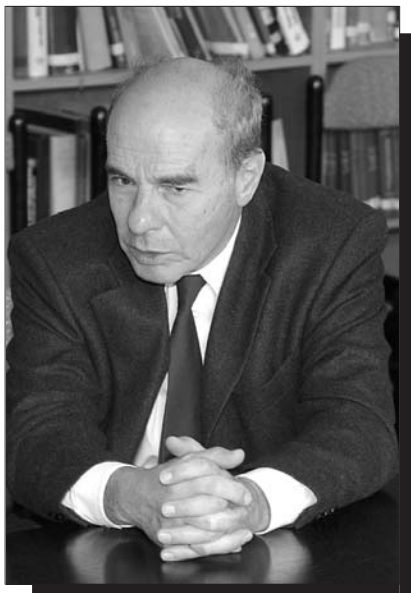


Polányi Mihály és a termodinamika harmadik főtétele



SCHILLER RÓBERT

*KFKI Atomenergia Kutatóintézet
1525 Budapest, Pf. 49.*

ABSTRACT

A brief account is given on the contribution of M. Polányi to the early development on the idea of inaccessibility of absolute zero and to the thermodynamic equivalence of extremely low temperatures and extremely high pressures. The discussion with Nernst is also summarized.

A korszak, amelyről most szó lesz, a fizika huszadik századi történetének átmeneti esztendei közé tartozik. 1913-ban a klasszikus statisztikus mechanika eszméi már közkinccsé váltak. Az S entrópia és a W termodinamikai valószínűség közti Boltzmann összefüggés, Planck javasolta

$$S = k \ln W$$

alakjában annál inkább közkeletűvé lett, hogy Einstein erre alapozta a termodinamikai ingadozások elméletét.

A „modellszerű vagy naiv kvantummechanikát” (amint később Joos nevezte), tehát a Bohr-Sommerfeld modellt, igyekeztek használni. Például szilárd testek fajhőjének az elméletét ennek az alapján alkotta meg Einstein majd Debye.

És ismert volt már a fenomenologikus termodinamika III. főtétele is. Ezt a törvényt Nernst ismerte fel. Első megfogalmazása szerint voltaképpen fajhő mérések általánosítása volt. Nernst (1912) egyik cikkéből ide-másolva a lényeges összefüggéseket:

Es ist richtig in der Fundamentalgleichung

$$(1.) \quad A-U = T \frac{dA}{dT},$$

$A-U$ (= Differenz von maximaler Arbeit und Wärmetönung) die letzte Wärme; wird nun im Sinne meines Satzes

$$(2.) \quad \lim \frac{dA}{dT} = 0 \text{ für } T = 0,$$

so muß in der Tat die letzte Wärme von höherer als der ersten Ordnung Null werden.

Mivel az A Helmholtz-féle szabadenergia és az U belső energia különbsége csökkenő T hőmérséklettel zérushoz tart, ezért a fajhőnek a lineárisnál gyorsabban kell nullához tartania. Ezen az alapon Nernst fontos kikötéseket tudott tenni a fajhő függvény alakjára nézve. Ez összhangban állt Einstein és a Debye elméletével, Nernst azonban (ezt nem győzte mindig hangsúlyozni) náluknál kétségtelenül hamarabb jutott a maga eredményére.

Ebből a kiindulásból aztán egy általánosabb kijelentésig is eljutott, ma ezt nevezzük a harmadik főtételnek: „Az abszolút zéruspont közelében minden folyamat entrópiaváltozás nélkül megy végbe.” (Nem állítja ez a tétel azt, hogy az entrópia $T=0$ helyen eltűnik! Ezt csak statisztikus megfontolások alapján, éppen a Boltzmann összefüggés alapján lehet kimondani.)

Ebben az állapotban volt a fizikai kémia tudománya, amikor a fiatal Polányi érdeklődni kezdett a kérdés iránt. Ő két vonatkozásban is továbbfejlesztette a tételt. A fontosabbat elismerték (és elfelejtették), a lényegtelegebb azonban vihart kavart.

Véleményem szerint fontosabb a következő. Mivel hő és térfogati munka energetikailag egyenértékűek, ezért azt, amit izokór hűtéssel el lehet érni, az megvalósítható izoterm kompresszióval is. Nernst csökkenő hőmérsékletről, Polányi (1913) növekvő nyomásról beszél.

A kiindulás egy jól ismert termodinamikai összefüggés entrópia, hőmérséklet, a V térfogat és p nyomás között:

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

Az összenyomás hatására fellépő entrópiacsökkenés akkora kell, hogy legyen, mint a hűtés hatására fellépő. Tehát az entrópiaváltozást így is ki lehet fejezni,

$$\int_p^\infty -dS = \int_p^\infty \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp = -S(T \rightarrow 0)$$

Az tehát, hogy a nyomás végtelenhez tart, egyenértékű azzal, hogy a hőmérséklet nullához tart. Ezért, ahogyan az entrópiaváltozás eltűnéséből Nernst a fahő hőmérsékletfüggésére következtetett, úgy igyekezett Polányi a $(\partial V/\partial T)_p$ hányadosnak a nyomásfüggésére következtetni.

