben ugyanaz az értéke. Így például:

- A nagyobb külső nyomás lecsökkenti a térfogatot, ami a rendszer nyomásának növekedésével, így a nyomáskülönbség csökkenésével jár. A térfogat változása akkor szűnik meg, ha a nyomáskülönbség megszűnik.
- A magasabb külső potenciál pozitív töltést visz a rendszerbe, amitől a potenciálja nő, így a potenciálkülönbség csökken. A töltésváltozás akkor szűnik meg, ha a potenciálkülönbség nullára csökken.
- Az anyagmennyiség növekedése is a kisebb kémiai potenciálú (kisebb koncentrációjú) helyen következik be, ahol emiatt nő a kémiai potenciál, tehát csökken a kémiai potenciál (koncentráció) különbsége a rendszer és környezete között. Az anyagmennyiség változása akkor áll meg, ha a kémiai potenciál (koncentráció) a rendszerben és a környezetben azonossá válik.
- a magasabb külső hőmérséklet az alacsonyabb hőmérsékletű rendszer irányába indít hőáramot, ami a rendszer hőmérsékletét emeli, így a hőmérsékletkülönbséget csökkenti. A hőáram akkor szűnik meg, ha a hőmérsékletkülönbség eltűnik.

A rendszer és környezete közötti kölcsönhatásokra vonatkozóan tehát általánosabban a következőket mondhatjuk:

- Ha a rendszer a környezetével valamilyen kölcsönhatásban áll, akkor azt, hogy a rendszerben mi történik, illetve a rendszer milyen egyensúlyi állapotba jut, a rendszer tulajdonságai mellett alapvetően a kölcsönhatásra jellemző intenzív mennyiség környezeti értéke határozza meg (a legegyszerűbb mechanikai kölcsönhatásnál pl. a környezeti nyomás). A rendszer „alkalmazkodik” a környezeti hatáshoz, ami a kölcsönhatásra jellemző extenzív mennyiségének megváltozása révén következik be (mechanikai kölcsönhatásnál pl. a rendszer térfogata változik).
 - A kölcsönhatás tehát általában egy – kölcsönhatásonként eltérő – intenzív-extenzív mennyiség-párral jellemezhető. Mechanikai analógia alapján a két mennyiség-csoportra gyakran a következő elnevezést használják: a környezeti hatást jellemző mennyiségeket általános erőknek vagy termodinamikai erőknek, a rendszer állapotváltozását jellemző mennyiségeket rendszer-koordinátáknak nevezik.
 - Adott kölcsönhatás esetén egyensúly akkor áll be, ha a kölcsönhatásra jellemző extenzív mennyiség (rendszer-koordináta) megfelel a külső hatást jellemző intenzív mennyiség (termodinamikai erő) értékének.
 - Külső tér nélküli rendszerben az egyensúly feltétele egyszerűbben is megfogalmazható: egyensúly akkor áll be, ha az intenzív jellegű termodinamikai erő értéke a környezetben és a rendszerben megegyezik. Ekkor is igaz azonban, hogy a rendszer-koordináta felveszi a termodinamikai erőnek megfelelő értéket.
- Az előbb felsorolt kölcsönhatások esetén a jellemző mennyiség-párokat az alábbi táblázatban foglaltuk össze.

Kölcsönhatás jellege	Jellemző termodinamikai erő (intenzív mennyiség)	Jellemző rendszer- koordináta (extenzív mennyiség)
termikus	hőmérséklet (T)	entrópia* (S)
mechanikai	nyomás (p) (általánosabb esetben mechanikai feszültség (σ_{ij}))	térfogat (V) (általánosabb esetben mechanikai deformáció (ε_{ij}))
elektrosztatikus	elektromos potenciál (φ)	elektromos töltés (q)
anyagi	kémiai potenciál* (μ)	anyagmennyiség (n)

* erről a mennyiségről később lesz szó

A rendszer és környezete közötti kölcsönhatást a tapasztalat szerint meg lehet szüntetni, vagyis a rendszer a kölcsönhatások szempontjából a környezetétől elszigetelhető, és így a rendszerben állapotváltozás akkor sem következik be, ha a környezet megváltozik, pl. az intenzív mennyiségek értéke nem azonos a rendszerben és a környezetben. Az a tény, hogy a rendszer a környezetétől elszigetelhető, lehetővé teszi, hogy a kölcsönhatásokat külön-külön tanulmányozzuk. A rendszer lezárásához speciális szigeteléseket (falakat) használhatunk, amelyek a legfontosabb kölcsönhatások esetén a következők:

- mechanikai kölcsönhatás → merev fal,
- elektromos kölcsönhatás → elektromos szigetelés,
- anyagi kölcsönhatás → anyagot át nem eresztő fal,
- termikus kölcsönhatás → hőszigetelő fal.

Az ilyen szigetelések (falak) némelyikének külön neve is van: a termikus energia transzportját megakadályozó falat *adiabatikusnak*, az azt nem gátoló falat *diatermikusnak* nevezik.

Az anyagi kölcsönhatás szempontjából szigetelt rendszert *zárt rendszernek*, az anyagi kölcsönhatásra nem szigetelt rendszert *nyílt rendszernek*, az olyan rendszert, amely

mindenféle kölcsönhatás szempontjából szigetelt, *izolált (elszigetelt) rendszernek* nevezzük¹.

Folyamatmodellek a termodinamikában

A környezettel kölcsönhatásban álló rendszerben létrejövő állapotváltozások oka a környezet valamelyik jellemzőjének megváltozása (pl. egy intenzív mennyiség rendszerbeli- és környezeti értékének eltérése). A tapasztalat szerint a létrejött folyamat alapvetően függ ennek a változásnak a jellegétől.

