

MATEMATIKAI KIEGÉSZÍTÉS: INTEGRÁLÁS II.

A határozott integrál tulajdonságai

1. Integrálás megegyező alsó és felső integrálási határral:

$$\int_a^a f(x)dx = 0$$

2. Integrációs határok felcserélése:

$$\int_a^b f(x)dx = -\int_b^a f(x)dx$$

3. Ha léteznek az $\int_a^c f(x)dx$ és $\int_c^b f(x)dx$ integrálok, akkor az a, b, c tetszőleges elhelyezkedése mellett is létezik a

$$\int_a^b f(x)dx = \int_a^c f(x)dx + \int_c^b f(x)dx$$

integrál is.

4. Ha létezik a $\int_a^b f(x)dx$ integrál, akkor tetszőleges c állandóra:

$$\int_a^b cf(x)dx = c \int_a^b f(x)dx$$

5. Ha létezik a $\int_a^b f(x)dx$ és a $\int_a^b g(x)dx$ integrálok, akkor létezik a

$$\int_a^b [f(x) + g(x)]dx = \int_a^b f(x)dx + \int_a^b g(x)dx$$

integrál is.

6. Középértéktételek, integrálás sorfejtéssel ...

Következő kiegészítés: határozatlan integrál, primitív függvény fogalma, határozott integrál kiszámítása a határozatlan integrál segítségével.

TERMODINAMIKA II. FŐTÉTELE

BEVEZETÉS

A történeti kezelést követjük, később a mikroszkópikus képet is felvázoljuk.

Eddigi kérdésfeltevéseink:

1. Hogyan jellemezhetjük egy rendszer termodinamikai állapotát?

A kérdést szűkítjük a 0. főtétele segítségével bevezetve az egyensúly fogalmát. A hőmérséklet, mint a termikus egyensúlyt meghatározó intenzív állapotjelző bevezetésével, rendelkezésünkre áll az összes szükséges állapotjelző, melyek összessége jellemzi az egyensúlyi állapotot. Az állapotjelzők közötti függvénykapcsolatot az állapotegyenletek írják le.

2. Mi történik akkor, ha egy, az előző pontban már jellemzett egyensúlyi rendszeren változtatásokat hajtunk végre (munkavégzés, hő)? Hogyan jellemezhetjük a rendszert a folyamatok után? Az I. főtétele segítségével posztuláltuk, hogy a változások folyamán végzett munka és felszabadult vagy elnyelt hő összege egyenlő a belső energia megváltozásával. A belső energia fogalmát mikroszkópikus alapon is értelmeztük.

A változások közül kitüntetett figyelemmel kísérjük a reverzibilis változtatásokat, ezeket a változásokat ugyanis továbbra is az egyensúly felől közelíthetjük meg.

Újabb típusú kérdésfeltevéshez érkeztünk!

A tapasztalat szerint egyes folyamatok önként lejátszódnak bizonyos feltételek mellett, a folyamat lejátszódása után azonban az eredeti helyzetet visszaállító folyamat nem játszódik le önként, „külső beavatkozás” nélkül.

Hogyan jellemezhetjük az önként lejátszódó, vagy az önként le nem játszódó folyamatokat?

Példák:

A állapot	B állapot
Két azonos méretű és minőségű fémtömb (pl. réz), az egyik hőmérséklete $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, a másiké $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, a két tömböt összeköti egy rézhuzal.	Mindkét tömb hőmérséklete $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.
Egy $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékletű híg gáz betölti egy adiabatikus zárt edény egyik felét, az edény másik felében vákuum van.	A gáz azonos hőmérsékleten egyenletesen betölti az edényt.
Egy $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékletű híg X gáz betölti egy adiabatikus zárt edény egyik felét, az edény másik felét $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékletű híg Y gáz tölti meg.	A két gáz egyenletesen összekeveredve tölti be az edényt, a hőmérséklet $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Melyik folyamat zajlik le önként?

A \rightarrow B folyamatok önként lejátszódnak.

B \rightarrow A folyamatok nem játszódnak le önként.

Erről az I. főtétel semmit sem mond, bár mindkét folyamat konzisztens az I. főtétellel.

