

Termodinamika egyszerűen és érthetően (Keszei Ernő, MTA Kémiai Osztály felolvasóülése)

A XX. század negyvenes éveiben megkérdezték Arnold Sommerfeldet, több sikeres fizikai tankönyv szerzőjét, miért nem ír tankönyvet termodinamikából is. Válasza a következő volt: A termodinamika igen furcsa tudomány. Amikor az ember először tanulja, egyáltalán nem érti. Emiatt másodszor is áttanulmányozza, amikor rájön, hogy már érti, kivéve egy-két dolgot. Ezért harmadszor is nekiáll. Eközben rájön, hogy ezt nem is lehet érteni, viszont ekkorra úgy megszokja, amit olvas, hogy ez már egyáltalán nem zavarja.

Ez valószínűleg egybeesik sokunk tapasztalataival. A helyzet számomra akkor változott meg, amikor Herbert B. Callen axiomatikus felépítésű termodinamika könyvét olvastam fizikus hallgató évfolyamtársaim javaslatára. Azonnal sok minden világos lett belőle, amit addig nem értettem. Amikor tanítani kezdtem vegyészeknek a fizikai kémiát, erre alapoztam a kémiai termodinamikát. Nagyon jó tapasztalataim voltak a hallgatók visszajelzései alapján a megértésével, így azóta is ezt tanítom.

A klasszikus felépítés szerint a hőerőgépekkel kapcsolatos tapasztalatokból kiindulva, munkát és hőt tekintve alapszempontokként, hosszadalmas érveléssel és a legtöbb tankönyvben nem túl meggyőző matematikai szigorúsággal eljutunk a termodinamikai potenciálfüggvényekhez; entrópiához, belső energiához, valamint ezekkel kapcsolatos további hasznos függvényekhez. Ez a felépítés jobbra követi a történeti fejleményeket, és az ún. főtételekből származtatja a termodinamikai mennyiségeket. Pl. az (elsőként felfedezett) második főtétele két tipikus megfogalmazása: Hő spontán nem folyhat alacsonyabb hőmérsékletű helyről magasabb hőmérsékletűre (Clausius). Körfolyamatban lehetetlen hőt teljesen munkává alakítani (Lord Kelvin). Másik hátránya a legtöbb klasszikus felépítésű tankönyvnek az, hogy azt a benyomást keltik az olvasóban, mintha a termodinamika ideális gázokkal lenne csak megalapozható – reális anyagokra csak toldozni-foldozni lehet.

A Tisza László által kidolgozott és Herbert B. Callen által leírt termodinamika ezzel szemben négy matematikailag egzakt axiómát mond ki, amelyek eleve termodinamikai potenciálfüggvényekre (belső energia és entrópia) vonatkoznak. Az axiómák kimondják ezek egzisztenciáját és fontos alaptulajdonságait. Az axiómák alapján már minden termodinamikai probléma könnyen megoldható, és közben nincs kihasználva az ideális gázok semmilyen tulajdonsága sem. (Kivéve az elegyek formalizmusának sajátos voltát, ami pont az ideális gázokból származtatható.)

Az előadásban bemutatom az axiomatikus termodinamikát, összehasonlítom azt a főtételek alapján felépített változattal. Röviden bemutatom az első kémiai termodinamika tankönyvet is, amelyik axiomatikus alapokon nyugszik. (Ez egyúttal H. B. Callen könyvének kívül eddig az egyetlen tankönyv, amelyik alapvetően ilyen felépítésben tárgyalja a termodinamikát.)