Példaként vizsgáljunk egy mozgatható dugattyúval egy csőbe bezárt gázt, amely mechanikai kölcsönhatásban áll a környezetével. Jelöljük a rendszerbeli nyomást p -vel, a környezeti nyomást pedig p_K -val. Ha ez a két nyomás eltér ($p_K \neq p$), akkor megindul egy folyamat, amelynek során a dugattyú elmozdul, és a rendszer térfogata megváltozik. Ez a mechanikai kölcsönhatás jellegzetes lefolyása.

Ha a nyomáskülönbség nagy (tehát összemérhető magukkal a nyomásokkal), akkor a folyamat gyorsan zajlik le, a dugattyúnál (a környezettel való kölcsönhatás helyén) a nyomás általában eltér a távolabbi helyekétől, mivel a nyomás kiegyenlítődése nincs idő. Emiatt a rendszerben olyan folyamatok is létrejönnek, amelyek a lassú változásnál nem lépnek fel (pl. turbulens áramlások, belső súrlódás). Az ilyen, nem egyensúlyi folyamat esetén a rendszert jellemző adatok definiálatlanok, a jelenség leírása igen nehézé válik. Hasonló megállapításokra juthatunk a többi kölcsönhatással kapcsolatban is.

Ha viszont a két nyomás különbsége a folyamat során nagyon kicsi ($p_K - p = \Delta p \ll p$), akkor a rendszer és környezete egymással végig közelítőleg egyensúlyban van, a gáz tulajdonságai lassan változnak, ezért értékük az egész gázban közelítőleg azonos, vagyis például beszélhetünk a gázt egységesen jellemző nyomásról. Azt mondhatjuk, hogy ilyenkor a folyamat egyensúlyi állapotokon keresztül zajlik le.

A fenti példában is szereplő, *egyensúlyi állapotokon át lezajló folyamatot kvázisztatikus folyamatnak* nevezzük. Nyilvánvaló, hogy a leírás szempontjából az ilyen folyamatok a legegyszerűbbek.

A termikus jelenségek leírásánál fontos szerepet játszik egy olyan idealizált folyamat, amely visszafelé is végbemehet úgy, hogy a *rendszer és környezete* is visszakerül az eredeti állapotába. Az ilyen folyamatokat *reverzibilis (megfordítható) folyamatoknak*, a nem megfordítható folyamatokat ennek megfelelően *irreverzibilis folyamatoknak* nevezzük. Ha egy folyamat nem kvázisztatikus, akkor általában a rendszeren belül is inhomogenitások jönnek létre az intenzív mennyiségek értékében, ami nem reverzibilis, belső kiegyenlítődési folyamatokhoz vezet. Emiatt a nem kvázisztatikus folyamatok irreverzibilisek.

Első pillantásra úgy látszik, hogy egy kvázisztatikus folyamat egyben megfordítható is, hiszen az egyensúlyi állapotokon át megvalósított elemi lépések megfordítása várhatóan az elemi változásokat "visszacsinálja". Vannak azonban olyan - ún. disszipatív - elemi folyamatok, amelyek visszafelé nem játszódhatnak le: ha az előbbi példánkban a dugattyú a hengerben súrlódva mozog, akkor egy elemi változás

¹ Előfordul, hogy a *zárt rendszer* kifejezést abban az értelemben használják, hogy a rendszer a környezetétől izolált. A jelenleg használt terminológia szerint azonban a rendszer zártága csak az anyagtranszport tilalmát jelenti.

visszafordításánál a rendszer és a környezet nem tér vissza az eredeti állapotába. Ez a folyamat tehát irreverzibilis.

A két idealizált folyamat közötti összefüggés eszerint a következő:

- reverzibilis folyamat általában csak kvázisztatikus változással hozható létre, vagyis egy reverzibilis folyamat egyben kvázisztatikus is,
- ezzel szemben egy kvázisztatikus folyamat nem feltétlenül reverzibilis.

Kvázisztatikus és reverzibilis folyamat a valóságban szigorúan véve nem létezik. Ennek oka az, hogy a valóságos folyamatokban a környezeti feltételek véges sebességgel változnak (emiatt pl. az intenzív mennyiségek rendszerbeli- és környezeti értékei között véges különbségek vannak), így a folyamatok nem egyensúlyi állapotokon át zajlanak le. Emellett a folyamatokban mindig vannak disszipatív elemek (pl. súrlódás) is.

Ezzel kapcsolatban még egyszer hangsúlyozzuk, hogy az egyensúlyi termodinamika nem foglalkozik magukkal a folyamatokkal, csak az egyensúlyi állapot feltételeit vizsgálja. Egy környezetével kölcsönhatásban álló rendszer állapotát a környezet és a kölcsönhatások határozzák meg. A környezet megváltozása a rendszer állapotának megváltozásával jár, az új állapotot az új körülmények és kölcsönhatások szabják meg, függetlenül attól, hogy a rendszer milyen folyamattal jutott az új állapotba.

Ezek után felmerül a kérdés, hogy miért használjuk az idealizált folyamatmodelleket. Ennek két fő oka van:

- Az egyik az, hogy a valóságos folyamatok sok esetben *közelíthetők* reverzibilis folyamatokkal. Ilyenkor az egyensúlyi termodinamika – egyensúlyi állapotok sorozataként – közelítőleg magát a folyamatot is követni tudja.
- A másik ok éppen az, hogy az egyensúlyi állapot nem függ attól, hogy a rendszer hogyan került ebbe az állapotba. Ezért például egy új állapot meghatározásánál akár azt is feltételezhetjük, hogy az állapotváltozás reverzibilis volt, hiszen ez a végeredményt (az új egyensúlyi állapotot) nem befolyásolja. Látni fogjuk, hogy ez az eljárás nagy mértékben megkönnyíti az új állapot adatainak kiszámítását.