Megsejthetjük, hogy megfogalmazható egy kritérium arra nézve, hogy egy folyamat önként megy-e végbe vagy sem. Szintén sejthető, hogy a kritérium az állapotok természetétől, termodinamikai állapotától fog függeni!



A II. főtétel megfogalmazása során bevezetünk majd egy állapotfüggvényt (mely természetesen csak a rendszer állapotjelzőitől függ), melynek a két állapotban felvett értéke ad információt arról, hogy végbemeny-e a folyamat!

Még egy „bevezető” gondolat:

- Az önként végbemenő folyamatok nem mennek végbe önként az ellenkező irányba. Jellemzőjük, hogy az önként végbemenő folyamatokat nem lehet visszafordítani anélkül, hogy valamely változást ne okoznánk a világ valamely részében! Ezek az *irreverzibilis folyamatok*.

- Korábban beszéltünk a reverzibilis folyamatokról, melyek egyensúlyi állapotok sorozatán keresztül végtelenül kicsiny megváltozásokon keresztül játszódnak le. Ezek a folyamatok visszafordíthatók, *reverzibilisek*, anélkül hogy valamely változást okoznánk a világ valamely részében!

A II. FŐTÉTEL KÜLÖNBÖZŐ FORMÁI

A II. főtétele a makroszkópikus testek viselkedéséről megfogalmazott állítás, mely kísérleti megfigyeléseken alapul. Mikroszkópikus interpretációját később adjuk.

A II. főtételenek számos megfogalmazása létezik.

1. Clausius axióma: Lehetetlen olyan folyamatosan járó készüléket tervezni, melynek más hatása nincs csak hő transzfere egy alacsonyabb hőmérsékletű testről egy magasabb hőmérsékletűre.
2. Kelvin axióma: Lehetetlen olyan folyamatosan járó készüléket tervezni, melynek más hatása nincs csak hő felvétele egy adott hőmérsékletű hőtartályból, és ezzel egyenértékű mechanikai munka végzése.
3. Caratheodory axióma: Minden zárt, egyensúlyi rendszer állapotának környezetében vannak olyan állapotok, amelyek nem érhetőek el az egyensúlyi állapotból adiabatikus úton.

Vegyük észre: mindhárom forma valaminek a lehetetlenségét mondja ki!

Ekvivalens megfogalmazások, de ekvivalenciájukat nem tárgyaljuk. További megfogalmazások is lehetségesek!

Planck: ideális gázok viselkedésén alapul

Callen: elvontabb, definiálja az entrópia függvényét és tulajdonságait.

A II. FŐTÉTEL SZISZTEMATIKUS TÁRGYALÁSA

Kelvin (és Carnot) – féle tárgyalást követjük.

Gondolatkísérlet-sorozat!

Kelvin axióma: Lehetetlen olyan folyamatosan működő készüléket tervezni, melynek más hatása nincs csak hő felvétele egy adott egyenletes hőmérsékletű hőtartályból, és ezzel egyenértékű mechanikai munka végzése.

(Alternatív módon: Lehetetlen egy adott egyenletes hőmérsékletű hőtartályból hő transzfere által a hővel egyenértékű mechanikai munka végzése, anélkül, hogy valamely más test termodinamikai állapotát meg ne változtassuk.)

Megjegyzések:

- „egyenletes hőmérsékletű”
A fenti állítás nem igaz több különböző hőmérsékletű hőtartály alkalmazása esetén.
- „egyenértékű”
Csak nyomatékosítás! Ugyanis ez következik az I. főtételeből.
- egy segédtest segítségével természetesen lehetséges a felvett hővel egyenértékű munka végzése, de ekkor megváltozik a segédtest termodinamikai állapota!

A Kelvin-axióma segítségével négy állítást igazolhatunk.

