

### III. STATISZTIKUS TERMODINAMIKA

#### III.1. A termodinamika főtételei

Az **I. főtétel** az energia megmaradását fejezi ki: a rendszer energiája megváltozik, ha hőmennyiséget közlünk a rendszerrel ( $\delta Q$ -t), vagy ha munkát végzünk rajta ( $\delta W$ -t). Az egyszerűség kedvéért tegyük fel, hogy a részecskeszám állandó, s a továbbiakban az egyértelműség kedvéért gondoljunk térfogati munkára. A főtétel matematikai megfogalmazása:

$$dE = \delta Q + \delta W. \quad (\text{III.1})$$

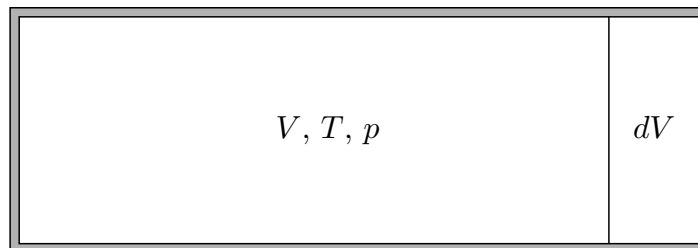
Vessük ezt össze a fundamentális egyenlet (II.26) alakjával!

$$dE = TdS - pdV. \quad (\text{III.2})$$

(III.2) az állapotjelzők közötti összefüggés. Azt fejezi ki, hogy ha két közeli egyensúlyi állapot entrópiájának és térfogatának különbsége  $dS$ , ill.  $dV$ , akkor mennyiben tér el a két állapot energiája. Az egyenletnek csak egyensúlyi mennyiségekre van értelme, hiszen  $T$  és  $p$  csak egyensúlyban értelmezett.

(III.1) és (III.2) tehát egymástól *függetlenül* érvényes két összefüggés. Ugyanazon kezdeti és végállapot esetén baloldaluk nyilván megegyezik, de ez nem jelenti azt, hogy a jobboldalon lévő tagok külön-külön is megegyeznek.

Példaként tekintsünk egy zárt rendszert, melyet két részre osztottunk. Legyen az egyik rész térfogata  $V$ , a másik részé pedig  $dV$ , ami sokkal kisebb, mint  $V$ . Tegyük föl, hogy a  $V$  térfogatú alrendszert valamilyen  $p$  nyomású,  $T$  hőmérsékletű gáz tölti ki, s a másik,  $dV$  térfogatú alrendszerben vákuum van.



Ha az elválasztó falat hirtelen kihúzzuk, akkor ez nyilván munkavégzés nélkül történik, mivel a nyomás következtében fellépő erő a falra merőleges. Ilyenkor tehát  $\delta W = 0$ . A teljes rendszer zárt, ezért hőközlés sem lehet, így  $\delta Q = 0$ . A (III.1)

egyenlet a következő alakú:  $dE = 0 + 0$ . A fundamentális egyenletet a kiindulási és végső egyensúlyi állapotok állapotjelzőire írhatjuk föl:  $dE = TdS - pdV$ . Kis változások esetén  $T$  és  $p$  közel állandónak vehető. A két egyenletből következik, hogy  $TdS = pdV$ , vagyis  $TdS \neq \delta Q = 0$ . Ebben a példában tehát  $TdS$  nem egyenlő a rendszerrel közölt hővel.

Térjünk vissza az általános esethez! Azt a folyamatot, mely olyan lassan megy végbe, hogy a változás közben a rendszert a pillanatnyi paramétereivel jellemzett egyensúlyi állapotában lévőnek tekinthetjük, *kvázisztatikus folyamatnak* nevezzük. Ha a térfogati munkavégzés kvázisztatikusan történik, minden közbenső állapotban van értelme annak, hogy nyomásról beszéljünk. Kis  $dV$  esetén  $p$  közel állandó, és ekkor

$$\delta W = -pdV.$$

Az eddigiek alapján megállapíthatjuk, hogy kvázisztatikus folyamatok esetén a (III.1) és (III.2) egyenlet egyes tagjai külön-külön is meg kell egyezzenek. Ilyenkor tehát:

$$\frac{\delta Q}{T} = dS. \quad (\text{III.3})$$

Ha előző példánkban a falat nem hirtelen húzzuk ki, hanem kvázisztatikusan toljuk el az edény széléig, akkor  $\delta W = -pdV$ . A zártság miatt a hőközlés most is nulla:  $\delta Q = 0$ . (III.1) alapján  $dE = -pdV$ , tehát a gáz belső energiája a térfogatváltozás következtében csökken. Ugyanakkor (III.2)-ből leolvasható, hogy  $dE = TdS - pdV$ , amiből következik, hogy  $TdS = 0 = \delta Q$ , (III.3)-nak megfelelően.

A termodinamikában definiált abszolút hőmérsékletről tudjuk, hogy az kvázisztatikus folyamatokban a hőmennyiség integrál osztója, vagyis  $\delta Q/T$  teljes differenciál. A (III.3)-ban szereplő  $dS$  (II.26) szerint teljes differenciál, tehát bebizonyítottuk, hogy a statisztikus fizikában definiált  $T$  azonos a termodinamikai abszolút hőmérséklettel. Másrészt  $\delta Q/T$  a termodinamikai entrópia megváltozása, így azt is beláttuk, hogy a két entrópiameghatározás ekvivalens (lásd még a II. főtétele). A (III.2) egyenletből ezek után az következik, hogy  $p$  is a termodinamikában használatos nyomás. Hasonló módon az összes statisztikus fizikában bevezetett mennyiségről megmutatható, hogy ekvivalens a termodinamikaival.

A **II. főtétele** kimondja, hogy zárt rendszerekben spontán állapotváltozás során az entrópia nem csökkenhet:

$$\Delta S \geq 0.$$

Ez az állítás következik az

$$S = k_B \ln \Omega(E, V, N)$$

definícióból. Spontán változásokban ugyanis az állapotok száma mindig nő. Ezt példával illusztráljuk. Tekintsünk egy zárt,  $V$  térfogatú rendszert, melyet két részre osztunk, s egyik felét  $N$  atomos ideális gázzal töltjük ki, a másik felében vákuum van.



Az elválasztó fal kivétele után spontán változás megy végbe, a gáz kitágul. A lehetséges állapotok között nyilván megvannak ugyanazok is, melyek a kiindulási helyzetben, de ezen kívül még nagyon sok új állapot van, az entrópia tehát növekszik.

A második állapotban is van valószínűsége annak, hogy az összes atom az eredeti  $V/2$  térfogatban legyen. A részecskék függetlenek, ezért ez a valószínűség:

$$P_{V/2} = \left(\frac{1}{2}\right)^N.$$

A  $V/4$  térfogat kitöltésének valószínűsége hasonlóan:

$$P_{V/4} = \left(\frac{1}{4}\right)^N.$$

Természetesen mindkét szám nagyon kicsi, mert  $N$  nagyságrendje  $10^{23}$ .

A példa egyben rámutat a II. főtétele statisztikus jelentésére is. Ha a rendszert  $E$ ,  $V$  és  $N$  mellett még egy extenzív paraméterrel,  $x$ -szel is jellemezzük, akkor az  $(E, V, N, x)$ -hez tartozó állapotok számához is rendelhetünk entrópiát:

$$S(E, V, N, x) = k_B \ln \Omega(E, V, N, x).$$

Az egyensúlyi állapotot  $x$  legvalószínűbb értéke,  $\tilde{x}$  jellemzi, s a termodinamikában használatos entrópia éppen  $S(E, V, N, \tilde{x})$ . A II. főtétel ezek szerint azt jelenti, hogy

$$S(E_2, V_2, N_2, \tilde{x}_2) \geq S(E_1, V_1, N_1, \tilde{x}_1).$$

A 1-es és a 2-es index a spontán változás előtti, ill. utáni állapotot jelöli. A fluktuációk miatt azonban, ha nagyon kis valószínűséggel is, de előfordulhat, hogy  $x$  nem a legvalószínűbb értékét veszi föl, és az ehhez az állapothoz tartozó  $S(E_2, V_2, N_2, x)$  nem nagyobb, mint  $S(E_2, V_2, N_2, \tilde{x}_1)$ . Ezért mondjuk azt, hogy a II. főtétel statisztikus jelentésű.

Példánkban  $x$  a gáz által ténylegesen kitöltött térfogat:  $\tilde{x}_1 = V/2, \tilde{x}_2 = V$ . Láttuk, hogy

$$S(E, V, N, V) > S(E, \frac{V}{2}, N, \frac{V}{2}).$$

Kiszámoltuk azt is, hogy a 2-es állapotban  $P_{V/4}$  valószínűsége van annak, hogy a gáz térfogata  $V/4$  legyen. Az ehhez az elrendezéshez tartozó állapotok száma nyilván kisebb, mint  $V/2$  térfogat esetén, ezért

$$S(E, V, N, \frac{V}{4}) < S(E, \frac{V}{2}, N, \frac{V}{2}),$$

tehát nagyon ritkán (durván  $2^{10^{24}}$  eset közül egyszer) azt tapasztalhatjuk, hogy az entrópia csökkent. Ezek az ingadozások gyakorlatilag nem érzékelhetők.

A termodinamikai és statisztikus fizikai entrópia egyenértékűségéhez nem csak azt kell megmutatni, hogy a meghatározás a két főtétellel összhangban van (a II. főtétel esetén ez majdhogynem a definíció következménye), hanem azt is, hogy az entrópia extenzív. Ezt már bebizonyítottuk, de lényeges hangsúlyozni, hogy ez nem triviális lépés, s közben fölhasználtuk a makroszkopikus testek jellegzetes tulajdonságait ( $\Omega$  gyorsan változik,  $\tilde{E} = \bar{E}$ ).

A II. főtétel nem zárt rendszer esetén

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T_0},$$

ahol  $T_0$  a hőtartály hőmérséklete. Az eddigiek alapján ez könnyen belátható. Vizsgáljuk ismét az  $A$ -ból és az  $A'$  hőtartályból álló zárt rendszert. Erre igaz, hogy

$$dS^{(0)} = dS + dS' \geq 0.$$

A hőtartály nagy, benne minden folyamat kvázisztatikusnak tekinthető, ezért

$$dS' = \frac{-\delta Q}{T_0},$$

vagyis

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T_0}.$$

Megmutattuk, hogyan vezethető le a termodinamika statisztikus fizikai alapon. Ehhez tulajdonképpen csak néhány kézenfekvő posztulátumot és tulajdonságot használtunk föl. Az egész mögött az az alapvető tény áll, hogy a makroszkopikus rendszerek felbonthatók nagyszámú független részrendszerre. Az energiamegmaradás miatt az összenergia állandó, és ráadásul additív mozgásállandó:

$$E = E_1 + E_2 + \dots$$

Így nagyszámú független valószínűségi változónk van, s ezek eloszlása a valószínűségelmélet szerint éles maximummal rendelkező függvény.

A **III. főtétel** azt mondja ki, hogy minden rendszer entrópiája nullához tart, ha a hőmérséklet tart az abszolút zérus fokhoz. Ez pontosabban azt jelenti, hogy az entrópia már akkor is jóval kisebb, mint szobahőmérsékleten, ha a hőmérséklet még nem érte el egzaktul a nulla Kelvin-fokot.

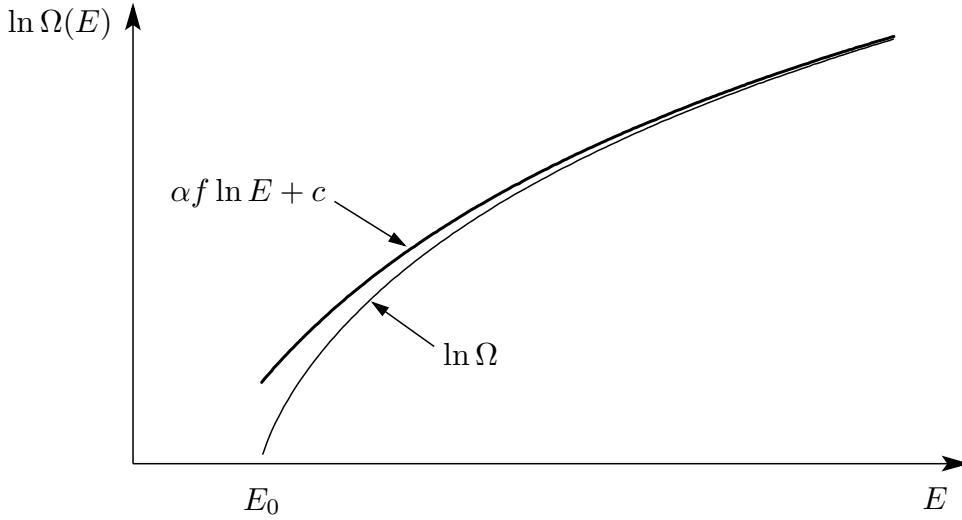
Láttuk, hogy makroszkopikus testekre (II. tulajdonság)

$$\omega \propto E^{\alpha f}, \text{ ha } E \gg E_0.$$

Ennek alapján

$$\beta = \left. \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right|_{E=\bar{E}} = \frac{\alpha f}{\bar{E}},$$

tehát leolvasható az a tendencia, hogy ha  $\bar{E}$  csökken, akkor  $T$  egyre kisebb. (A kiindulás természetesen nem érvényes nagyon kis  $E - E_0$ -ra.) Másrészt viszont az alapállapot nyilván nagyon kevésbé degenerált. Még ha feltesszük, hogy  $\Omega(E_0) \approx f$ ,  $S$ -re akkor is csak  $k_B \ln f$  nagyságrendű tagot kapunk, amit eddig mindenhol elhanyagoltunk. Ezért azt várjuk, hogy  $E \approx E_0$  esetén, tehát  $T \approx 0$ -ra  $S$  közelítőleg nulla lesz. Arról azonban, hogy a 0-hoz tartás hogyan történik, általánosan nem tudunk semmit mondani. Vázlatosan így ábrázolhatjuk  $\ln \Omega$   $E$ -től való függését:



$(\partial E / \partial T)_V > 0$ , ebből belátható, hogy a görbület negatív.