Általánosabban fogalmazva: az idealizált folyamatok tanulmányozása révén fontos kijelentéseket tehetünk a valóságos (irreverzibilis) állapotváltozásokra vonatkozóan is.

Független állapotjellemzők, állapotegyenletek

Kézenfekvőnek látszik, hogy ha a rendszer valamilyen kölcsönhatásban részt vesz, akkor a rendszer állapotának leírásához szükség van egy olyan mennyiségre, ami az adott kölcsönhatást jellemzi, így legalább annyi jellemző kell, ahány kölcsönhatás van. A tapasztalat szerint az egyensúlyi állapot *pontosan annyi állapotjellemzővel* jellemezhető, ahány kölcsönhatásban a rendszer részt vesz.

Az egyensúly az extenzív mennyiségeknek a környezeti hatáshoz való alkalmazkodása útján jön létre, adott környezeti feltételekhez tartozik egy extenzív változó-készlet. A tapasztalat azt mutatja, hogy a rendszer extenzív változói egyértelműen meghatározzák a rendszer állapotát, vagyis lehetséges *pusztán az extenzív állapotjellemzőkkel* történő állapotjellemzés.

Ugyanakkor könnyen belátható, hogy egy rendszer *nem jellemezhető pusztán intenzív mennyiségekkel*, hiszen a rendszer teljes leírásához kell legalább egy olyan jellemző, amely a rendszer méretét (anyagmennyiségét) adja meg, vagyis szükség van legalább egy extenzív jellemzőre (később ezt az állítást elméleti megfontolásokkal is alátámasztjuk).

Mivel egy rendszer összes állapotjellemzőinek száma általában nagyobb, mint az állapot jellemzéséhez szükséges jellemzők (vagyis a kölcsönhatások) száma, az állapotjellemzők között összefüggések vannak, amelyeket matematikai formulák adnak meg: ezek az *állapotegyenletek*.

Így például egyszerű, homogén rendszerekben (pl. külső terek nélküli, semleges molekulákból álló gázokban) állapotjellemzésre használhatjuk például a nyomást (p), a térfogatot (V), a hőmérsékletet (T) és az anyag mennyiségét jellemző mólszámot (n). Mivel ilyen rendszernél csak mechanikai-, termikus- és anyagi kölcsönhatás lehetséges, az állapot jellemzéséhez csak három jellemzőre van szükség. Emiatt a fenti jellemzők között kell lennie egy összefüggésnek, amit általánosan így írhatunk:

$$f(p, V, T, n) = 0.$$

Ez az adott rendszer (pl. gáz) *állapotegyenlete*.

Az állapotegyenletből természetesen bármelyik változó kifejezhető a többivel, pl.:

$$p = p(V, T, n), \quad V = V(p, T, n).$$

Konkrét példát az ideális gáz esetében láttunk, ahol ez az összefüggés

$$pV = nRT,$$

az ideális gáz állapotegyenlete.

Energiacsere a rendszer és környezete között, a termodinamika I. főtétele

A hőjelenségek egyik legjellegzetesebb sajátága, hogy problémák merülnek fel a mechanikai energia megmaradásának tételével, a rendszer és környezete közötti energiacsere leírásával.

A belső energia és a hő, a termodinamika I. főtétele

Nagyon sok tapasztalat mutatja azt, hogy

- egy testen végzett mechanikai munka gyakran "elvész" (pl. rugalmatlan ütközés), de ilyenkor rendszerint megnő a test hőmérséklete,
- meleg testtel munkát lehet végeztetni.

Ennek alapján feltételezhetjük, hogy *a hőmérsékletemelkedés valamiféle energiataralom jele*. Ezzel kapcsolatban felmerülnek a következő kérdések:

- Az "elvesztett" munkának megfelelő energia megvan-e a felmelegedett testben?
- Miért tudunk hőmérsékletváltozást létrehozni, úgy is, hogy nem végzünk makroszkopikus munkát (melegítés – melegebb testtel való kontaktus – útján)?
- Az energia nem makroszkopikus munkával is megváltoztatható?

Első lépésben azt próbáljuk kideríteni, hogy mechanikai értelemben "elvesztett" makroszkopikus munkával felhalmozható-e energia a rendszerben. A vizsgálatot úgy végezzük el, hogy a rendszernek, mint egésznek nincs mozgási energiája (együttmozgó rendszer), és a folyamat során a helyzeti energiája sem változik meg, vagyis a makroszkopikus munka nem fordítható a makroszkopikus mozgási és helyzeti energia növelésére.

Emellett azt is ki kell küszöbölni, hogy nem makroszkopikus munka (kontaktus) útján esetleg energia jusson a rendszerbe, ezért a rendszert *adiabatikus fallal* zárjuk le (kontaktus útján ekkor nem lehetséges melegedés).

A rendszeren ezután makroszkopikus munkát végzünk, és megnézzük, hogy ennek eredményeként mi történik a rendszerben.

A legismertebb ilyen vizsgálat a *Joule-kísérlet*, amelyben egy hőszigeteléssel körülvett folyadékban forgó test végez meghatározott nagyságú mechanikai munkát. A kísérlet eredménye az, hogy adott nagyságú munka mindig ugyanakkora hőmérsékletváltozást eredményez. Ugyanezt a kísérletet elektromos munka alkalmazásával (elektromos fűtőtest) elvégezve, ugyanezt az eredményt kapjuk.