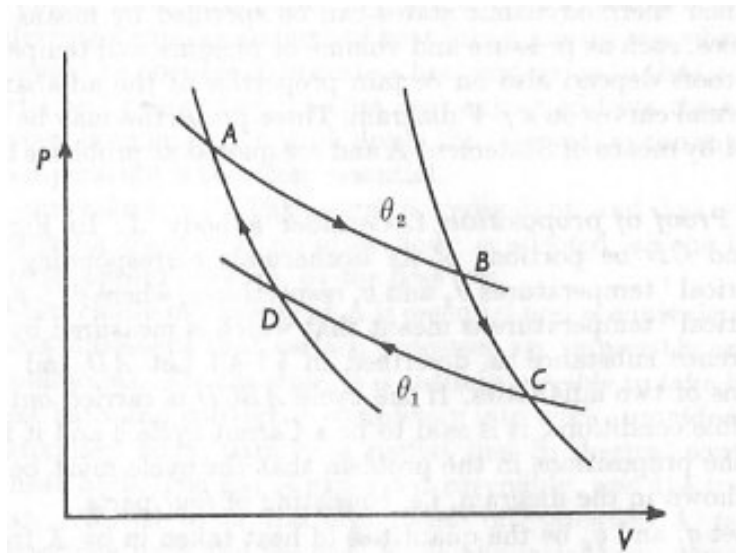
Első állítás:

1. Ha a test reverzibilis körfolyamatot hajt végre, q_1 hőt felvéve θ_1 hőmérsékleten, q_2 hőt felvéve θ_2 hőmérsékleten, akkor a $q_1:q_2$ arány csak a θ_1 és θ_2 hőmérsékletek függvénye lesz.

$$q_1/q_2=f(\theta_1, \theta_2)$$

Bizonyítás a Carnot ciklussal (körfolyamattal). Mi is az a Carnot-ciklus? Egy olyan termodinamikai körfolyamat, melynek során egy (egyszerű termodinamikai) X test állapotát úgy változtatjuk meg, hogy az egy tetszőleges A állapotából kiindulva reverzibilis módon két izoterma és két adiabata mentén ugyanabba az A állapotba térjen vissza. Mit jelent a reverzibilitás itt?

ÁBRA: Kenneth Denbigh: The Principles of Chemical Equilibrium



A körfolyamat: $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$

A részfolyamatok:

$A \rightarrow B$ izoterma θ_2 hőmérsékleten, q_2 hő felvétele

$B \rightarrow C$ adiabata ($q=0$)

$C \rightarrow D$ izoterma θ_1 hőmérsékleten, q_1 hő felvétele

$D \rightarrow A$ adiabata ($q=0$)

(Emlékezzünk:

Láttuk az adiabaták és az izotermák egyenleteit az ideális gázokra! A görbék kvalitatív alakja hasonló a teljesen általános esetben is.)

Belátható:

- q_1 és q_2 ellentétes előjelűek kell hogy legyenek
- q_1 előjele negatív, q_2 előjele pozitív

Vegyünk két testet, hajtsunk végre rajtuk Carnot-ciklusnak megfelelő körfolyamatot ellenkező irányban. Mindkét test ugyanahhoz a két hőtartályhoz kapcsolódjon. A θ_1 hőmérsékletű izotermán a felvett hőt jelölje q_1 és Q_1 . Mindig található lesz két egész (n és N) szám úgy, hogy $nq_1 = -NQ_1$. Ez azt jelenti, hogy n és N kör után a két test, valamint a hidegebb hőtartály is visszajut az eredeti állapotba. Az I. főtételemből értelmében a melegebb hőtartálynak is az eredeti állapotában kell lennie! Ebből pedig következik, hogy $nq_2 = -NQ_2$. Összefoglalva:

$$nq_1 = -NQ_1 \text{ és } nq_2 = -NQ_2$$

A két egyenletet egymással elosztva pedig

$$q_1/q_2 = Q_1/Q_2$$

Tehát a q_1/q_2 arány *minden testre* azonos függetlenül a minőségétől, méretétől, sőt független a nyomástól és a térfogattól is. Amitől egyedül függhet, az a hőtartályok empirikus hőmérséklete!

$$q_1/q_2 = f(\theta_1, \theta_2)$$

Hogy elkerüljük az előjelek összekeveredését:

$$\frac{|q_1|}{|q_2|} = f(\theta_1, \theta_2)$$

Mivel a munka, melyet X végez valamely külső testen

$$|w| = |q_2| - |q_1|,$$

ezért a melegebb hőtartályból származó hő azon része, mely munkává alakítható

$$\frac{|w|}{|q_2|} = \frac{|q_2| - |q_1|}{|q_2|} = 1 - f(\theta_1, \theta_2),$$

Ezt a hőerőgép hatásfokának nevezzük.