Az entrópia nullához tartása nemcsak egzaktul nulla Kelvin-fokon, hanem már a mérhető tartományban is megmutatkozik. Ez azt jelenti, hogy nemcsak az alapállapot kevésbé degenerált, hanem az első energiaszintek is eléggé ritkán helyezkednek el, s így az állapotsűrűség alacsony hőmérsékleten kicsi lesz. Ez a tulajdonság természetesen nem bizonyítható a rendszer szerkezetének ismerete nélkül, de minden konkrét esetben fennáll. Lényegében annak a következménye, hogy a kvantummechanika lecsökkenti az állapotok számát azáltal, hogy az azonos részecskék nem megkülönböztethetőek.

A III. főtétele érvényességének megállapításához a rendszer konkrét tulajdonságait is figyelembe kell venni. Alacsony hőmérsékleten a legjelentősebb entrópiajárulékot általában a magspinek adják. Tegyük föl, hogy a magspinek nagysága  $\hbar/2!$  1 K körül ezek jó közelítéssel függetlennek tekinthetők, s a beállításukból adódó állapotok száma  $2^N$ , tehát  $S_{\text{spin}} = N k_B \ln 2$ , vagyis  $N$ -nel arányos. A hőmérsékletet csökkentve azonban a köztük lévő dipól-kölcsönhatás egyre erősebben jut érvényre, ami végül a magspinek rendeződéséhez vezet. Az ennek megfelelő hőmérséklet nagyságrendjét

az alapján becsülhetjük meg, hogy ekkor a kölcsönhatási energia összemérhető a termikus energiával. A  $\mu$  nyomatékú dipól mágneses tere  $H \approx \mu/r^3$ , a kölcsönhatási energia pedig  $\mu H$ . A

$$\mu H \approx \frac{\mu^2}{r^3} \approx k_B T$$

egyenletből a magra vonatkozó  $\mu = \mu_N = 5 \cdot 10^{-27}$  joule/tesla,  $r = 10^{-8}$  cm adatokkal  $T \approx 10^{-6}$  K adódik ( $\mu_N$  az ún. magmagneton). Tehát  $10^{-6}$  K körül várhatjuk a magspinek viszonylag nagy entrópiajárulékának eltűnését. Ha az elektronspinek kölcsönhatását dipól-kölcsönhatásként vesszük figyelembe, a fenti becslés megismételhető. Elektronok esetén  $\mu = \mu_B$ , ahol  $\mu_B$  a Bohr-magneton.  $\mu_B/\mu_N$  közelítőleg  $10^{-3}$ , ezért a rendeződési hőmérsékletre néhány K-t kapunk. Az elektronok közötti kölcsönhatásban nem a dipól, hanem a kicserélődési kölcsönhatás játsza a vezető szerepet. (A kicserélődési kölcsönhatás a Pauli-elv következménye!) Az elektronok rendeződési hőmérsékletét természetesen ennek figyelembevételével kell számolni, s így még néhány nagyságrenddel nagyobb értéket kapunk. (A ferromágnes anyagoknál ez a hőmérséklet a Curie-hőmérséklet, ami néhány ezer K is lehet.) A magok hullámfüggvényei alig fedik át egymást, ezért ott nem jelentős a kicserélődési kölcsönhatás. Az elektronspinekhez hasonló rendeződés más szabadsági fokokban is bekövetkezik, ezért néhány Kelvin-fokon az entrópia lényegében csak a magspinek járulékának tulajdonítható. Ez azt jelenti, hogy ilyen hőmérsékleten az entrópia függetlenné válik a makroszkopikus adatoktól:  $p$ -től,  $V$ -től, a kristályszerkezettől stb., csak a magspinek nagyságától függ. Különböző deriváltjai ezért már ilyenkor is nullák. Ha nincsenek magspinek, az entrópia nullához tartása már néhány Kelvin-fokon is megmutatkozik.

A III. főtétele tehát nem lehet általánosan bizonyítani, de ha a rendszer konkrét tulajdonságait is figyelembe vesszük, akkor minden esetben igazolható. A tapasztalat szerint alacsony hőmérsékleten a testek leírhatók képzeletbeli, független részecskék, ún. elemi gerjesztések segítségével. Tulajdonképpen az elemi gerjesztés képességére tekinthető a III. főtétele bizonyításának (ld. később).

### III.2. Általános egyensúlyi feltételek

Ebben a részben azt vizsgáljuk meg, hogy a termodinamikai potenciálokkal hogyan fejezhetők ki az egyensúlyi feltételei, ill. milyen valószínűséggel lesz a makroszkopikus rendszer nemegyensúlyi állapotban. Azokban az esetekben, amikor az egyensúlytól való eltérés makroszkopikus paraméter megváltozásának felel meg, és a megváltozott állapotban is beszélhetünk termodinamikai mennyiségekről, kvázitermodinamikai fluktuációkról beszélünk. A továbbiakban ilyen fluktuációkkal foglalkozunk. Az egyensúlytól való eltérés valószínűségét tetszőleges extenzív paraméter ( $x$ ), ill. megfelelő intenzív paraméterek függvényében kívánjuk meghatározni. Sorra vesszük az egyes sokaságokat.

**Mikrokanonikus sokaság** (zárt rendszer). Legyen  $x$  valamilyen extenzív paraméter, például valamelyik alrendszer jellemzője. Annak a valószínűségét, hogy  $x$  meghatározott értéket vegyen föl, az a priori egyenlő valószínűségek elvének megfele-

lően (II.15) adja meg:

$$P(x) = \frac{\Omega(E, N, V, \dots, x)}{\sum_x \Omega(E, N, V, \dots, x)}.$$

Az

$$S(x) = k_B \ln \Omega(E, N, V, \dots, x) \quad (\text{III.4})$$

entrópiával:

$$P(x) \propto \exp\left(\frac{S(x)}{k_B}\right).$$

A legvalószínűbb értékre  $P(\tilde{x}) = P_{\max}$ , ebből következik, hogy  $S(\tilde{x}) = S_{\max}$ . Ezért

$$\frac{P(x)}{P_{\max}} = \exp\left(\frac{S(x) - S_{\max}}{k_B}\right),$$

$$P(x) = P(\tilde{x}) \exp\left(\frac{S(x) - S(\tilde{x})}{k_B}\right) \approx P(\tilde{x}) \exp\left(\frac{-\lambda(x - \tilde{x})^2}{2}\right), \quad (\text{III.5})$$

ahol  $\lambda$  nagyságrendje  $1/f$  (l. pl. (II.36'')).

Egyensúlyban  $x$  legvalószínűbb értékét veszi fel, s ekkor az entrópia maximális lesz. (III.5) az egyensúlytól való eltérést adja meg, vagyis annak a valószínűségét, hogy  $x$  tetszőleges értéket vegyen föl.  $P(x)$  erősen csökken, ha  $x \neq \tilde{x}$ , mert  $S$  gyorsan változó függvénye  $x$ -nek, hiszen makroszkopikus rendszerről van szó.

**Kanonikus sokaság** (hőtartállyal érintkező test). Legyen  $x$  az  $A$  rendszer tetszőleges extenzív paramétere. Láttuk, hogy annak a valószínűsége, hogy az  $A$  rendszer az  $i$ -edik állapotban legyen:

$$\rho(i) = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}.$$

Ennek segítségével megmondhatjuk annak a valószínűségét is, hogy az adott extenzív mennyiség értéke  $x$  és  $x + \delta x$  közé essék:

$$P(x) = \frac{1}{Z} \sum_i' e^{-\beta E_i},$$

ahol az összegzés azokra az állapotokra vonatkozik, amelyekre  $x \leq x_i \leq x + \delta x$ . Jelölje  $\Omega(E, x)$  az  $A$  rendszer azon állapotainak számát, amelyekre az energia  $E$  és  $E + \delta E$ , az  $x$  értéke pedig  $x$  és  $x + \delta x$  közé esik. Az  $E$  szerinti összegzésre áttérve:

$$P(x) = \frac{1}{Z} \sum_E \Omega(E, x) e^{-\beta E}.$$

Tudjuk azonban, hogy makroszkopikus testekre  $\Omega(E, x)$   $E$ -nek nagyon gyorsan növekvő függvénye (II. tulajdonság), másrészt pedig  $\exp(-\beta E)$  gyorsan csökkenő függvény. Az összegzendő kifejezésnek ezért az  $E = \bar{E}$  helyen éles maximuma van, így nem követünk el nagy hibát, ha csak a legvalószínűbb értékhez tartozó tagot tartjuk meg. Az I. tulajdonság miatt  $\bar{E} = \tilde{E}$ , ezért

$$P(x) \approx \frac{1}{Z} \Omega(\bar{E}, x) e^{-\beta \bar{E}} = \frac{1}{Z} e^{S(x)/k_B - \beta \bar{E}} = \frac{1}{Z} e^{-\beta F(x)},$$

ahol

$$F(x) = E - TS(x),$$

az  $x$  értékhez tartozó szabadenergia. Az egyensúly, vagyis a legvalószínűbb állapot feltétele tehát  $F(x)$  *minimuma*. A legvalószínűbb állapottól való relatív eltérés valószínűsége:

$$\frac{P(x)}{P_{\max}} = e^{-\beta(F(x) - F(\tilde{x}))}. \quad (\text{III.6})$$

Másodikként vizsgáljuk azt az esetet, amikor  $A$  energiája eltér a hőtartállyal való termodinamikai egyensúlynak megfelelő értéktől, de  $A$  közelítőleg zárt rendszernek tekinthető, melyben már kialakult az egyensúly. Ez megvalósítható például rossz hővezetőből készült elválasztó fallal. (II.37') szerint ezért beszélhetünk  $A$  hőmérsékletéről. A továbbiakban ezt jelöljük  $T$ -vel, a hőtartályét pedig  $T_0$ -lal. Azt kívánjuk meghatározni, hogy milyen  $P(T)$  valószínűséggel lesz az  $A$  rendszer  $T$  hőmérsékletű. Tudjuk, hogy az  $i$ -edik állapot valószínűsége:

$$\rho(i) = \frac{1}{Z} e^{-\beta_0 E_i}.$$

Legyen  $\Omega(E(T))$  az  $E(T)$  energiához, ill. a megfelelő bizonytalansághoz tartozó állapotok száma.  $P(T)$  nyilván  $\Omega(E(T))$  és  $\rho(i)$  szorzata:

$$P(T) = \frac{1}{Z} \Omega(E(T)) e^{-\beta_0 E(T)} = \frac{1}{Z} e^{S(E(T))/k_B - \beta_0 E(T)} = \frac{1}{Z} e^{-\beta_0 F_0(T)},$$

ahol

$$F_0(T) = E(T) - T_0 S(E(T)),$$

az ún. általánosított szabadenergia. A fenti összefüggésből leolvasható, hogy  $P(T)$  akkor maximális, ha  $F_0(T)$  minimális. Ez akkor teljesül, ha

$$0 = \left( \frac{\partial F_0}{\partial T} \right)_{V,N} = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} - T_0 \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} = \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) C_v,$$

amiből látszik, hogy  $\tilde{T} = T_0$ , amint az várható is. A relatív valószínűség:

$$\frac{P(T)}{P_{\max}} = e^{-\beta_0(F_0(T) - F_0(\tilde{T}))}.$$



(Az előbbiekből következik, hogy  $F_0(\tilde{T}) = F_0(T_0) = F(T_0)$ .)

Abban az esetben, ha  $A$  hőmérséklete  $T \neq T_0$  és még az  $x$  extenzív paraméter értéke is előírt, a gondolatmenet a következő: legyen  $\Omega(E(T), x)$  az  $(E(T), E(T) + \delta E(T))$ , ill. az  $(x, x + \delta x)$  intervallumba eső állapotok száma.  $E$ -re nem összegezhethetünk, hiszen adott  $T$  esetén  $E$  is egyértelműen meghatározott. Az előbbi esethez hasonlóan, annak  $P(T, x)$  valószínűsége, hogy az  $A$  rendszer  $T$  hőmérsékletű, és az  $x$  érték jellemzi:

$$P(T, x) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \Omega(E(T), x) e^{-\beta_0 E(T)} = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta_0 F_0(T, x)},$$

$$F_0(T, x) = E(T) - T_0 S(E(T), x).$$

Az egyensúly feltétele tehát rögzített  $T$  hőmérséklet esetén  $F_0(T, x)$   $x$  szerinti minimuma. Az ettől való eltérés relatív valószínűsége:

$$\frac{P(T, x)}{P_{\max}} = e^{-\beta_0 (F_0(T, x) - F_0(T, \tilde{x}))}. \quad (\text{III.7})$$

**Nagykanonikus sokaság** (hő- és részecsketartállyal érintkező test). Az  $i$ -edik állapot valószínűsége:

$$\rho(i) = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta E_i + \mu \beta N_i}.$$

Legyen  $\Omega(E, N, x)$  a megfelelő  $E$ ,  $N$  és  $x$  intervallumhoz tartozó állapotok száma. A  $P(x)$  valószínűség:

$$P(x) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{E, N} \Omega(E, N, x) e^{-\beta E + \mu \beta N}.$$

Az  $\Omega$  állapotszám  $E$ -nek és  $N$ -nek is gyorsan változó függvénye, mert makroszkopikus rendszerről van szó. Az exponenciális faktor erősen csökkenő mennyiség, ezért

$$P(x) \approx \frac{1}{\mathcal{Z}} \Omega(\tilde{E}, \tilde{N}, x) e^{-\beta \tilde{E} + \mu \beta \tilde{N}} = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{S(\tilde{E}, \tilde{N}, x) / k_B - \beta \tilde{E} + \mu \beta \tilde{N}} = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta \Phi(x)},$$

$$\Phi(x) = E - \mu N - TS(x)$$

az  $x$  értékhez tartozó nagykanonikus potenciál. Az egyensúly feltétele  $\Phi(x)$  minimuma. A relatív valószínűség:

$$\frac{P(x)}{P_{\max}} = e^{-\beta (\Phi(x) - \Phi(\tilde{x}))}. \quad (\text{III.8})$$

A másik fontos eset az, amikor valamilyen oknál fogva az  $A$ -beli  $T$  és  $\mu$  ((II.54) és (II.55)) nem azonos a környezet  $T_0$  és  $\mu_0$  paraméterével.  $T$  és  $\mu$  már egyértelműen meghatározzák a zártnak tekinthető  $A$  rendszer energiáját és részecskeszámát, és

$$P(T, \mu) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \Omega(E(T, \mu), N(T, \mu)) e^{-\beta_0 E(T, \mu) + \mu_0 \beta_0 N(T, \mu)} = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta_0 \Phi_0(T, \mu)},$$

$$\Phi_0 = E(T, \mu) - \mu_0 N(T, \mu) - T_0 S(E(T, \mu), N(T, \mu)).$$

Az egyensúly feltétele természetesen most is az intenzív mennyiségek egyenlősége:  $T = T_0, \mu = \mu_0$ .