A környezetével különböző kölcsönhatásokban álló rendszeren a környezet – a kölcsönhatás jellegétől függően – különböző módon végezhet makroszkopikus munkát (a munka lehet pl. mechanikai, elektromos, kémiai). A tapasztalat azt mutatja, hogy bármilyen kölcsönhatás esetén érvényes, hogy ha egy *adiabatikusan elszigetelt rendszert* makroszkopikus munkavégzéssel egy *A* állapotból egy *B* állapotba átviszünk, akkor ehhez *mindig ugyanakkora munkavégzés* kell. Vagyis meghatározott állapotváltozáshoz meghatározott munkavégzés rendelhető hozzá.

Ezek alapján azt mondhatjuk, hogy *adiabatikusan szigetelt rendszerben egyértelmű munkavégzés rendelhető két állapot közötti átmenethez, tehát bevezethető egy belső energia (U), amelynek megváltozása éppen a végzett munkával egyenlő*. Ha a kezdő- és végállapot belső energiáját U_A -val illetve U_B -vel jelöljük, az átmenet során végzett munka pedig $W_{adiabatikus}$, akkor a fentiek szerint:

$$\Delta U = U_B - U_A = W_{adiabatikus}.$$

Ennek az eredménynek elemi változásra érvényes – a termodinamikában gyakran használt – alakja:

$$dU = \delta W_{\text{adiabatikus}} .$$

Mivel U a rendszer állapotának egyértelmű függvénye – más szóval a belső energia *állapotfüggvénye* – a belső energia elvileg kifejezhető a rendszer állapotjellemzőinek függvényeként, így pl.:

$$U = U(p, V, n), \quad U = U(T, V, n), \quad U = U(p, T, n) .$$

A belső energia bevezetése után második lépésként térjünk vissza ahhoz a tapasztalathoz, hogy egy rendszerbe egy melegebb testtel való kontaktus útján is bevihető energia. Ez – a belső energia fogalmát felhasználva – azt jelenti, hogy a belső energia makroszkopikus munkavégzés nélkül is megváltoztatható. A *testek kontaktusa útján, nem makroszkopikus munkával átadott energiát hőnek*, a folyamatot pedig *hőközlésnek, hőtranszportnak* vagy *hőátadásnak* nevezzük.

A hő fenti definíciója alapján egy elemi állapotváltozás során a rendszernek átadott hőt a következőképpen határozhatjuk meg. Először megmérjük a folyamatban a rendszeren végzett makroszkopikus munkát (δW), majd a rendszert ugyanazon kezdő- és végállapot között hőátadás nélkül (adiabatikusan) átvive, ismét meghatározzuk a rendszeren végzett munkát ($\delta W_{\text{adiabatikus}}$). A *hő*, vagyis a nem makroszkopikus munka útján a rendszerbe bejutott energia (δQ) a két makroszkopikus munka különbsége:

$$\delta Q = \delta W_{\text{adiabatikus}} - \delta W .$$

Eszerint mind a belső energia megváltozása, mind pedig a rendszer által felvett hő meghatározott munkavégzések mérése útján állapítható meg.

Mivel az adiabatikus munka a belső energia megváltozásával egyenlő, a fentiekből következik, hogy

$$dU = \delta Q + \delta W ,$$

ahol dU a rendszer belső energiájának megváltozása, δQ a rendszer által felvett hő, δW pedig a rendszeren a környezet által végzett munka. Ezt az energia-mérlegegyenletet, amely a tapasztalat szerint *bármilyen hőcsere és bármilyen jellegű makroszkopikus munka esetén érvényes*, a *termodinamika I. főtételének* nevezik. Az I. főtétel ebben az alakjában *reverzibilis és irreverzibilis* folyamatokra egyaránt érvényes.

Az I. főtétel lényeges, tapasztalaton alapuló tartalma az, hogy bármilyen rendszerben *bevezethető egy a mechanikai energiához képest alapvetően új energia, a belső energia, amely makroszkopikus munkavégzéssel és hőközléssel változtatható meg*.

Más megközelítésben az I. főtétel az energia-megmaradás tételének termikus folyamatokra való kiterjesztése, amely számot ad a mechanikai szempontból "elveszett" energiáról is.

Megjegyzés:

A változás jelölésére az I. főtételben a d és δ szimbólumokat használtuk. Ezek jelentése a következő:

- A belső energia a rendszer állapota (vagyis az állapotjellemzők, pl. p , V) által egyértelműen meghatározott, ezért változása csak a kezdő- és végállapottól függ: U az állapotjellemzők egyértelmű matematikai függvénye, így maga is állapotjellemző. Az ilyen mennyiségek változásának jelölésére használjuk a " d " szimbólumot (matematikailag a belső energia elemi változása egy függvény teljes differenciálja).
- Később látni fogjuk, hogy a munkavégzés és az átadott hő – szemben a belső energiával – függ az állapotváltozás útjától, ezért egy kis változás során átadott hő és végzett munka jelölésére megkülönböztetésül a " δ " jelet használjuk (matematikailag ez azt jelenti, hogy az elemi munka és hő nem adható meg egy függvény teljes differenciáljaként).

Az I. főtétel véges állapotváltozás esetén:

Ha a rendszer a kezdeti (1) állapotából egy véges változásokkal elérhető másik állapotba (2) megy át, akkor a differenciális formában felírt I. főtételt a differenciális változások összegzésével kapott egyenlettel kell helyettesíteni, vagyis az I. főtétel véges változásokra általánosan érvényes alakja:

$$U_2 - U_1 = Q_{12} + W_{12}.$$

Itt Q_{12} a rendszer által a folyamatban felvett és leadott hő különbsége (az eredő hőfelvétel), W_{12} pedig a folyamatban a rendszeren végzett eredő munka.