Második állítás:

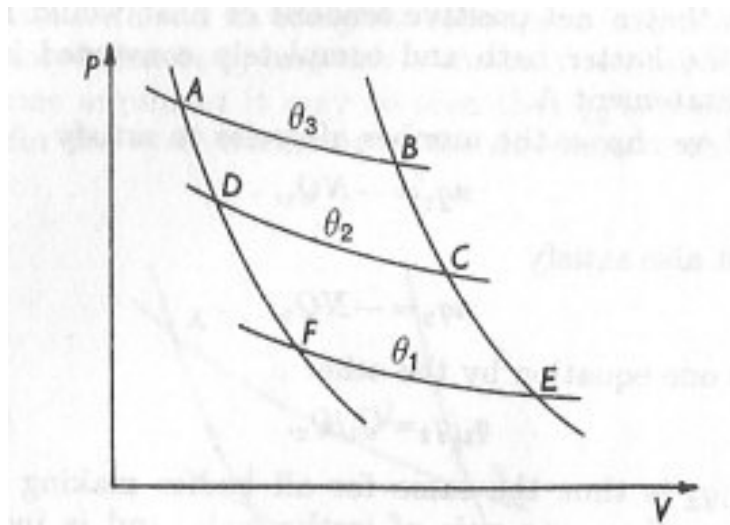
A két hő aránya kifejezhető mint

$$q_1/q_2 = T_1/T_2$$

ahol T_1 és T_2 definiálja a termodinamikai hőmérsékletet.

Tekintsünk három izotermát!

ÁBRA: Denbigh



Az $D \rightarrow C \rightarrow E \rightarrow F \rightarrow D$ körfolyamatra:

$$\frac{|q_1|}{|q_2|} = f(\theta_1, \theta_2)$$

Az $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$ körfolyamatra:

$$\frac{|q_2|}{|q_3|} = f(\theta_2, \theta_3)$$

Az $A \rightarrow B \rightarrow E \rightarrow F \rightarrow A$ körfolyamatra:

$$\frac{|q_1|}{|q_3|} = f(\theta_1, \theta_3)$$

A harmadik relációt elosztva a másodikkal elimináljuk q_3 -at:

$$\frac{|q_1|}{|q_2|} = \frac{f(\theta_1, \theta_3)}{f(\theta_2, \theta_3)}$$

Az első relációval összehasonlítva:

$$\frac{f(\theta_1, \theta_3)}{f(\theta_2, \theta_3)} = f(\theta_1, \theta_2)$$

Ez az egyenlet bármely θ_3 értékre igaz, s ez megköveteli, hogy az előző hányadosban a számlálóból és a nevezőből kiessen θ_3 .

Így

$$\frac{|q_1|}{|q_2|} = \frac{f(\theta_1)}{f(\theta_2)} \quad \text{és} \quad \frac{|q_2|}{|q_3|} = \frac{f(\theta_2)}{f(\theta_3)} \quad \text{és} \quad \frac{|q_1|}{|q_3|} = \frac{f(\theta_1)}{f(\theta_3)}$$

Szintén belátható, hogy

$$|q_3| > |q_2| > |q_1|,$$

s ebből

$$f(\theta_3) > f(\theta_2) > f(\theta_1)$$

Mivel θ az empirikus hőmérséklet, $f(\theta)$ éppen ilyen jó mértéke a hőmérsékletnek. Sőt! Legyen $f(\theta)$ a termodinamikai hőmérséklet, s jelöljük T -vel. A termodinamikai hőmérséklet így kielégíti a

$$\frac{|q_1|}{|q_2|} = \frac{T_1}{T_2}$$

relációt, ahol T_1 és T_2 pozitív számok, q_1 és q_2 jelöli a Carnot-ciklus során történő hőeffektusokat. Abszolút skálának is nevezik, hiszen a definíció független a test anyagától!

Most már csak a skála beosztása hiányzik, s ez természetesen önkényes kell hogy legyen. A skála beosztása úgy történt, hogy a beosztás megegyezzen a már korábban használt empirikus Celsius-féle skálával.