Ha  $T \neq T_0, \mu \neq \mu_0$ , és az  $x$  érték valószínűségét keressük, hasonló a helyzet:

$$P(T, \mu, x) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \Omega(E, N, x) e^{-\beta_0 E + \mu_0 \beta_0 N} = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta_0 \Phi_0(x)}$$

(az egyszerűbb jelölés kedvéért nem írtuk ki a  $T$  és  $\mu$  mennyiségektől való függést). Az általánosított  $\Phi_0$  potenciál:

$$\Phi_0 = E - \mu_0 N - T_0 S(E, N, x).$$

Rögzített  $T$  és  $\mu$  esetén az egyensúly feltétele  $\Phi_0$   $x$ -beli minimuma. A relatív valószínűség:

$$\frac{P(T, \mu, x)}{P_{\max}} = e^{-\beta_0(\Phi_0(x) - \Phi_0(\bar{x}))}. \quad (\text{III.9})$$

**T-p sokaság** (hő- és nyomástartállyal érintkező test). A nagykanonikus sokaságtól való formai eltérés csak annyi, hogy  $\mu$  helyett  $-p$ , és  $N$  helyett  $V$  írandó. Ennek megfelelően

$$P(x) = \frac{1}{Y} e^{-\beta G(x)}, \quad G(x) = E + pV - TS(x).$$

Az egyensúly feltétele  $G(x)$  minimuma. A relatív valószínűség:

$$\frac{P(x)}{P_{\max}} = e^{-\beta(G(x) - G(\bar{x}))}. \quad (\text{III.10})$$

Ha  $T$  és  $p$  ((II.70) és (II.71)) eltér a hőtartály  $T_0, p_0$  értékeitől, akkor

$$P(x) = \frac{1}{Y} e^{-\beta_0 G_0(T, p)}, \quad G_0(T, p) = E(T, p) + p_0 V(T, p) - T_0 S(E(T, p), V(T, p)).$$

Ha  $T \neq T_0, p \neq p_0$ , és az  $x$  mennyiség valószínűség-eloszlását kívánjuk meghatározni, a következő összefüggést kapjuk:

$$P(T, p, x) = \frac{1}{Y} e^{-\beta_0 G_0(x)}, \quad G_0 = E + p_0 V - T_0 S(x).$$

A relatív valószínűség

$$\frac{P(T, p, x)}{P_{\max}} = e^{-\beta_0(G_0(x) - G_0(\bar{x}))}. \quad (\text{III.11})$$

Az egyensúly feltétele  $G_0(x)$  minimuma. Ha  $T$  és  $p$  adott, akkor  $x$ -ben kell megkeresni

a szélsőértéket, ha  $x = \tilde{x}$ , akkor a  $T = T_0$  és  $p = p_0$  eset jelenti az egyensúly feltételét, a legvalószínűbb eloszlást.

Az egyensúly feltételére mindegyik esetben visszakaptuk a termodinamikából ismert összefüggéseket. Kiderült, hogy a statisztikus fizika ennél több információt tartalmaz, mert a  $P(x)$  eloszlások ismeretében a fluktuációk is tanulmányozhatók.

### III.3 A termodinamikai reprezentációk

Attól függően, hogy a rendszert milyen változók függvényében kívánjuk leírni, különböző termodinamikai reprezentációkat kapunk. Ez tulajdonképpen nem más, mint a megfelelő potenciál, ill. sokaság megválasztása.

*Energia reprezentációban* az energiát az összes többi extenzív mennyiség függvényének tekintjük. Ha a különböző részecskék számán kívül más  $x_i$  additív paramétert is megengedünk, akkor a (II.26) fundamentális egyenlet általánosítása:

$$dE = TdS - pdV + \sum_i X_i dx_i + \sum_j \mu_j dN_j. \quad (\text{III.12})$$

Ebből leolvashatók az intenzív mennyiségek:

$$\begin{aligned} T &= \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right), & -p &= \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right), \\ \mu_j &= \left( \frac{\partial E}{\partial N_j} \right), & X_i &= \left( \frac{\partial E}{\partial x_i} \right). \end{aligned} \quad (\text{III.13})$$

(A továbbiakban potenciálok deriválásakor nem írjuk ki az állandóan tartott mennyiségeket, mert azok úgyszólván a természetes változók.)  $X_i$  ún. általánosított erő. Tipikus példa:  $x_i = M_i$  a mágnesezettség  $i$  komponense,  $X_i = H_i$  a megfelelő mágneses tér. (III.12)-ben ekkor  $\sum_1^3 X_i dx_i = \mathbf{H}d\mathbf{M}$  szerepel. A (III.13) összefüggéseket szokás *állapotegyenleteknek* is nevezni.  $E$  második deriváltjai a Young-tétel szerint függetlenek a deriválás sorrendjétől, így az ún. *Maxwell-relációkhoz* jutunk.  $S$  és  $V$  szerint deriválva például a

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,N} = - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V,N} \quad (\text{III.14})$$

összefüggést kapjuk. Egyensúlyban az energia minimális, ha  $S$  állandó.

Az *entrópia reprezentációban* az entrópiát fejezzük ki a többi extenzív mennyiséggel. A (III.12) fundamentális egyenlet átrendezésével:

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{1}{T} \sum_i X_i dx_i - \frac{1}{T} \sum_j \mu_j dN_j. \quad (\text{III.15})$$

Az intenzív mennyiségek:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right), & \frac{p}{T} &= \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right), \\ -\frac{\mu_j}{T} &= \left( \frac{\partial S}{\partial N_j} \right), & -\frac{X_i}{T} &= \left( \frac{\partial S}{\partial x_i} \right). \end{aligned} \quad (\text{III.16})$$

Maxwell-reláció pl.:

$$\left( \frac{\partial 1/T}{\partial V} \right)_{E,N} = \left( \frac{\partial p/T}{\partial E} \right)_{V,N}. \quad (\text{III.17})$$

Egyensúlyban  $S$  maximális. Tekintsünk egy két alrendszerre osztott zárt rendszert, melyben az alrendszerek energia-, térfogat- és részecskecsereére képesek. Keressük az egyensúly feltételét! A teljes entrópia

$$S(E, V, N) = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2).$$

$E_1$ ,  $V_1$  és  $N_1$  függvényében keressük az entrópia maximumát. A zártság miatt  $E_2 = E - E_1$ ,  $V_2 = V - V_1$  és  $N_2 = N - N_1$ . Az entrópia megváltozása

$$\begin{aligned} dS &= \left( \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right) dE_1 - \left( \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right) dE_1 + \left( \frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right) dV_1 - \left( \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right) dV_1 \\ &\quad + \left( \frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right) dN_1 - \left( \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right) dN_1 = 0. \end{aligned}$$

$dE_1$ ,  $dV_1$  és  $dN_1$  függetlenül változtathatók, ezért (III.16)-ot fölhasználva, az egyensúlyi értékekre:

$$T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2, \quad \mu_1 = \mu_2.$$

Ez a levezetés lényegében ugyanaz, mint amit a mikrokanonikus sokaságnál láttunk. (Bebizonyítható, hogy  $S$ -nek nemcsak szélsőértéke van, hanem ténylegesen maximuma.)

*Szabadenergia reprezentáció:* A rendszert  $F$  segítségével írjuk le:

$$F(T, V, N_j, x_i) = E - TS. \quad (\text{III.18})$$

A fundamentális egyenlet (a továbbiakban az  $x_i$ -ket nem írjuk ki):

$$dF = -SdT - pdV + \sum_j \mu_j dN_j. \quad (\text{III.19})$$

Az ebből megkapható összefüggések:

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right), \quad p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right), \quad \mu_j = \left( \frac{\partial F}{\partial N_j} \right). \quad (\text{III.20})$$

$T$  és  $V$  szerint deriválva a következő Maxwell-relációt kapjuk:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N}. \quad (\text{III.21})$$

Az entrópia a III. főtételeknek megfelelően alacsony hőmérsékleten független lesz  $V$ -től, így (III.21) szerint

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0.$$

Az egyensúly feltétele  $F$  minimuma. Példaként határozzuk meg két közös hőmérsékletű, de különböző térfogatú rendszer egyensúlyát, ha a teljes térfogat ( $V$ ) állandó, és részecskecsere nincs. Keressük  $F$  minimumát az egyik rendszer  $V_1$  térfogata függvényében ( $V_2 = V - V_1$ ). Az additivitás miatt:

$$F(T, V) = F_1(T, V_1) + F_2(T, V_2), \quad dF = \left( \frac{\partial F_1}{\partial V_1} \right) dV_1 - \left( \frac{\partial F_2}{\partial V_2} \right) dV_1 = 0.$$

(III.20) szerint:  $p_1 = p_2$ .

$\Phi$ -reprezentáció: A  $\Phi$  nagykanonikus potenciállal írjuk le a rendszert:

$$\Phi(T, V, \mu_j) = E - TS - \sum_j \mu_j N_j. \quad (\text{III.22})$$

A fundamentális egyenlet:

$$d\Phi = -SdT - pdV - \sum_j N_j d\mu_j. \quad (\text{III.23})$$

Ebből a következő összefüggések olvashatók le:

$$S = - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right), \quad p = - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial V} \right), \quad N_j = - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \mu_j} \right). \quad (\text{III.24})$$

A  $T$ -nek és  $V$ -nek megfelelő Maxwell-reláció:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,\mu} = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,\mu}. \quad (\text{III.25})$$

A III. főtétel szerint  $(\partial p / \partial T)_{V,\mu}$  is nullához tart, ha  $T \rightarrow 0$ .

Az egyensúly feltétele  $\Phi$  minimuma. Vizsgáljuk meg két adott hőmérsékletű és kémiai potenciálú, de különböző térfogatú rendszer egyensúlyát. A teljes térfogat ( $V$ ) állandó.  $\Phi$  szélsőértékét most is  $V_1$  függvényében keressük ( $V_2 = V - V_1$ ).  $\Phi$  is extenzív:

$$\Phi(T, V, \mu) = \Phi_1(T, V_1, \mu) + \Phi_2(T, V_2, \mu), \quad d\Phi = \left(\frac{\partial\Phi_1}{\partial V_1}\right) dV_1 - \left(\frac{\partial\Phi_2}{\partial V_2}\right) dV_1 = 0.$$

(III.24) szerint:  $p_1 = p_2$ .

*Gibbs-potenciál reprezentáció:* A rendszert a Gibbs-potenciállal írjuk le:

$$G(T, p, N_j) = E - TS + pV. \quad (\text{III.26})$$

A fundamentális egyenlet:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_j \mu_j dN_j. \quad (\text{III.27})$$

A lényeges összefüggések

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right), \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right), \quad \mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial N_j}\right). \quad (\text{III.28})$$

A  $p$  és  $T$  szerinti Maxwell-reláció:

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}. \quad (\text{III.28}')$$

A III. főtétel alapján  $(\partial S/\partial p)_{T,N} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$ . Ezért az

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} \quad (\text{III.29})$$

hőtágulási együttható is nullához tart alacsony hőmérsékleten.

Az egyensúly feltétele  $G$  minimuma. Példaként határozzuk meg két adott hőmérsékletű és nyomású, de különböző részecskeszámú rendszer egyensúlyát! A teljes részecskeszám ( $N$ ) legyen állandó,  $N = N_1 + N_2$ .  $G$  extenzív, ezért:

$$G(T, p, N) = G_1(T, p, N_1) + G_2(T, p, N_2).$$

$N_1$  függvényében a szélsőérték helyén:

$$dG = \left(\frac{\partial G_1}{\partial N_1}\right) dN_1 - \left(\frac{\partial G_2}{\partial N_2}\right) dN_1 = 0,$$

tehát (III.28) alapján  $\mu_1 = \mu_2$ .