Az I. főtétel körfolyamatra:

Gyakran előfordul, hogy olyan folyamatot vizsgálunk, amelynek során a rendszer visszatér kiinduló állapotába. Az ilyen folyamatot körfolyamatnak nevezzük (ilyen folyamatot valósítanak meg bizonyos hőerőgépek). Ilyenkor a belső energia teljes változása nulla (U állapotfüggvény), tehát az I. főtétel szerint a rendszeren végzett W eredő munka és a felvett Q eredő hő közötti összefüggés:

$$W + Q = 0.$$

Vagyis:

- a rendszer által felvett eredő hő a rendszer munkavégzésre fordítja ($Q = -W$),
- a rendszeren végzett munka a rendszerből hő formájában eltávozik ($W = -Q$).

A makroszkopikus munka fajtái

Az I. főtétel szerint a rendszer és a környezete közötti energiaátadás makroszkopikus munka és hőátadás formájában történhet. Ahhoz azonban, hogy a törvényt használni tudjuk, az adott kölcsönhatás esetén a munkavégzést és a hőátadást konkrét formában, valamilyen összefüggések segítségével be kell írni az egyenletbe. Most azt vizsgáljuk meg, hogy a különféle kölcsönhatások esetén milyen módon adható meg a munkavégzés.

- *Mechanikai kölcsönhatás* esetén az egyik lehetséges munkavégzés a *térfogati munka*.

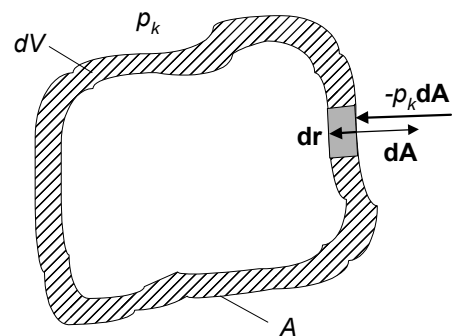
Ha a mechanikai kölcsönhatás azt jelenti, hogy a rendszerre minden oldalról ugyanakkora nyomás hat (ez az eset áll fenn folyadékok és gázok, tehát az ún. fluidumok esetén), akkor a határoló falra a p_K környezeti nyomás $-p_K d\mathbf{A}$ erőt fejt ki (ábra). Ha a rendszer térfogata megváltozik, akkor a rendszeren a külső nyomásból származó erő munkát végez, és ez a munka az alábbi ábra alapján

$$\delta W = \oint_A (-p_K d\mathbf{A}) d\mathbf{r} = -p_K \oint_A (d\mathbf{A} d\mathbf{r}) = -p_K dV$$

Eszerint a térfogat csökkenésekor a környezet munkája pozitív, a térfogat növekedésekor pedig negatív.

Ugyanígy számítható ki a munkavégzés a modellként gyakran használt dugattyús hengerbe zárt gáz esetén is, amikor a dugattyú elmozdul (ezt láttuk a 2.1.2 pontban).

Természetesen sokkal jobb lenne az általunk vizsgált rendszeren végzett munkát a rendszer adataival megadni. A rendszerbéli- és a külső nyomás közötti összefüggés a Δp nyomáskülönbséggel az alábbi módon fejezhető ki:



$$p_K = p + \Delta p .$$

Ezzel az elemi munka a rendszerbeli nyomással kifejezve:

$$\delta W_{mech} = -pdV - \Delta p dV .$$

Ha a folyamat úgy megy végbe, hogy a rendszerbeli p nyomás minden pillanatban elhanyagolható mértékben különbözik a p_K környezeti nyomástól ($\Delta p \rightarrow 0$), akkor a munkavégzés a

$$\delta W_{mech}^{rev} = -pdV$$

alakba írható, tehát a rendszer adataival fejezhető ki. Ez szigorúan véve csak reverzibilis folyamatra áll fenn. Ha ugyanis a rendszerben disszipatív folyamat van jelen, pl. egy gáz összenyomásakor a dugattyú súrlódik, akkor a külső nyomás egyensúlyi állapotokon át haladó folyamatban sem egyezik meg a rendszerbeli nyomással (tágulásnál a külső nyomás kisebb-, összenyomásnál nagyobb, mint a rendszerbeli érték).

Az ideális fluidumokban (amelyekben nem lépnek fel nyíróerők) a mechanikai munka csak a fenti térfogati munka lehet. Egy rugalmas, szilárd test esetén azonban – még akkor is, ha homogén, izotróp testről van szó – a deformáció más formái (pl. nyírás) is fellépnek, és ekkor a deformációnál végzett mechanikai munka már nem írható a fenti egyszerű alakba. Kimutatható, hogy ilyenkor az elemi

munkavégzés általános kifejezése $\delta W_{mech} = \sum_{i,j=1}^3 \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}$, ahol σ_{ij} a feszültség-, ε_{ij} a deformáció-

tenzor elemeit jelöli.

A továbbiakban az egyszerűség kedvéért a törvényeket általában a fluidumokra érvényes alakban írjuk fel. Ettől eltérő esetben a „ $-pdV$ ” helyébe az általános kifejezésnek a konkrét esetre alkalmazott alakját kell beírni, amint azt néhány példán később bemutatjuk.

A mechanikai munka fontos speciális esete (a térfogati munka egyfajta kétdimenziós megfelelője) egy anyag felületének megváltozásakor végzett munka $\delta W_{felület} = \sigma dA$, ahol σ a felületi feszültség, A pedig a felület.