Az előbbi integrál akkor egyenértékű a harmadik főtétellel, ha fennáll a összefüggés. Az ismert állapotegyenletek ezt a követelményt nem teljesítik. Ezért Polányi megkísérelte, hogy a hőtágulás elméletét megalkossa egy, mai szemmel naivnak tetsző, molekuláris modell alapján. Az elméletnek már a kiindulását is tévesnek kell tartanunk. Azonban tudomásom szerint a szilárd anyagok hőtágulásának nyomásfüggésére ma sem ismert általános érvényű törvény.

Ezt a munkát (Bredig közvetítésével) Einstein tetszéssel és elismeréssel fogadta. Nernst is felvette az eredményt a könyvébe.

Eine sehr bemerkenswerte Anwendung der Quantentheorie auf den Energieinhalt eines Stoffes bei sehr hohen Drucken verdankt man M. Polanyi¹, der dabei zu dem Ergebnis gelangt, daß bei sehr hohen Drucken die spezifische Wärme stets gegen Null konvergieren müsse.

A véleményem szerint lényegtlenebb munka azonban nagy vihart kavart. Nernst egy Carnot ciklus segítségével szemléltette-bizonyította azt, hogy az abszolút zéruspont elérhetetlen. Polányi (1914, 1915) viszont adiabaták és izotermák sorozatával bizonyította ugyanezt. A gondolatmenetben az eltérés, legalább is a mai olvasó számára meglehetősen kicsi. Polányit mégis a főtételnek egy kissé eltérő megfogalmazásához vezette el. Az ő szövege szerint ugyanis: „Ha egy test több módosulatban fordul elő, úgy létezik olyan alacsony hőmérséklet, ahol a módosulatok közti átalakulás nem jár észlelhető entrópiaváltozással.” A megfogalmazás empirikus szelleme, az észlelhetőségre való hivatkozás rokonszenves. A baj csak az, hogy az entrópia nem észlelhető, nem mérhető mennyiség.

Nernst nem emiatt kifogásolta a gondolatmenetet. Ha leveleit, amelyeket ebben az ügyben Polányinak írt, helyesen értem, úgy leginkább a fajhó tétellel kapcsolatos prioritásának elismerését látta veszélyben. Polányi kellően körültekintő udvariassággal válaszolt. Levelében, amelynek kézírásos vázlata fennmaradt,

Geheimrat
Herrn Professor Dr. W. Nernst.
Berlin.
Indagiert. 1913. R. 3.

Hochgeehrter Herr Geheimrat!

Da es mir, im Falle, dass Sie nicht nach Wien kommen, zu meinem größten Bedauern, fast unmöglich wäre Sie in Laufe der ~~letzten~~ 2-3 Monate persönlich aufzusuchen, so bin ich gezwungen ~~das~~ ~~meine~~ ~~Druck~~ ~~punkt~~ schriftlich mitzuteilen.

Ich hege im höchsten Masse den Wunsch, mich mit Ihnen, ~~Herr Geheimrat~~ ins Einvernehmen zu setzen und bitte Sie daher, Herr Geheimrat, dringlich, sich nicht in vornherein den Nachfolgenden gegenüber zu verschließen.

(Eg. vor Litagra.)

Ihre Ableitung bietet mir, in einzelne Schritte zerlegt, folgendes Bild: Sie führen einen Carnot'schen Kreisprozess aus, dessen untere Isotherme am absolutem Nullpunkt verläuft; die Länge der Adiabaten

még arra is gondot fordított, hogy Nernst titkos tanácsosi címét is beírja (utólag). Nernst ugyan azt válaszolja, hogy „a körfolyamat olyan egyszerű és világos, hogy nem értem, hogyan lehet vele szemben bárkinek is kételye”, évekkel később írt könyvében mégis hajlandó elismerni Polányi módszerének a jogosságát.

Etwas anders betrachtet Polanyi² die Frage, indem er eine Reihe adiabatischer und isothermer Veränderungen betrachtet; obwohl sein Verfahren einwandfrei ist, möchte ich der Betrachtung eines einfachen Kreisprozesses doch den Vorzug geben. — In einer zweiten Arbeit hält Polanyi³ die Beweiskraft seiner Ausführungen gegenüber Einstein im wesentlichen aufrecht.

Azt azonban valóban meglepőnek tarthatjuk, hogy Nernst is, Polányi is igaznak gondolták a harmadik főtételt folyadékokra, elegyekre, amorf anyagokra is. Pedig Einstein (1914) már világossá tette, hogy a Boltzmann összefüggés értelmében a tétel csak egykomponensű, tökéletes kristályokra lehet érvényes.

Amiből természetesen csak az következik, hogy erre a két nagy tudósra is áll az, amit Dr. Johnson Newtonról mondott (Fehér Márta nyomán idézem): „még egy Newton elméje is csak fokozatosan lesz úrrá a sötétségen.”

Köszönettel tartozom Dr. Gábor Évának a Polányi hagyatékkal kapcsolatos tanácsaiért és segítségéért.

IRODALOM

Nernst, W.: *Sitzung d. physikalisch-mathematischen Classe vom 1. Februar 1912*, p.134

Polányi, M.: *Z. phys. Chem.* **83**, 339 (1913)

Polányi, M.: *Verh. d. D. Phys. Ges.* **16**, 333 (1914)

Einstein, A.: *Verh. d. D. Phys. Ges.* **16**, 820 (1914)

Polányi, M.: *Verh. d. D. Phys. Ges.* **17**, 350 (1915)

Nernst, W.: *Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes*, Knapp, Halle, 1924