### Az Euler-féle összefüggés

Az energia maga is additív mennyiség és ugyanilyen típusú változók függvénye. Ebből lényeges kapcsolat következik a különböző fizikai mennyiségek között. Ha a rendszer méreteit  $\lambda$ -szorosra növeljük, akkor az energia is  $\lambda$ -szorosa lesz az eredetinek:

$$E(\lambda S, \lambda V, \lambda N_j) = \lambda E(S, V, N_j). \quad (\text{III.30})$$

$\lambda$  szerint deriválva:

$$\left(\frac{\partial E(\lambda)}{\partial(\lambda S)}\right) S + \left(\frac{\partial E(\lambda)}{\partial(\lambda V)}\right) V + \sum_j \left(\frac{\partial E(\lambda)}{\partial(\lambda N_j)}\right) N_j = E(S, V, N_j).$$

A  $\lambda = 1$  helyen véve

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right) S + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right) V + \sum_j \left(\frac{\partial E}{\partial N_j}\right) N_j = E.$$

(III.13)-at felhasználva:

$$E = TS - pV + \sum_j \mu_j N_j. \quad (\text{III.31})$$

Ez az ún. Euler-féle összefüggés. (III.26)-tal összevetve:

$$G = \sum_j \mu_j N_j, \quad (\text{III.32})$$

ami különösen fontos kémiai reakciók vizsgálatakor. Egyetlen komponens esetében leolvasható, hogy a kémiai potenciál szemléletes jelentése az egy részecskére jutó Gibbs-potenciál. (III.22)-ből és (III.31)-ből  $\Phi$  is kifejezhető:

$$\Phi = -pV. \quad (\text{III.33})$$

Képezzük egy komponens esetén az Euler-féle egyenlet megváltozását:

$$dE = TdS + SdT - pdV - Vdp + \mu dN + Nd\mu.$$

A (III.12) fundamentális egyenlettel összehasonlítva

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0. \quad (\text{III.34})$$

Bevezetve az  $s = S/N$ ,  $v = V/N$  fajlagos mennyiségeket a

$$d\mu = -sdT + vdp \quad (\text{III.35})$$

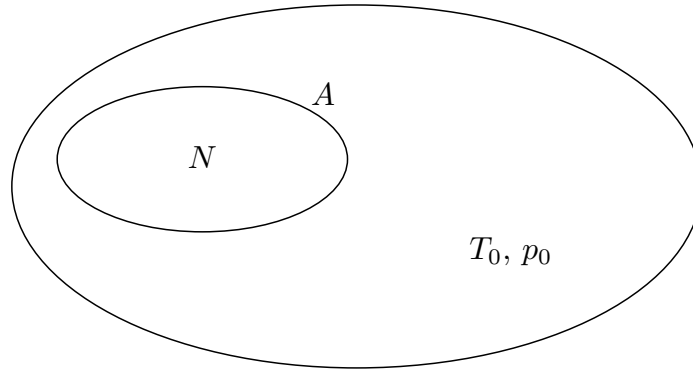
összefüggést, az ún. *Gibbs–Duhem-relációt* kapjuk. Ez azért lényeges, mert a kémiai potenciál változását két mennyiség változásával fejeztük ki. A három eredeti intenzív változóból ugyanis az Euler-féle egyenlet miatt csak kettő független.

### III.4. Stabilitási feltételek

Láttuk, hogy az egyensúly feltétele a megfelelő általánosított termodinamikai potenciálok szélsőértéke. Vizsgálataink végig homogén közegre vonatkoztak. Mielőtt áttérnénk a többfázisú, tehát nem homogén rendszerek ismertetésére, megvizsgáljuk, milyen megszorítást jelent az egyes fizikai mennyiségekre nézve az, hogy a potenciáloknak ténylegesen minimuma (az entrópiának maximuma) van az egyensúlyi állapotban. Ez nyilván a második deriváltakra vonatkozó feltétel lesz.

A továbbiakban csak a Gibbs-potenciállal foglalkozunk. A többi potenciállal kapcsolatos megfontolások a mostanihoz hasonlóak, ezeket azonban nem vesszük végig.

Képzeljünk el egy nagy kiterjedésű homogén rendszert, melynek hőmérséklete és nyomása adott:  $T_0$  és  $p_0$ . Legyen  $A$  ennek kis, makroszkopikus részrendszere, amelyben a részecskeszám állandó.  $A$  számára az őt körülvevő rész játsza a hő- és nyomástartály szerepét, tehát  $A$  energiájának és térfogatának megváltozása nem befolyásolja  $T_0$  és  $p_0$  értékét.



Az egyensúly feltétele  $G_0 = E - T_0S + p_0V$  ismeretében határozható meg (akkor is, ha  $A$  pillanatnyi paraméterei eltérnek  $T_0$ -tól, ill.  $p_0$ -tól).

Először tegyük föl, hogy valamilyen kvázitermodinamikai fluktuáció miatt  $T$  nem egyenlő  $T_0$ -lal, de a térfogat állandó. Keressük meg először a legvalószínűbb eloszláshoz tartozó  $\tilde{T}$  értéket (ami feltehetően éppen  $T_0$  lesz). Ekkor a  $G_0(\tilde{T})$  potenciálnak minimálisnak kell lennie. Ennek szükséges feltétele, hogy a

$$\begin{aligned} \Delta G_0 &\equiv G_0(T) - G_0(\tilde{T}) \\ &= \left( \frac{\partial G_0}{\partial T} \right)_V \Big|_{T=\tilde{T}} (T - \tilde{T}) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 G_0}{\partial T^2} \right)_V \Big|_{T=\tilde{T}} (T - \tilde{T})^2 + \dots \quad (\text{III.36}) \end{aligned}$$



kifejezésben az első derivált nulla legyen. (Most lényeges kiírni, hogy a deriválásakor  $V$  állandó,  $V$  ugyanis nem természetes változója  $G_0$ -nak.) A  $G_0$ -ban szereplő  $E$ ,  $S$  és  $V$  az  $A$  rendszerre vonatkozik.  $T_0$  és  $V$  állandó, ezért  $G_0$  megváltozása

$$dG_0 = dE - T_0 dS.$$

Ebből

$$\left(\frac{\partial G_0}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V - T_0 \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V.$$

Az  $A$  rendszer makroszkopikus, a környezetével való kölcsönhatása kicsi. Ezért feltehető, hogy lassan, belső egyensúlyi állapotok sorozatán keresztül tér vissza a környezetével való egyensúlyhoz.  $A$  tehát pillanatnyilag önmagával egyensúlyban van, s alkalmazható rá a (II.26) fundamentális egyenlet ( $dV = 0$  és  $dN = 0$ ):  $dE = TdS$ . Ezzel

$$\left(\frac{\partial G_0}{\partial T}\right)_V = (T - T_0) \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V. \quad (\text{III.37})$$

A legvalószínűbb állapotban  $(\partial G_0/\partial T)_V|_{T=\tilde{T}} = 0$ , így  $\tilde{T} = T_0$ , amit vártunk is. A legvalószínűbb esetben tehát a rendszer hőmérséklete azonos a környezetével.

Ahhoz, hogy  $G_0(\tilde{T})$  tényleg minimális értéket vegyen föl, az is szükséges, hogy a második derivált ne legyen negatív a  $T = \tilde{T}$  helyen. (III.37)-ből

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 G_0}{\partial T^2}\right)_V &= \frac{T_0}{T^2} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V + \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \left(\frac{\partial^2 E}{\partial T^2}\right)_V, \\ \left(\frac{\partial^2 G_0}{\partial T^2}\right)_V \Big|_{T=\tilde{T}=T_0} &= \frac{1}{T_0} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \Big|_{T=\tilde{T}=T_0}. \end{aligned}$$

Ez akkor és csak akkor nem negatív, ha  $(\partial E/\partial T)_V|_{T=T_0} \geq 0$ . (Egyenlőség esetén a magasabb deriváltakat kell vizsgálni.) Azt a feltételt kaptuk tehát, hogy a  $C_V$  hőkapacitás nem negatív:

$$C_V \geq 0. \quad (\text{III.38})$$

Másodikként vizsgáljuk azt az esetet, amikor  $T = T_0$ , de  $V$  nem állandó, és az  $A$  rendszer nyomása  $p \neq p_0$ . Az  $x$  mennyiség szerepét most a  $V$  térfogat játssza. Legyen  $\tilde{V}$  az az érték, melyre  $G_0(\tilde{V})$  minimális.

$$\begin{aligned} \Delta G_0 &\equiv G_0(V) - G_0(\tilde{V}) \\ &= \left(\frac{\partial G_0}{\partial V}\right)_T \Big|_{V=\tilde{V}} (V - \tilde{V}) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 G_0}{\partial V^2}\right)_T \Big|_{V=\tilde{V}} (V - \tilde{V})^2 + \dots \quad (\text{III.39}) \end{aligned}$$

$G_0$  definíciójából:

$$\left(\frac{\partial G_0}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + p_0.$$

Az előzőhöz hasonló megfontolás alapján a (II.26) fundamentális egyenlet most is alkalmazható:

$$T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p,$$

ezért

$$\left( \frac{\partial G_0}{\partial V} \right)_T = -p + p_0. \quad (\text{III.40})$$

A  $\tilde{V}$ -hoz tartozó  $\tilde{p}$  értékre az első derivált nulla, tehát  $\tilde{p} = p_0$ , amint az várható is volt. A (III.40) egyenletet ismét deriválva:

$$\left( \frac{\partial^2 G_0}{\partial V^2} \right)_T \Big|_{V=\tilde{V}} = - \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \Big|_{V=\tilde{V}}.$$

Egyensúlyi helyzetben ez nem lehet negatív. Bevezetve a

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (\text{III.41})$$

izotermikus kompresszibilitást, a

$$\kappa_T > 0 \quad (\text{III.42})$$

feltételt kapjuk.

A potenciál minimum-szélsőértékét biztosító feltételek azt jelentik, hogy  $G_0(x) - G_0(\tilde{x})$  nem negatív semmilyen  $x$ -re sem (példánkban  $x = T$ , ill.  $V$ ), tehát (III.11) szerint a rendszer nagyon kis valószínűséggel van az  $x \neq \tilde{x}$  állapotban, ill. ha már egyszer ebbe az állapotba jutott (például valamilyen kényszer hatására), akkor nagy valószínűséggel ismét az egyensúlyi helyzetbe kerül vissza (a kényszer megszűnése után). Ez úgy is fogalmazható, hogy a rendszer stabil állapotban van. A (III.5-11) egyenletek tehát stabil rendszerekre vonatkoznak. Ezért szokás a potenciálok minimum vagy maximum szélsőértékét biztosító feltételeket, (tehát (III.38)-at és (III.42)-t is) stabilitási feltételeknek nevezni. A stabilitási feltételek szemléletes jelentésűek, hiszen (III.38) azt jelenti, hogy a hőmérséklet növelésével az energia is nő, (III.42) pedig azt, hogy a nyomás növelése a térfogat csökkenésével jár.

Tulajdonképpen a stabilitási tulajdonságnak a megfogalmazása az ún. Le Chatelier–Braun-elv: Ha a rendszer stabil egyensúlyi állapotban van, akkor paramétereinek minden spontán változása olyan folyamatokat indít el, amelyek a rendszert az egyensúlyi állapot felé hajtják. Példaként képzeljünk el egy rendszert, melynek nyomása spontán fluktuáció miatt éppen nagyobb, mint a környezeté. Ha az egyensúlyi helyzet stabil volt, ekkor a megnövekedett nyomás nyilván a térfogat növekedésével jár, aminek következtében a nyomásnak csökkennie kell, hogy a rendszer az egyensúlyi állapot felé tartson. Az utóbbi állítás azt jelenti, hogy a térfogat növekedése a nyomás

csökkenését okozza, vagyis  $\kappa_T > 0$ . Ez éppen az előbb levezetett (III.42) stabilitási kritérium.

### III.5. Fluktuációk

A kanonikus sokaságbeli energiafluktuáció kiszámításakor láttuk, hogy a fluktuáció pozitív voltából következik, hogy  $C_V \geq 0$  (II.34). Ez az összefüggés is homogén rendszerekre vonatkozott, s ilyen módon azt találjuk, hogy a stabilitási feltételek és a fluktuációkból meghatározható feltételek azonos összefüggésekre vezetnek. Az sem meglepő, hogy a Gibbs-potenciál (ami a  $T - p$  sokaság termodinamikai potenciálja) és a kanonikus sokaság megfelelő stabilitási feltételei megegyeznek, hiszen láttuk, hogy makroszkopikus testek leírásában a sokaságok egyenértékűek.

Érdeemes megjegyezni azt is, hogy a potenciálokkal történő számolásakor a legvalószínűbb értéktől való eltérést vesszük figyelembe, a fluktuációk meghatározásakor pedig az átlagértéktől való eltérést. Ez a két eljárás azonban ekvivalens, hiszen makroszkopikus testekre az átlagos és a legvalószínűbb érték nagyon jó közelítéssel megegyezik.

Számoljunk most ki konkrétan a  $T - p$  sokaság fluktuációit! A hő- és nyomástartással egyensúlyban lévő rendszerekben az energia és a térfogat ingadozhat, tehát ezeknek lehet fluktuációja. Vizsgáljuk először az energiát!