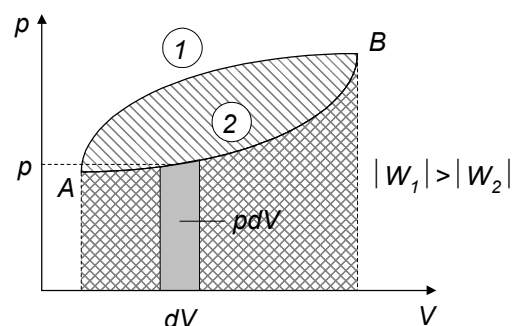
Véges változás esetén a rendszeren végzett munka az elemi munkák előjeles összege. Fluidumok állapotváltozására az állapotegyenlet alapján általában megadható a $p=p(V)$ összefüggés, aminek ismeretében a véges változás során a rendszeren végzett munka integrálással kapható meg:

$$W_{mech,AB}^{rev} = - \int_{V_A}^{V_B} p(V) dV .$$

Ilyenkor a rendszer állapotának változása és a munkavégzés szemléletesen is megjeleníthető, ha a rendszer nyomását a térfogatának függvényében ábrázoljuk, azaz elkészítjük az ún. p - V diagramot (ábra).

A fenti kifejezés és az ábra alapján látható, hogy a munka a p - V diagramban a folyamatot ábrázoló görbe alatti területtel egyenlő, vagyis a munkavégzés azonos kezdő- és végállapot esetén is függ a folyamatot megadó görbétől, vagyis a folyamat menetétől.

Ha a rendszert az összes többi (köztük a termikus) kölcsönhatástól elszigeteljük,



akkor az I. főtétel szerint a reverzibilisen végzett munka éppen a rendszer energiaváltozását adja meg, ami azért lehetséges, mert a szigetelésekkel a munkavégzés útját rögzítettük.

Gyakori eset, hogy egy rendszerrel munkát végeztetünk a környezeten. Adott reverzibilis folyamatban a rendszer által végzett munka természetesen ugyanakkora nagyságú, de ellentétes előjelű, mint a környezet által a rendszeren végzett munka.

- *Elektrosztatikus kölcsönhatás*nál a töltések elmozdulása során az elektromos tér által a töltésekre kifejtett erő végez (mechanikai értelemben vett) munkát.

Ha a rendszer és környezete eredetileg azonos φ potenciálon volt és a környezet potenciáljának elhanyagolhatóan kis megváltozásával reverzibilis töltésáramlást indítunk el, akkor dq töltés átáramlása esetén a tér munkavégzése:

$$\delta W_{el}^{rev} = \varphi dq .$$

A tapasztalat azt mutatja, hogy ha a rendszert az összes többi kölcsönhatástól elszigeteljük, akkor a rendszer energiaváltozását most ez a munka adja meg.

- Említettük, hogy az *anyag* kölcsönhatás (anyagmennyiség változása a rendszerben) szintén a rendszer energiaváltozásával jár.

Ha az 1 mol anyagnak a rendszerbe történő bejövetele által okozott energiaváltozást μ -vel jelöljük, akkor a mólszám-változás által okozott energiaváltozás: μdn . Az így bevezetett μ mennyiség a rendszernek (és a környezetnek) egy intenzív állapotjellemzője, amit *kémiai potenciálnak* nevezünk. A μdn mennyiség egy speciális - nem mechanikai értelemben vett - makroszkopikus munkaként is felfogható, ezért reverzibilis állapotváltozás esetén az anyagmennyiség változásával kapcsolatos munka:

$$\delta W_{any}^{rev} = \mu dn .$$

Ez az összefüggés azon a tapasztalaton alapul, hogy ha a rendszer az összes többi kölcsönhatásra nézve szigetelt, akkor a rendszer energiaváltozását ez a "munka" adja meg.

Tanulságok:

- az elemi reverzibilis munka kifejezését mindig egy *termodinamikai erő* (rendszerint intenzív mennyiség; például: $-p$, φ , μ) és egy *általános koordináta* (rendszerint extenzív mennyiség) *megváltozásának* (például: dV , dq , dn) szorzata adja,
- az egyes kölcsönhatások munka-kifejezésében szereplő mennyiségek éppen a kölcsönhatásra jellemző mennyiség-párok (például: $-p-V$, $\varphi-q$, $\mu-n$),
- ennek megfelelően, egy i sorszámú kölcsönhatásnál az elemi reverzibilis munka általánosan az alábbi módon írható fel:

$$\delta W_i^{rev} = X_i d\xi_i ,$$

ahol X_i a kölcsönhatásra jellemző termodinamikai erő, ξ_i pedig a kölcsönhatásra jellemző általános koordináta.

- A hő munkával analóg jellege alapján várható, hogy a termikus kölcsönhatás esetén az energiaváltozást eredményező hő szintén ilyen alakba írható: $\delta W_{term}^{rev} = \delta Q = TdS$, ahol S a termikus kölcsönhatáshoz tartozó – egyelőre nem definiált – extenzív mennyiség.

Ha több (N) kölcsönhatás van, akkor a rendszeren végzett teljes reverzibilis munka az egyes δW_i munkavégzések összege, a *reverzibilis munkavégzés általános alakja* tehát:

$$\delta W^{rev} = \sum_{i=1}^N \delta W_i^{rev} = \sum_{i=1}^N X_i d\xi_i .$$

Megengedett és tiltott folyamatok, a II. főtétel

A hőerőgépek olyan eszközök, amelyek hőfelvétel révén munkát végeznek. Az I. főtétel körfolyamatokra érvényes alakja szerint a gép által végzett munka (\overline{W}) a felvett (Q_{fel}) és leadott (Q_{le}) hők különbségével egyenlő:

$$\overline{W} = Q_{fel} - Q_{le}$$

A hatásfok a végzett munka és az összes felvett hő hányadosa:

$$\eta = \frac{\overline{W}}{Q_{fel}} = \frac{Q_{fel} - Q_{le}}{Q_{fel}} = 1 - \frac{Q_{le}}{Q_{fel}}$$

Ha a hőerőgépek hatásfokát növelni akarjuk, akkor kézenfekvő megoldásnak látszik, hogy a rendszer által leadott hőt csökkentjük. Az első főtétel alapján az sem látszik lehetetlennek, hogy a hőveszteséget teljesen megszüntetjük ($Q_{le} = 0$), vagyis a gép által felvett hő teljes mennyisége munkavégzésre fordítódik ($Q_{fel} = \overline{W}$). Ekkor a hőerőgép hatásfoka $\eta = 1$ lenne.