A várható érték (II.69a) szerint

$$\bar{E} = - \left( \frac{\partial \ln Y}{\partial \beta} \right)_{p/T, N}.$$

( $Y$  a  $T - p$  állapotösszeget jelöli.) Az energia négyzetének átlaga

$$\begin{aligned} \overline{E^2} &= \sum_i E_i^2 \frac{e^{-\beta(E_i + pV_i)}}{Y} = \frac{1}{Y} \left( \frac{\partial^2 Y}{\partial \beta^2} \right)_{p/T, N} \\ &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{1}{Y} \frac{\partial Y}{\partial \beta} \right)_{p/T, N} + \frac{1}{Y^2} \left( \frac{\partial Y}{\partial \beta} \right)_{p/T, N}^2, \end{aligned}$$

tehát

$$\overline{(E - \bar{E})^2} = \overline{E^2} - \bar{E}^2 = - \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_{p/T, N} = -k_B \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial (1/T)} \right)_{p/T, N}. \quad (\text{III.43})$$

(III.43)-at még olyan alakra kell hozni, hogy könnyen mérhető mennyiségekkel legyen kapcsolatban. Ehhez át kell írni az állandó  $p/T$  melletti deriváltat más formába. Az egyik lehetséges módszer a következő: Tekintsük  $E$ -t, mint  $1/T$  és  $p$  függvényét. A teljes megváltozás:

$$dE = \left( \frac{\partial E}{\partial (1/T)} \right)_p d \left( \frac{1}{T} \right) + \left( \frac{\partial E}{\partial p} \right)_T dp.$$

Állandó  $p/T$  esetén

$$d\left(\frac{p}{T}\right) = \frac{dp}{T} + pd\left(\frac{1}{T}\right) = 0,$$

ezért

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial 1/T}\right)_p d\left(\frac{1}{T}\right) - pT \left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T d\left(\frac{1}{T}\right).$$

Ebből

$$\left(\frac{\partial E}{\partial 1/T}\right)_{p/T} = \left(\frac{\partial E}{\partial 1/T}\right)_p - pT \left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = -T^2 \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p - pT \left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T.$$

Az itt szereplő deriváltakat a (II.26) fundamentális egyenletből fejezzük ki:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Bevezetve a

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \quad (\text{III.43}')$$

állandó nyomás melletti hőkapacitást, és felhasználva a hőtágulási együttható (III.29) definícióját, a következő összefüggést kapjuk:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = C_p - pV\alpha.$$

Másrészt:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T - p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T.$$

A (III.28') Maxwell-reláció és (III.41) segítségével:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = -TV\alpha + pV\kappa_T. \quad (\text{III.44})$$

Ezért:

$$\overline{(\Delta E)^2} = k_B T^2 C_p - 2k_B T^2 pV\alpha + k_B T p^2 V\kappa_T. \quad (\text{III.45})$$

A fluktuáció pozitív, így (III.45)-ből újabb stabilitási feltétel olvasható le:

$$TC_p \geq 2TpV\alpha - p^2V\kappa_T. \quad (\text{III.46})$$

Ez az összefüggés is levezethető a termodinamikai potenciálokra vonatkozó minimum feltételből.

Hasonló módszerrel lehet kiszámítani "vegyes" fluktuációkat, például  $\Delta E \Delta V$  átlagát.

$$\begin{aligned}\overline{EV} &= \sum_i E_i V_i \frac{e^{-\beta(E_i + pV_i)}}{Y} = \frac{1}{Y} \left( \frac{\partial}{\partial(p\beta)} \left( \frac{\partial Y}{\partial \beta} \right)_{p/T} \right)_{1/T} \\ &= \left( \frac{\partial}{\partial(p\beta)} \left[ \frac{1}{Y} \left( \frac{\partial Y}{\partial \beta} \right)_{p/T} \right] \right)_T + \frac{1}{Y^2} \left( \frac{\partial Y}{\partial \beta} \right)_{p/T} \left( \frac{\partial Y}{\partial(p\beta)} \right)_T.\end{aligned}$$

(II.69a-b) felhasználásával:

$$\overline{E} \overline{V} = \left( \frac{\partial \ln Y}{\partial \beta} \right)_{p/T} \left( \frac{\partial \ln Y}{\partial(p\beta)} \right)_\beta.$$

$\overline{EV}$  első tagjában éppen  $E$  átlaga szerepel, tehát

$$\overline{\Delta E \Delta V} \equiv \overline{(E - \overline{E})(V - \overline{V})} = \overline{EV} - \overline{E} \overline{V} = - \left( \frac{\partial \overline{E}}{\partial(p\beta)} \right)_{1/T} = -k_B T \left( \frac{\partial E}{\partial p} \right)_T.$$

(III.44)-ben ezt a deriváltat már kiszámoltuk:

$$\overline{\Delta E \Delta V} = k_B T^2 V \alpha - k_B T p V \kappa_T. \quad (\text{III.47})$$

Ez a fluktuáció nem feltétlenül pozitív, s így nem jelent semmilyen feltételt a jobboldalon szereplő mennyiségekre nézve.

Vizsgáljuk még meg a térfogat ingadozását!

$$\begin{aligned}\overline{V^2} &= \sum_i V_i^2 \frac{e^{-\beta(E_i + pV_i)}}{Y} = \frac{1}{Y} \left( \frac{\partial^2 Y}{\partial(p\beta)^2} \right)_\beta \\ &= \left( \frac{\partial}{\partial(p\beta)} \left[ \frac{1}{Y} \left( \frac{\partial Y}{\partial(p\beta)} \right)_T \right] \right)_T + \frac{1}{Y^2} \left( \frac{\partial Y}{\partial(p\beta)} \right)_T^2,\end{aligned}$$

(II.69b) megadja  $\overline{V}$ -ot. Ezzel:

$$\overline{(\Delta V)^2} = \overline{V^2} - \overline{V}^2 = - \left( \frac{\partial}{\partial(p\beta)} \overline{V} \right)_T = -k_B T \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = k_B T V \kappa_T. \quad (\text{III.48})$$

Ez a mennyiség definíció szerint pozitív, s így ismét a  $\kappa_T > 0$  feltételhez jutottunk. A térfogat változása miatt az  $n = N/V$  részecskesűrűség is változik, annak ellenére, hogy  $N$  állandó. Makroszkopikus rendszerre  $V - \overline{V}$  kicsi, ezért

$$\overline{(n - \overline{n})^2} = \overline{\left( N \left( \frac{1}{V} - \frac{1}{\overline{V}} \right) \right)^2} \approx N^2 \frac{(\overline{V} - V)^2}{\overline{V}^4} = \frac{N^2}{V^3} k_B T \kappa_T. \quad (\text{III.49})$$

Összehasonlításképpen vizsgáljuk meg a nagykanonikus sokaság részecskeszám-fluktuációját!

$$\begin{aligned}\overline{N^2} &= \sum_i N_i^2 \frac{e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}}{\mathcal{Z}} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \left( \frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial(\beta\mu)^2} \right)_\beta \\ &= \left( \frac{\partial}{\partial(\beta\mu)} \left[ \frac{1}{\mathcal{Z}} \left( \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial(\beta\mu)} \right)_T \right] \right)_T + \frac{1}{\mathcal{Z}^2} \left( \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial(\beta\mu)} \right)_T^2.\end{aligned}$$

(II.52) felhasználásával:

$$\overline{(\Delta N)^2} = \overline{N^2} - \overline{N}^2 = \left( \frac{\partial \overline{N}}{\partial(\beta\mu)} \right)_T = k_B T \left( \frac{\partial \overline{N}}{\partial \mu} \right)_{T,V}. \quad (\text{III.50})$$

A derivált a következőképpen alakítható át:

$$\left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} = - \left( \frac{\partial N}{\partial V} \right)_{T,p} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} \left( \frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_{T,V} = - \frac{N^2}{V^2} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{N,T} = \frac{N^2}{V} \kappa_T.$$

Fölhasználtuk, hogy a Gibbs-potenciál  $p$  és  $N$  szerinti deriválásával a

$$\left( \frac{\partial V}{\partial N} \right)_{T,p} = \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{T,N}$$

Maxwell-relációt kapjuk. (III.32)-t és (III.28)-at alkalmazva:

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{T,N} = \frac{1}{N} \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,N} = \frac{V}{N}.$$

(III.33) és (III.24) alapján pedig:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_{T,V} = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{N}{V}.$$

Azt kaptuk tehát, hogy

$$\overline{(\Delta N)^2} = \frac{N^2}{V} k_B T \kappa_T, \quad (\text{III.50}')$$

ami éppen (III.49)-nek felel meg. Ismét bizonyítékot találtunk arra, hogy a különböző sokaságok ugyanarra az eredményre vezetnek.

Abban az esetben, ha nem teljesülnek a stabilitási feltételek, az következik, hogy kiindulási feltevésünk nem helyes, tehát a rendszer nem homogén. Ez általában akkor fordul elő, ha a rendszer fázisátalakuláson megy keresztül.

### III.6. A fázisátalakulások termodinamikai leírása

Először belátjuk, hogy stabil egyensúly esetén a Gibbs-potenciál konkáv függvénye  $T$ -nek és  $p$ -nek, a szabadenergia pedig konvex függvénye  $V$ -nek, de konkáv  $T$ -ben (állandó részecskeszám mellett).

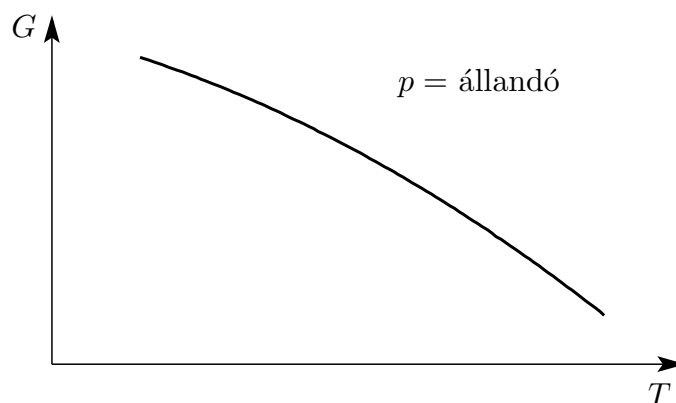
A (III.20) és (III.28) összefüggéseket használva:

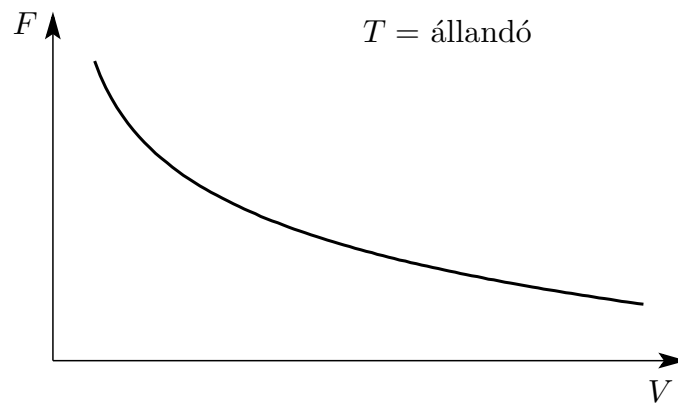
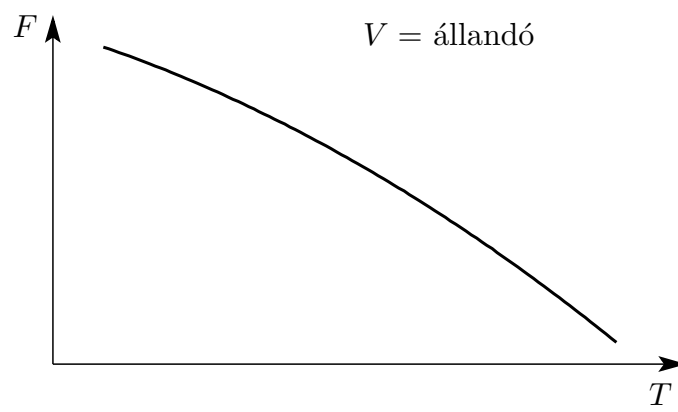
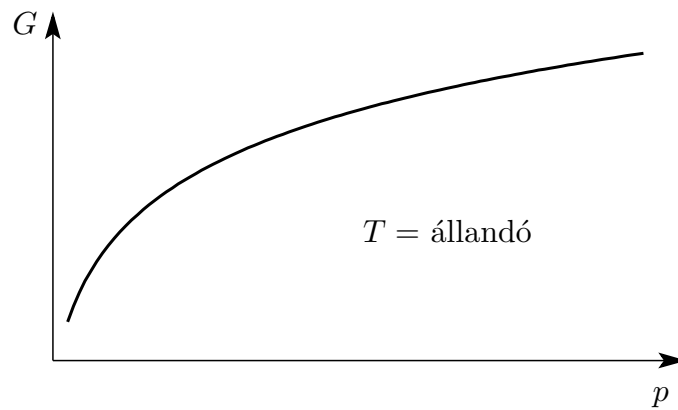
$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p &= -S < 0, & \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p &= -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{T}C_P; \\
 \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V &= -S < 0, & \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V &= -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -\frac{1}{T}C_V; \\
 \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T &= V > 0, & \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T &= \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -V\kappa_T; \\
 \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T &= -p < 0, & \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T &= -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{V\kappa_T}.
 \end{aligned} \tag{III.51}$$

Könnyen belátható, hogy

$$C_P = C_V + \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T}. \tag{III.52}$$

Ennek alapján, valamint a  $C_V > 0$  és  $\kappa_T > 0$  stabilitási feltételekből következik, hogy a második deriváltak közül az első három negatív, a negyedik pedig pozitív, ami éppen a bizonyítandó állítás. A két termodinamikai potenciál tehát így ábrázolható:





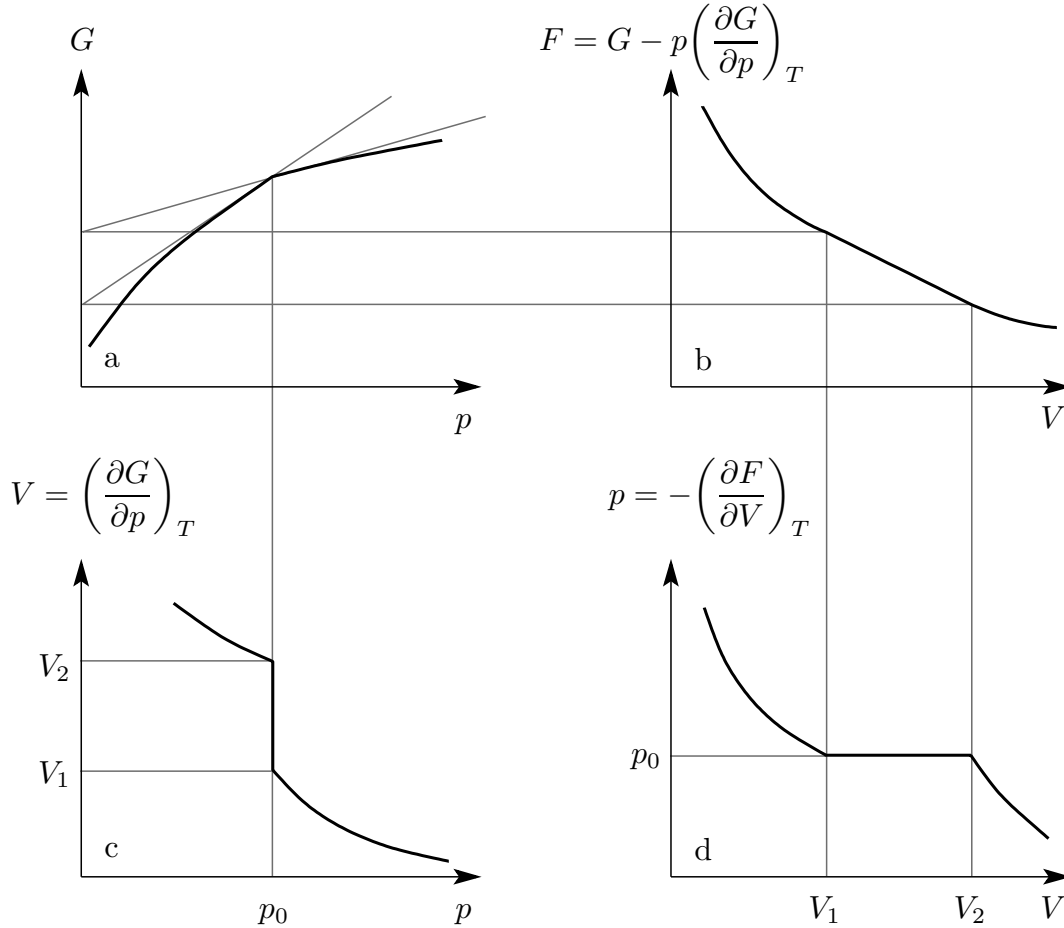
$G$ -ről és  $F$ -ről csak annyit tudhatunk, hogy folytonos függvények, de deriváltjaik rendelkezhetnek bizonyos szingularitásokkal.

Vizsgáljuk először azt az esetet, amikor az első deriváltnak ugrása van. Tegyük föl, hogy a hőmérséklet állandó, és a  $p = p_0$  pontban  $G$  deriváltjának szakadása van. Ez éppen azt jelenti, hogy a térfogat valamilyen  $V_1$  értékről  $V_2$ -re ugrik. Az



$$F = G - pV = G - p \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$$

összefüggés alapján (l. (III.18) és (III.26)),  $G$  ismeretében  $F$  már megszerkeszthető. A szerkesztést a következő ábra mutatja:



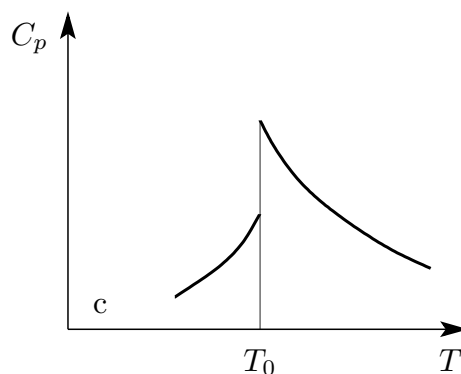
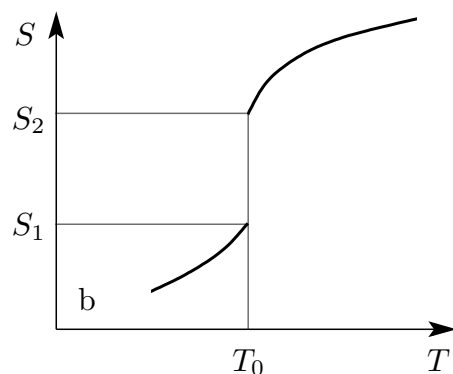
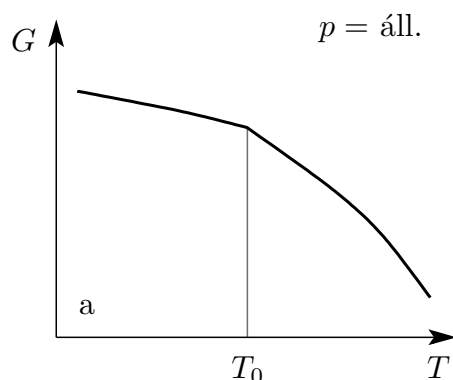
A  $V - p$  függvényről leolvasható, hogy a  $V_2$  és  $V_1$  közötti térfogatokhoz ugyanaz a nyomásérték ( $p_0$ ) tartozik. Ebből következik, hogy  $F$  grafikonja a  $V_1$  és  $V_2$  pontok között egyenes. A most levezetett  $G$  és  $F$  függvények sehol sincsenek ellentmondásban a stabilitási feltételekkel.

A  $p = p_0$  pontban két különböző tulajdonságú fázis van jelen. Ezen a ponton áthaladva, a rendszer adott paraméterekkel jellemzett állapotából egy másik, az előzőtől erősen különböző állapotba kerül. Az ilyen típusú jelenséget *fázisátalakulásnak* hívjuk.

Általánosan is igaz, hogy azokban a pontokban történik a fázisátalakulás, ahol a termodinamikai potenciálok nemanalitikus függvények. *Elsőrendűnek* nevezzük az átalakulást akkor, ha az első deriváltak nem folytonosak. Amennyiben ezek folytonosak, de a magasabb deriváltak szingulárisak, *folytonos* fázisátalakulásról beszélünk. Közülük gyakorlatilag csak a *másodrendű*, tehát a második deriváltban nem analitikus átalakulások jelentősek.

Ezek szerint az előző ábrán szemléltetett folyamat elsőrendű fázisátalakulás. Általában rögzített  $p$  esetén is van olyan  $T_0$ , ahol  $G$ -nek törése van, azaz hőmérséklet szerinti deriváltja ugrásszerűen változik.

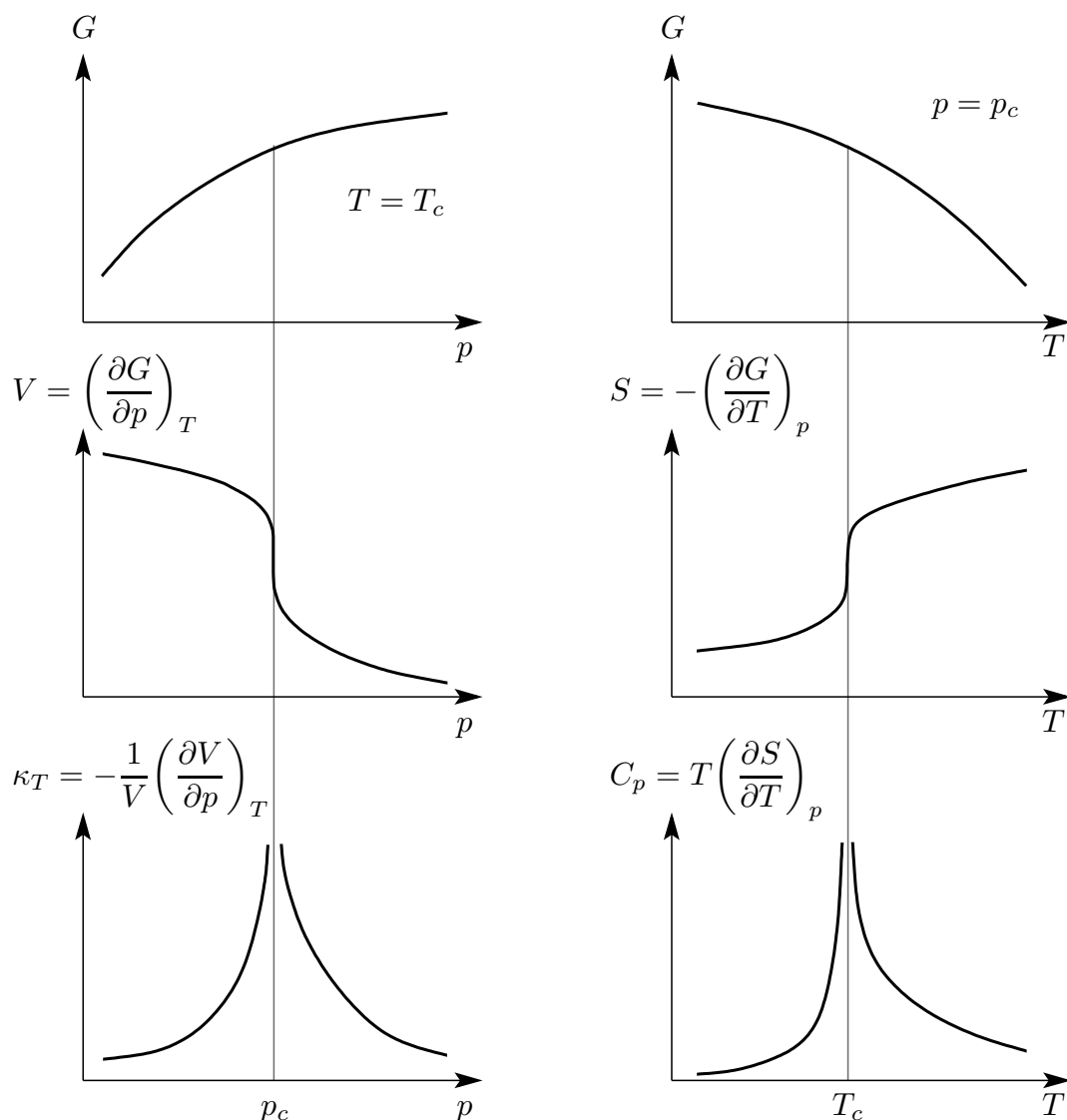
Az első derivált éppen az entrópia, tehát a  $T_0$  hőmérsékleten  $T_0(S_2 - S_1)$  hő szabadul föl, vagy nyelődik el. Ez az eredmény összhangban van azzal a közismert ténnyel, hogy az elsőrendű fázisátalakulásokban ún. *latens hő* lép fel. Grafikusan így ábrázolhatjuk:



Az elsőrendű fázisátalakulások közé tartozik például a forrás és a fagyás, továbbá a szilárd testekben lejátszódó szerkezeti átmenetek nagy része.

Másodrendű fázisátalakulások esetén előfordulhat, hogy az első deriváltaknak törésük van. Ez ugrást jelent a második deriváltakban, mint például a szupravezető anyagok fajhőjében.

Gyakoribb eset azonban az, hogy az első deriváltaknak függőleges érintőjű inflexiós pontjuk van, s ennek megfelelően a második deriváltak *divergálnak*. A következő ábra  $G$  nyomás- és hőmérsékletfüggését mutatja be ez utóbbi típusra.



Másodrendű fázisátalakulás esetén az átalakulási pontot *kritikus pontnak* nevezik. A második deriváltak jellegzetes grafikonjai miatt sok esetben a lambda-pont elnevezés is használatos.

A már említett szupravezető átmeneten kívül fontos másodrendű átalakulás a He-folyadék szuperfolyékony átmenete, valamint a mágneses és a folyadék-gáz rendszerek kritikus pontbeli viselkedése.

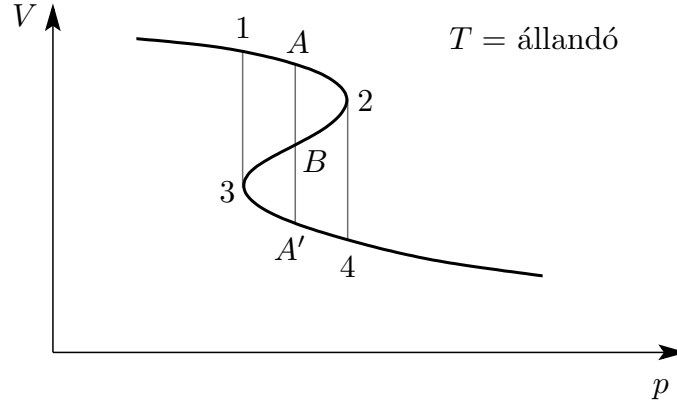
### III.7. A folyadék-gáz átalakulás

Az egyik leggyakoribb fázisátalakulás a forrás, ill. lecsapódás. A reális gázok viselkedését közelítőleg a Van der Waals-egyenlet írja le. Egy mól anyagra

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (\text{III.53})$$

Az  $a$  és  $b$  paraméterek a kölcsönhatás, ill. a részecskék térfogata által okozott korrekciót veszik figyelembe. Magas hőmérsékleten ez elhanyagolhatóvá válik.