A tapasztalat azt mutatja, hogy ez *mégsem lehetséges*, mert a körfolyamat során a legtökéletesebb hőerőgépnél is mindig van valamennyi leadott hő is.

A tapasztalatok alapján el kellett fogadni alaptörvényként, hogy *nem lehet olyan periodikusan működő hőerőgépet készíteni, amely egy hőtartályból felvett hőt teljes egészében munkává alakít át*. Ennek közvetlen folyamánya, hogy a hőerőgépek hatásfoka mindig kisebb egynél. Ez az új felismerés a *termodinamika II. főtétele* nevet kapta, amely a fenti formájában Plancktól származik. Egy $\eta=1$ hatásfokú gép az energia-megmaradás tételével nem lenne ellentmondásban, ezért nem "perpetuum mobile", de mégsem létezik, ezért "másodfajú perpetuum mobilé"-nek is nevezik.

Később kiderült, hogy ugyanennek a törvénynek többféle – a tapasztalatok általánosításán alapuló, és egymással egyenértékű – megfogalmazása lehetséges. A hétköznapi tapasztalatainkhoz talán a Clausiustól származó megfogalmazás áll legközelebb: *nincs a természetben olyan folyamat, amely pusztán abban állna, hogy hő hidegebb helyről melegebb helyre megy*.

Ezek az állítások azt a tapasztalatot összegzik, hogy bizonyos folyamatok a természetben nem mennek végbe, annak ellenére, hogy a korábbi fizikai törvényeknek nem mondanának ellent. Ilyen folyamatokat a hétköznapi életből is jól ismerünk.

Egy meleg testről az energia magától a hidegebb környezetbe megy át, ezáltal a test eredeti energiája egy nagyobb rendszerben – több molekula között – oszlik el, szétszóródik. A fordított folyamat magától nem megy végbe.

A cigarettafüst a részecskék rendezetlen mozgása során szétszlik a szobában. Eközben a részecskék által hordozott energia is szétszóródik a szoba összes részecskéje között. A szétszrott füst magától nem gyűlik össze a szoba meghatározott részében, mert ehhez a részecskék rendezett mozgása lenne szükséges, ami magától nem következik be.

Az asztalra ejtett pattogó golyó felugrásának magassága egyre csökken, majd a golyó megáll. A golyó makroszkopikus helyzeti energiája az ütközések során a golyó és az asztal molekuláinak rendezetlen mozgási energiájává alakult át. Soha senki nem látott azonban olyat, hogy a nyugvó golyó a termikus energia csökkenése (lehűlés) révén magától újra felpattanna az asztalról. Ehhez ugyanis a molekulák rendezetlen mozgásának újra rendezetté kellene válni, ami – a tapasztalat szerint – magától nem következik be.

A fentihez hasonló igen sok példa alapján úgy látszik, hogy a természetben van egy olyan tendencia, hogy a valóságos folyamatok során az energia egyre nagyobb számú részecske rendezetlen energiájává alakul át.

A II. főtétel tehát – durván fogalmazva – azt a tapasztalati tényt rögzíti, hogy a valóságos folyamatokban *az energia a fenti értelemben szétszóródik*, ami *a folyamatok irányára vonatkozóan korlátokat jelent* (a csúszó test magától megállhat, de a test lehülése árán magától nem kezd el újra csúszni, bár az energia-megmaradás tétele ezt nem tiltja). A II. főtételnek az I. főtételhez való viszonya tehát úgy fogalmazható meg, hogy az I. főtétel azt mondja meg, hogy melyek azok a folyamatok, amelyek *végbemehetnek*, a II. főtétel pedig azt mondja meg, hogy az energetikailag lehetséges folyamatok közül melyek azok, amelyek valóban *végbemennek*.

A II. főtétel a folyamatok irányára vonatkozóan kvalitatív állítást tartalmaz, ami akkor válik igazán használhatóvá, ha valamilyen fizikai mennyiség segítségével számszerűen is megfogalmazható. Kiderült, hogy erre a célra jól használható a korábban analógiás következtetéssel bevezetett *entrópia*.

Az entrópia, a második főtétel matematikai megfogalmazása

Tudjuk, hogy az energia szétszóródása mindig valamilyen hőátadási folyamattal kapcsolatos. A termikus kölcsönhatás tárgyalásánál azt mondtuk, hogy az ezt jellemző intenzív mennyiség a hőmérséklet, extenzív párja pedig egy ott nem definiált, entrópiának nevezett mennyiség. Ha igaz az általánosított munkavégzésre vonatkozó feltevésünk, akkor egy reverzibilis folyamatban termikus úton átadott energia (a δQ_{rev} hő), a többi munkavégzéssel analóg módon, a

$$\delta Q_{rev} = TdS$$

alakba írható. Ezt az összefüggést tekinthetjük az entrópia definíciójának is: a rendszer entrópiájának megváltozása egy *elemi reverzibilis folyamatban* a felvett hő és a hőmérséklet hányadosa, amit gyakran *redukált hőnek* neveznek:

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}.$$

Bizonyítás nélkül közöljük, hogy az így definiált entrópia *állapotjellemző*, tehát a rendszer minden állapotához egyértelműen hozzárendelhető egy entrópia, így megváltozása csak a rendszer kezdő- és végállapotától függ. Ebből viszont következik, hogy – bár az entrópiaváltozást reverzibilis folyamatra definiáltuk – tetszőleges állapotváltozásban bekövetkezett entrópiaváltozás meghatározható. Ha ugyanis az entrópiaváltozást a kérdéses folyamat kezdő- és végpontja között végrehajtott reverzibilis folyamatban meghatározzuk, akkor ezzel megkaptuk az entrópia változását a kérdéses folyamatban.