Tegyük föl először, hogy a (III.53) egyenlet alacsony hőmérsékleten is homogén rendszert ír le. A  $V - p$  függvény ilyen típusú:



Definiáljuk úgy az  $AA'$  szakaszt, hogy *egyenlő területeket* vágjon le a görbéről: vagyis az  $A2B$  és  $B3A'$  területek egyezzenek meg. Ha a rendszer homogén, akkor  $G = \mu N$ . A (III.35) Gibbs–Duhem-relációból állandó hőmérséklet esetén ( $dT = 0$ ):

$$d\mu = v dp.$$

Integráljuk  $\mu$ -t az ábrázolt izoterma mentén:

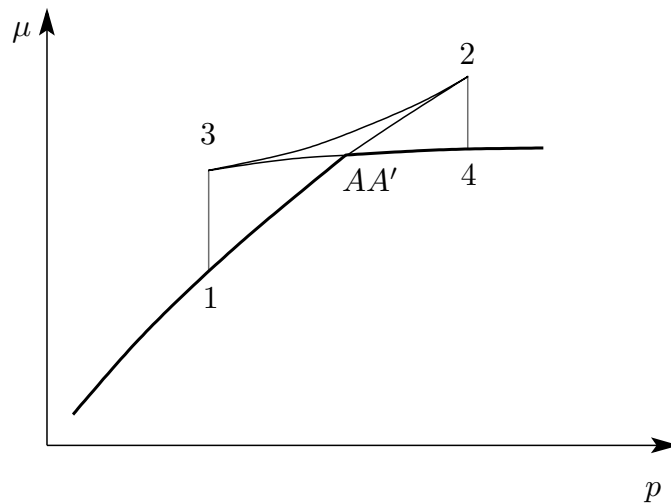
$$\mu = \int v dp + \phi(T).$$

$\phi(T)$  a  $p$  szerinti integrálás után fellépő határozatlan mennyiség, csak a hőmérséklet függvénye lehet. (Az egyváltozós eset integrálási állandójának felel meg.)

Jelölje  $D$  azt a pontot, ameddig az integrálás tart! A fenti kifejezésben szereplő  $\int v dp$  a következőket jelenti;

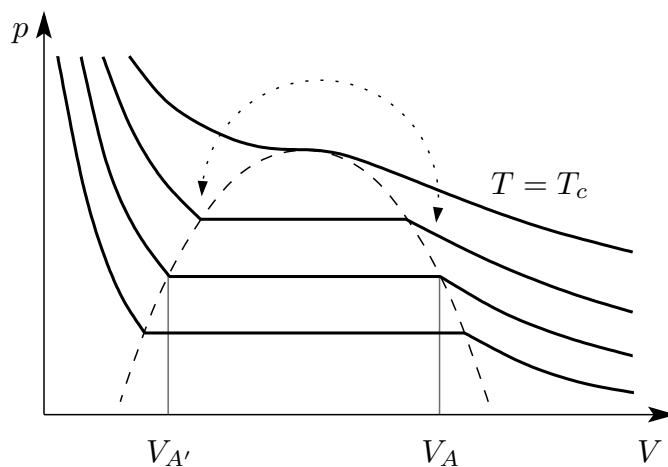
$$\int v dp = \begin{cases} \int_{p(V_D)}^{p(V_2)} v dp & , \text{ ha } V_2 \leq V_D; \\ \int_{p(V_2)}^{p(V_D)} v dp - \int_{p(V_D)}^{p(V_2)} v dp & , \text{ ha } V_3 \leq V_D \leq V_2; \\ \int_{p(V_2)}^{p(V_3)} v dp - \int_{p(V_3)}^{p(V_D)} v dp + \int_{p(V_3)}^{p(V_D)} v dp & , \text{ ha } V_D \leq V_3. \end{cases}$$

Az integrál értéke ennek megfelelően a 2-es pontig növekszik, azután a 3-as pontig csökken, s csak onnét nő tovább. Vázlatosan így:



Az  $A$  és  $A'$  pontok egybeesnek, hiszen a hozzájuk tartozó görbe alatti terület megegyezik. Az egyensúlyi állapotnak az felel meg, ha  $G$  minimális, ezért az  $A23A'$  vonal nem valósul meg. Ez azt jelenti, hogy a vastagon húzott görbe lesz a teljes rendszer Gibbs-potenciálja. (Látni fogjuk, hogy az  $AA'$  pont kivételével a rendszer homogén, ezért a vastag vonalon továbbra is igaz, hogy  $G = \mu N$ .) A (III.53) egyenlet tehát alacsony hőmérsékleten nem írhat le homogén rendszert, hiszen az  $A23A'$  vonalnak megfelelő állapotok nem jönnek létre. Ez összhangban van azzal is, hogy az ábrázolt izotermán a kompresszibilitás a 2-3 vonalon negatív; a stabilitás feltétele nem teljesül. (Az  $A2$  és  $3A'$  szakaszok ún. metastabil állapotot jelentenek.) Van tehát olyan vonaldarab, ahol biztosan nem homogén a rendszer. Az inhomogén rendszert ezután már nem (III.53) írja le, hanem az a megkötés, hogy  $G$  minimális. Ez azt jelenti, hogy a 4. ábra  $A23A'$  görbéje helyett a rendszer az  $AA'$  szakaszon marad egészen addig, amíg az  $A'$  pontot el nem éri. Ezzel bebizonyítottuk az ún. *Maxwell-konstrukciót*.

A ténylegesen mérhető izotermák tehát a következők:



Érdemes megjegyezni, hogy az utolsó két ábra a III.6. fejezet második ábrájával teljes összhangban van, amint az várható is. Az  $AA'$  szakasz állandó kémiai potenciálja annak felel meg, hogy ebben az állapotban két fázis (gáz és folyadék) van egyensúlyban (hiszen láttuk, hogy az egyensúly feltétele a kémiai potenciálok azonosága). Ezen kívül azonban mindenütt csak egy fázis van jelen: a  $V_A$ -nál nagyobb térfogaton gáz, a  $V_A$ -nél kisebb térfogaton folyadék, s ezekben a fázisokban a rendszer tényleg homogén.

Felmerül a kérdés, általában hogyan találkozunk instabilitással. Előfordulhat, hogy egyes elméletek bizonyos tartományban instabil viselkedést jósolnak (mint ebben a példában is), de az is lehet, hogy mérési eredményekből interpolálva kapunk ilyen szakaszokat. Mindkét esetben részletesen meg kell vizsgálni, hogy milyen stabil egyensúlyi állapot fog megvalósulni.

Fontos összefüggés vezethető le a fázisátalkulás állapothatározóira. A kétfázisú rendszerben gáz (1-es index) és folyadék (2-es index) van. Külön-külön homogének, ezért a teljes Gibbs-potenciál:

$$G = \mu_1(T, p)N_1 + \mu_2(T, p)N_2.$$

A teljes részecskeszám állandó:

$$dN_1 = -dN_2,$$

ezért állandó  $T$  hőmérsékleten és  $p$  nyomáson az egyensúly feltételéből ( $dG = 0$ ) a jól ismert

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)$$

összefüggés adódik.

Ez egyenletet jelent  $p$  és  $T$  között. Az egyensúly adott hőmérsékleten csak egyetlen  $p(T)$  értékre állhat fenn. A (III.35) Gibbs–Duhem-reláció alapján:

$$(v_2 - v_1)dp(T) = (s_2 - s_1)dT.$$

Jelölje

$$l_{1,2} = T(s_2 - s_1)$$

a fajlagos latens hőt. Így a  $p(T)$  görbére, az ún. koegzisztencia görbére a

$$\frac{dp(T)}{dT} = \frac{l_{1,2}}{T(v_2 - v_1)} \quad (\text{III.54})$$

Clausius–Clapeyron-egyenletet kapjuk. Az egyenlet azt fejezi ki, hogy a nyomás megváltoztatásával mennyivel változik a fázisátalakulás hőmérséklete (a forráspont). (III.54) egyben összekapcsolja a III.6. fejezet második és harmadik ábráján szemléltetett térfogat- és entrópiaváltozást.

A hőmérsékletet növelve eljutunk ahhoz a  $T_c$  értékhez, melyen az izotermának már nincs lokális szélsőértéke, csak inflexiós pontja. Ezen a hőmérsékleten tehát

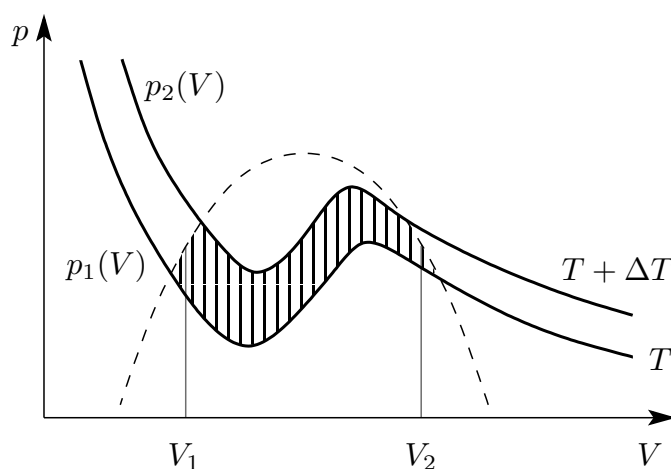
$v_1 = v_2$ ,  $\Delta v = 0$ . Bebizonyítjuk, hogy ugyanekkor az entrópiaugrás is eltűnik. Tekintsük az entrópiát a hőmérséklet és a térfogat függvényeként ( $N$  állandó). A (III.25) Maxwell-reláció szerint állandó hőmérsékleten:

$$ds = \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv,$$

amiből

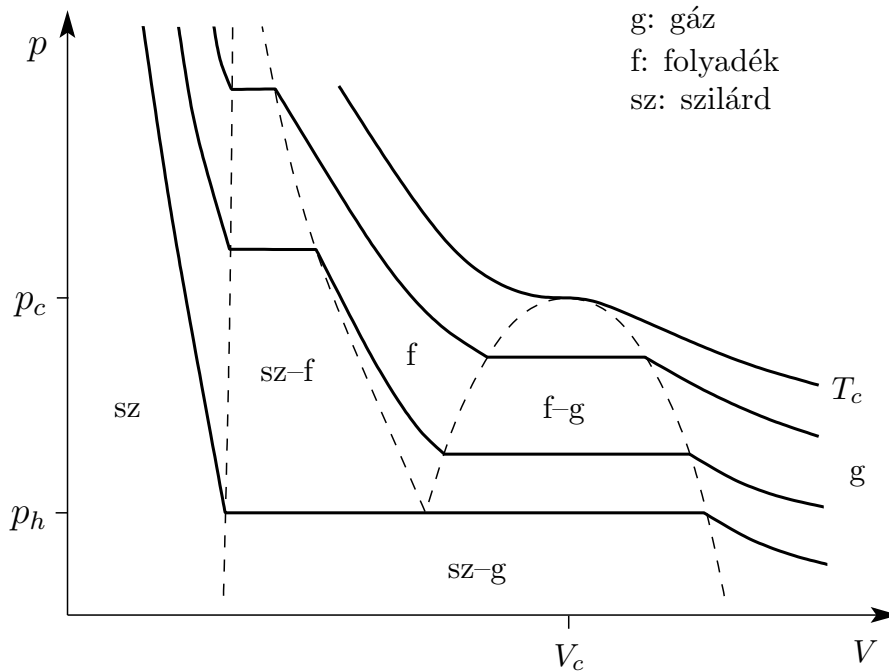
$$s_2 - s_1 \approx \frac{1}{\Delta T} \int_{v_1}^{v_2} \Delta p dv.$$

Az integrálási tartományt az alábbi ábra szemlélteti.



Az integrálási tartomány tehát olyan, hogy  $T \rightarrow T_c$ -re nullához tart, mert  $v_2 \rightarrow v_1$ , s ezért  $\Delta s \rightarrow 0$ . Ezek szerint a kritikus pontban se térfogat-, se entrópiaugrás nincs. Az izotermák alakjáról az is leolvasható, hogy itt  $\kappa_T = -V^{-1}(\partial V/\partial p)_T \rightarrow \infty$ , tehát másodrendű fázisátalakulásról van szó.

A többi fázisátalakulás is hasonló jellegzetességeket mutat, mint a folyadék-gáz rendszer. Az olvadásnál például csak annyiban van eltérés, hogy nincs kritikus pont. Ez érthető is, ha meggondoljuk, hogy a gáz folytonosan átvihető a szintén izotróp folyadék halmazállapotba (pl. az izotermákat bemutató ábrán látható út mentén), de ugyanez folyadék-szilárdtest átalakulásnál nem fordulhat elő, mert különböző szimmetriájúak a fázisok (izotróp eloszlás, ill. rácsszerkezet). Azt tapasztalhatjuk, hogy az  $AA'$  pontok burkolója most szinguláris görbe. A két átalakulás együttes  $p - V$  grafikonja:



Előfordulhat az is, hogy három fázis van egyensúlyban. Ennek nyilván a

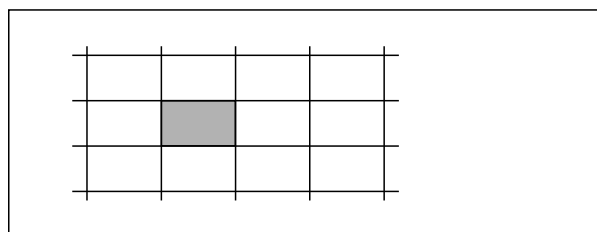
$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p) = \mu_3(T, p)$$

összefüggés a feltétele. Ez két egyenlet  $T$ -re és  $p$ -re, ezért ez az ún. *hármaspont* csak egyetlen adott  $T_h$  hőmérsékleten és  $p_h$  nyomáson fordulhat elő.

### III.8. Fluktuációk a kritikus pont körül

A konkrét példa kedvéért a továbbiakban is a Van der Waals-gázt vizsgáljuk, de főbb következtetéseink általánosan is igazak lesznek a másodrendű fázisátalakulásokra.

Tekintsünk egy  $V$  térfogatú,  $N$  részecskéből álló rendszert, amelynek hőmérséklete adott. Osszuk fel ezt nagyszámú részrendszerre, s tegyük föl a részrendszerekről, hogy a bennük levő részecskék száma állandó, de a térfogatuk változhat.



$V, N$



Egy kiszemelt részrendszer számára környezete a hő- és nyomástartály szerepét játssza. A  $T - p$  sokaságban levezettük, hogy a térfogat fluktuációja a kompresszibilitással arányos (l. (III.48)). A kritikus pontban a részrendszer kompresszibilitása is divergál, így azt a fizikailag értelmetlen eredményt kapnánk, hogy a részrendszer térfogatának fluktuációja végtelen. A fluktuáció a valóságban nyilván nagy, de mégsem végtelen. A  $T - p$  sokaság és így (III.48) levezetésekor is felhasználtuk, hogy a részrendszer térfogata nagy valószínűséggel sokkal kisebb, mint a teljes rendszeré. Most azonban az a helyzet, hogy a térfogat nagy fluktuációi is viszonylag gyakoriak, (III.48) tehát nem alkalmazható.

Vizsgáljuk meg, hogyan írható le a teljes rendszer a kritikus hőmérséklet körüli tartományokban is! A részrendszerek olyan kicsik, hogy feltehetjük, azokban már beállt a termodinamikai egyensúly. Használjuk a kanonikus sokaságot! Minden részrendszerhez hozzárendelhető egy  $f$  szabad energia sűrűség, ami azonban tartományonként eltérő lehet, tehát  $f$  függ a helytől, de lassan változó függvény. A teljes rendszer szabad energiája a részek szabad energiáinak összege:

$$F = \int f(\mathbf{r})d^3r.$$

Bevezethető az  $n(\mathbf{r})$  mennyiség is, ami az  $\mathbf{r}$  helyen lévő részrendszer sűrűségét adja meg. Feltesszük, hogy a szomszédos részrendszerek sűrűsége nem sokban tér el, azaz  $n(\mathbf{r})$  szintén térben lassan változó függvény. Teljes térre vett integrálja az  $N$  részecskeszámot eredményezi. Az

$$\bar{n} \equiv \bar{n}(\mathbf{r}) = \frac{N}{V}$$

átlagos sűrűség is rendelkezik ezzel a tulajdonsággal:

$$\int n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} = \int \bar{n}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} = N.$$

Az  $f(\mathbf{r})$  szabad energia sűrűség tekinthető  $n(\mathbf{r})$  függvényének. Következésképpen,  $F$  az  $n(\mathbf{r})$  funkcionálja. A sok megvalósuló sűrűségeloszlás közül nyilván a homogén eseté a legvalószínűbb:  $\bar{n}(\mathbf{r}) = N/V$ . Makroszkopikus rendszerről lévén szó, ez egyben az átlagos sűrűség is. Jelölje az  $\bar{n}$ -hoz tartozó szabad energiát és ennek sűrűségét  $\bar{F}$ , ill.  $\bar{f}$ .

Az egyensúlytól való eltérés relatív valószínűsége:

$$P \sim \exp\left(-\frac{F - \bar{F}}{k_B T}\right).$$

Fejtsük sorba a  $\Delta f \equiv f - \bar{f}$  mennyiséget  $n - \bar{n}$  szerint! Az elsőrendű tag  $F - \bar{F}$ -ban eltűnik, hiszen  $\int (n - \bar{n})d^3\mathbf{r} = 0$ , ezért nem is írjuk ki. A másodrendű tag  $a(n - \bar{n})^2/2$ , ahol

$$a = \left(\frac{\partial^2 \bar{f}}{\partial \bar{n}^2}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial \bar{n}}\right)_T \propto \frac{1}{\kappa_T},$$

tehát fordítottan arányos a kompresszibilitással.  $\kappa_T$  a kritikus pont körül divergál, ezért  $a$  nullához tart, ha  $T \rightarrow T_c$ . Első közelítésben elhanyagoljuk az  $n - \bar{n}$ -ban magasabb rendű tagokat.

A rendszer pillanatnyi inhomogenitása miatt  $f$ -et  $\nabla n$ -ben is sorba kell fejtenünk. A szabad energia skaláris mennyiség, ezért csak  $(\nabla n)^2$ ,  $\nabla^2 n$ , vagy  $n\nabla^2 n$  tagok léphetnek föl benne. Az  $\int \nabla^2 n d^3 r$  felületi integrállá írható, a felületi hatásokat azonban elhanyagoljuk.  $n\nabla^2 n$  parciális integrálás után szintén  $(\nabla n)^2$  típusú kifejezésbe megy át. A lassú térbeli változás miatt jogos, ha  $\Delta f$ -ben csak  $(\nabla n)^2$  rendű tagot tartunk meg. Ennek együtthatójáról azonban nincs okunk feltételezni, hogy  $T = T_c$ -ben nullává válik. Ezek alapján

$$\Delta f = f - \bar{f} = \frac{a}{2}(n - \bar{n})^2 + \frac{b}{2}(\nabla n)^2, \quad \Delta F = \int \Delta f(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}.$$

Célszerű Fourier-sorba fejtenünk  $(n - \bar{n})$ -ot:

$$n - \bar{n} = \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad n_{\mathbf{k}} = \frac{1}{V} \int (n - \bar{n}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d^3 \mathbf{r}.$$

A definícióból következik, hogy  $n_{\mathbf{k}=0} = V^{-1} \int (n - \bar{n}) d^3 \mathbf{r} = 0$ . Mivel  $n$  valós,  $n_{\mathbf{k}} = n_{-\mathbf{k}}^*$  és  $|n_{\mathbf{k}}|^2 = |n_{-\mathbf{k}}|^2$ . Az

$$\int e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)\mathbf{r}} d^3 \mathbf{r} = V \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}$$

összefüggést felhasználva:

$$\Delta F = \frac{V}{2} \sum_{\mathbf{k}} (a + bk^2) |n_{\mathbf{k}}|^2 = V \sum_{k_x, k_y, k_z > 0} (a + bk^2) |n_{\mathbf{k}}|^2.$$

Az átalakítás azért célszerű, mert  $n_{\mathbf{k}}$  és  $n_{-\mathbf{k}}$  statisztikailag nem függetlenek, hiszen közöttük az  $n_{\mathbf{k}} = n_{-\mathbf{k}}^*$  kapcsolat áll fenn. Az egyensúlytól való eltérés relatív valószínűsége:

$$P \sim \exp \left\{ -\frac{V}{k_B T} \sum_{k_x, k_y, k_z > 0} (a + bk^2) |n_{\mathbf{k}}|^2 \right\}.$$

A kitevőben szereplő összeg egyes tagjai már függetlenek, ezért annak  $P(n_{\mathbf{k}})$  valószínűsége, hogy adott  $n_{\mathbf{k}}$  forduljon elő:

$$P(n_{\mathbf{k}}) \sim \exp \left\{ -\frac{V(a + bk^2)}{k_B T} |n_{\mathbf{k}}|^2 \right\}.$$

$n_{\mathbf{k}}$  komplex szám,  $n_{\mathbf{k}} = n'_{\mathbf{k}} + in''_{\mathbf{k}}$ , ezért  $|n_{\mathbf{k}}|^2 = n_{\mathbf{k}}'^2 + n_{\mathbf{k}}''^2$ . Ennek megfelelően az  $n_{\mathbf{k}}$  szerinti integrálás is két változóban történik:

$$dn_{\mathbf{k}} \equiv dn'_{\mathbf{k}} dn''_{\mathbf{k}}.$$

Az

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

Gauss-integrál felhasználásával megkapjuk  $P(n_{\mathbf{k}})$  normált alakját:

$$P(n_{\mathbf{k}}) = \frac{V(a + bk^2)}{\pi k_B T} \exp \left\{ -\frac{V(a + bk^2)}{k_B T} |n_{\mathbf{k}}|^2 \right\}.$$

$|n_{\mathbf{k}}|^2$  átlaga a következőképpen írható:

$$\overline{|n_{\mathbf{k}}|^2} = \int (n_{\mathbf{k}}'^2 + n_{\mathbf{k}}''^2) P(n_{\mathbf{k}}) dn_{\mathbf{k}}' dn_{\mathbf{k}}''.$$

Mivel

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2a^{3/2}},$$

$$\overline{|n_{\mathbf{k}}|^2} = \frac{k_B T}{V(a + bk^2)}.$$

Mivel  $\overline{n_{\mathbf{k}}} = 0$ , a fenti kifejezés éppen  $n_{\mathbf{k}}$  fluktuációja. Ha  $b = 0$  lenne, tehát elfelejtenénk a pillanatnyi inhomogenitásról, akkor  $T = T_c$ -n a fluktuáció végtelen lenne, hiszen ott  $a = 0$ . Így azonban  $T = T_c$ -n is véges a fluktuáció (a  $\mathbf{k} \neq 0$  esetben):

$$\overline{|n_{\mathbf{k}}|^2} = \frac{k_B T}{Vbk^2}.$$

Az inhomogenitás figyelembevétele tehát elengedhetetlen a kritikus pont körül, ellenkező esetben fizikailag értelmetlen eredményt kapunk.

Vezessük be a sűrűségkorrelációs függvényt:

$$C_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \overline{(n(\mathbf{r}_1) - \bar{n})(n(\mathbf{r}_2) - \bar{n})}.$$

$n - \bar{n}$  előállítását behelyettesítve:

$$\int \int C_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 = V^2 |n_{\mathbf{k}}|^2.$$

Másrészt viszont az eltolási invariancia miatt  $C_n$  csak  $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ -től függ, a baloldal tehát

$$V \int C_n(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d^3\mathbf{r},$$

hiszen relatív és tömegközépponti koordinátákra áttérve, az  $(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)/2$  szerinti integrálás közvetlenül  $V$ -t ad. Az eddigiekből

$$\int C_n(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} = V |n_{\mathbf{k}}|^2 = \frac{k_B T}{a + bk^2}.$$

Az V.4. fejezetben megmutatjuk, hogy ha  $C_n(\mathbf{r})$  Fourier-transzformáltja ilyen alakú, akkor az eredeti  $C_n(\mathbf{r})$  függvény így írható:

$$C_n(\mathbf{r}) = \frac{k_B T}{4\pi b} \frac{1}{r} \exp \left\{ -\sqrt{\frac{a}{b}} r \right\}.$$

A fenti összefüggés  $\mathbf{r} \rightarrow 0$ -ra már nyilván nem érvényes, hiszen a lokális egyensúly feltétele nagyon kis távolságokra már nem teljesül. Nagy távolságokban viszont

$$C_n \propto e^{-r/\xi},$$

ahol  $\xi = \sqrt{b/a}$  az ún. *korrelációs hossz*, s arra jellemző, hogy milyen méretű tartományokon belül van korreláció a részecskék között.  $T = T_c$ -n  $a = 0$ , ezért  $\xi = \infty$ , a korrelációs hossz tehát matematikailag végtelenné válik, ami fizikailag annyit jelent, hogy  $\xi$  *makroszkopikus* méretű lesz.

A korrelációs függvényben ez úgy mutatkozik meg, hogy lecsengése nem exponenciális, hanem jóval gyengébb, csak hatványfüggvény típusú

$$C_n(\mathbf{r})|_{T=T_c} = \frac{k_B T}{4\pi b} \frac{1}{r}.$$

A korrelációs hossz makroszkopikussá válásának kísérleti bizonyítéka például az, hogy a kritikus sűrűségű gázt fokozatosan lehűtve a  $T \approx T_c$  tartományban a gáz átlátszatlanná válik, erős fényszórást mutat. Ez a *kritikus opaleszcencia* jelensége. Magyarazata az, hogy a magas hőmérsékleten homogén gáz hőmérsékletét csökkentve egyre erősebb lesz a pillanatnyi inhomogenitás, s viszonylag nagy méretű, nagy sűrűségű tartományok jönnek létre, melyek átmérője  $T_c$  körül a látható fény hullámhosszának tartományába esik, s így erős fényszórás következik be.

Bebizonyítható, hogy  $a$ -nak a hőmérséklet analitikus függvényének kell lennie. Feltehetjük, hogy  $a \propto T - T_c$  (ha  $T \approx T_c$ ), ugyanakkor  $T_c$  körül  $b$  állandó. Így

$$\xi = \sqrt{\frac{b}{a}} \propto (T - T_c)^{-1/2},$$

a korrelációs hossz tehát a hőmérsékletkülönbség  $-1/2$ -ik hatványával divergál.

Ez a tulajdonság minden másodrendű fázisátalakulásra jellemző. A korrelációs hossz általában a

$$\xi \propto (T - T_c)^{-\nu}$$

formában divergál. A  $\nu$  kitevőre most  $1/2$ -et kaptunk. Érdekes megjegyezni, hogy  $\nu$  nem függ a folyadék minőségétől. Ezt a mérések is alátámasztják, sőt azt mutatják, hogy a folyadékok és egyes mágneses anyagok esetén is ugyanaz, ami a másodrendű fázisátalakulások univerzalitásának bizonyítéka. A kísérletek szerint  $\nu$  értéke közel  $2/3$ . Az  $1/2$ -től való eltérés a  $\Delta f$  sorfejtésében most elhanyagolt,  $n - \bar{n}$ -ban magasabb rendű tagok következménye. Ennek elméleti magyarázatát a fázisátalakulások modern elmélete adja meg.

A kritikus pont körül a rendszerre jellemző *karakterisztikus idők* is *divergálnak*. Ez úgy mutatkozik meg, hogy egy-egy mérés után makroszkopikus időskálán is sokáig kell várni a termodinamikai egyensúlyi állapot beállításáig.