Véges (Pl. egy *A* és egy *B* állapot között lezajló) folyamatban az entrópiaváltozás az elemi entrópiaváltozások összege (integrálja) lesz:

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T}.$$

Az entrópiaváltozás kvalitatív vizsgálata azt mutatja, hogy az entrópia alkalmas az energia szétszóródásának jellemzésére: az entrópiaváltozás annál nagyobb, minél nagyobb a hőátadás (tehát az energiaszétszóródás), és annál kisebb, minél alacsonyabb hőmérsékleten történik a hőátadás (alacsonyabb hőmérsékleten átadott hővel kevesebb munkát lehet végeztetni, mint magasabb hőmérsékleten átadott hővel, tehát a szétszóródás teljesebb, ha a hőmérséklet alacsonyabb).

Nézzük meg most, hogy milyen összefüggés van az entrópiaváltozás és a valóságban végbemenő irreverzibilis folyamatok iránya között. A *II. főtétel alkalmazásával* szigorúan

bebizonyítható, hogy ugyanazon kezdő- és végpont között ugyanolyan irányban lezajló elemi irreverzibilis (tehát valóságos)- és reverzibilis folyamatokban a rendszer által felvett hő nem azonos, hanem köztük a

$$\frac{\delta Q_{rev}}{T} > \frac{\delta Q_{irrev}}{T}$$

összefüggés áll fenn. Mivel a reverzibilis folyamatra $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$, az összefüggés még így is írható:

$$dS > \frac{\delta Q_{irrev}}{T}.$$

A reverzibilis és irreverzibilis esetet összefoglalva, az összefüggést általános alakba írhatjuk:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T},$$

ahol δQ a rendszer által a (reverzibilis vagy irreverzibilis) folyamatban felvett hő, az "=" jel a reverzibilis folyamatra, a ">" jel pedig az irreverzibilis folyamatra érvényes. Ez a *II. főtétel* kvantitatív alakja, amit *Clausius-féle egyenlőtlenség*nek is neveznek.

Úgy látszik tehát, hogy az irreverzibilis (valóságos) folyamat a *hőcserétől független entrópiatermelésre (entrópia-produkcióra)* képes. Ha az ilyen módon "produkált", mindig pozitív entrópiájárulékra a dS_{prod} jelölést alkalmazzuk, akkor a Clausius féle egyenlőtlenség helyett a

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + dS_{prod}$$

összefüggést kapjuk.

Véges változásra a Clausius féle egyenlőtlenség így módosul:

$$\Delta S = S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T}.$$

A valóságban végbemenő folyamatokra illetve azok irányára vonatkozóan ezek az összefüggések már kvantitatív feltételeket szabnak: csak olyan folyamat mehet végbe, amelyre teljesülnek a fenti összefüggések.

A Clausius-féle egyenlőtlenségből közvetlenül eljuthatunk egy igen fontos következtetésre. Ha egy rendszer izolált (de legalábbis hőszigetelt), akkor hőátadás nincs, vagyis $\delta Q = 0$. Ebből következik, hogy

$$dS = dS_{prod} \geq 0.$$

Ugyanez valamilyen A és B állapotok közötti átmenet esetén bekövetkező véges változásra

$$S_B - S_A \geq 0.$$

Ez azt jelenti, hogy izolált rendszerben, amely nincs egyensúlyban, a folyamatok úgy zajlanak, hogy a rendszer *entrópiája nem csökkenhet, irreverzibilis folyamatok esetén pedig csak növekedhet.*

Mivel a valóságos folyamatok mindig irreverzibilisek, azt mondhatjuk, hogy *izolált (hőszigetelt) rendszerben a folyamatok mindig az entrópia növekedése irányában zajlanak.* A második főtételnek ez az alakja tehát egészen konkrét módon határozza meg a folyamatok irányát. A fenti törvényt gyakran *az entrópia-növekedés tételének* nevezik.

Az entrópia-növekedés tételének fontos következménye, hogy *izolált rendszerben egyensúly akkor áll be, ha az entrópia eléri maximális értékét, és nem tud tovább nőni, vagyis értéke a továbbiakban változatlan marad.* Ennek megfelelően, izolált rendszer egyensúlyi jellemzőinek számítására a

$$dS = 0$$

egyenlet használható.

A második főtétel kvantitatív alakjának "működését" leellenőrizhetjük egy egyszerű példa segítségével.

Egymással termikus kontaktusban lévő két test a környezetüktől elszigetelt (zárt) rendszert alkot (ábra). Tegyük fel, hogy $T_1 > T_2$. Melyik testről mehet át magától $\delta Q > 0$ hő a másikra? A tapasztalat szerint a hő magától az 1 testről a 2 testre megy át, de mit mond erről a II. főtétel?

Ha a hő az 1 testről megy a 2 testre, akkor a rendszer entrópiaváltozása

$$dS = dS_1 + dS_2 = -\frac{\delta Q}{T_1} + \frac{\delta Q}{T_2} = \delta Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0,$$

ezért a második főtétel szerint – a tapasztalattal összhangban – ez a folyamat végbemehet.

Tegyük fel most, hogy a hő az alacsonyabb hőmérsékletű testről megy a magasabb hőmérsékletűre. Ekkor a

$$dS = \delta Q \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) < 0$$

eredményt kapjuk, vagyis az entrópiának csökkenni kellene. Ez a II. főtétel szerint zárt rendszerben nem lehetséges, tehát ez a folyamat - a tapasztalattal összhangban - nem mehet végbe.