Ezek szerint, legyen T_s a telített vízgőz termodinamikai hőmérséklete 101325 Pa nyomáson, s legyen T_i az olvadó jég termodinamikai hőmérséklete 101325 Pa nyomáson. Definiáljuk a $T_s - T_i = 100$ különbséget. A

$$\frac{|q_s|}{|q_i|} = \frac{T_s}{T_i} = 1.366$$

hányados mérhető, s a két egyenlet kijelöli a termodinamikai hőmérsékleti skála kezdőpontját is, $-273,15$ °C-t.

Így a hatásfok:

$$\frac{|w|}{|q_2|} = \frac{|q_2| - |q_1|}{|q_2|} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

Közbevetés #1.

Emlékezzünk az ideális gázok tulajdonságai alapján definiált hőmérsékleti skálára (lásd Charles törvény). Megmutatható, hogy a két definíció ekvivalens. Az ideális gáz tulajdonságainak feltevésén alapuló hőmérsékleti skála, bár szűkebb modellen definiált, nagyobb praktikus jelentőséggel bír, hiszen a gyakorlati hőmérsékleti skálák alapjául szolgál. A Carnot-cikluson alapuló definíció elvi szempontból jelentős.

Közbevetés #2.

Az ideális gáz modellre a Carnot-ciklus mentén végzett munka és hőeffektusok explicit módon kifejezhetők. Lásd RM-jegyzet.

Harmadik állítás:

Az entrópia, melynek definíciója

$$dS \equiv (dq/T)_{\text{rev}},$$

egy állapotfüggvény. Az egyenletben dq egy reverzibilis folyamatban T hőmérsékleten abszorbeált hő.

Alkalmazzuk ezt a definíciót a Carnot körfolyamatra! A két izoterma mentén:

$$\int \frac{dq_1}{T_1} = \frac{q_1}{T_1} \quad \text{és} \quad \int \frac{dq_2}{T_2} = \frac{q_2}{T_2}$$

Az adiabaták mentén az entrópia megváltozása nulla ($dq=0$).

Ezért a teljes körfolyamatra:

$$\oint dS = \frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2}$$

Azt szintén tudjuk, hogy

$$\frac{q_1}{q_2} = -\frac{T_1}{T_2}$$

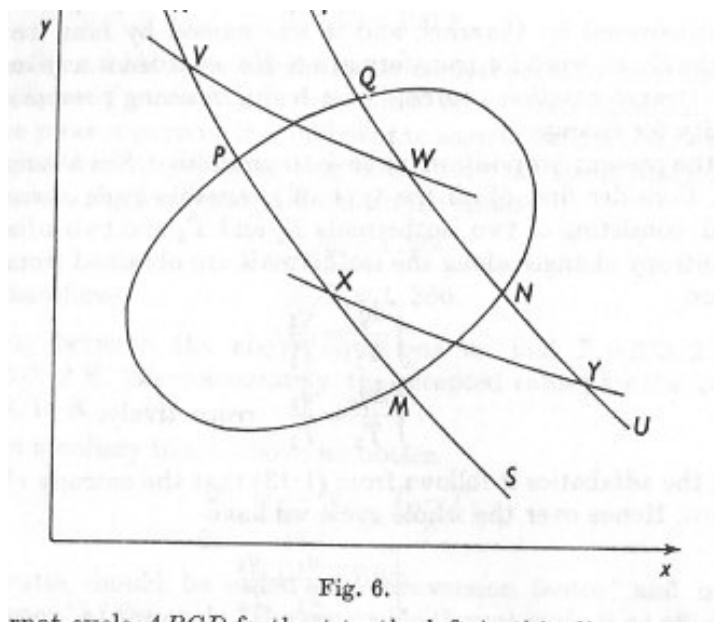
Vagyis

$$\oint dS = 0$$

A következő lépésben azt kell belátni, hogy ugyanez az eredmény érvényes bármilyen típusú reverzibilis változásra, annak nem szükséges két izotermából és két adiabatából állnia.

Egy általános erő-általános elmozdulás diagramban tekintsük PQ utat. Ezen utat keresztezi két adiabata RS és TU. A két adiabatát összeköthetjük egy izotermával úgy, hogy a PVWQ alatti terület (munka) ugyanaz legyen, mint a PQ alatti. Így a munka ugyanaz a két út mentén, de ugyanaz a hő is az I. főtétel miatt. Ugyanígy NM-re is található hasonló NYXM út.

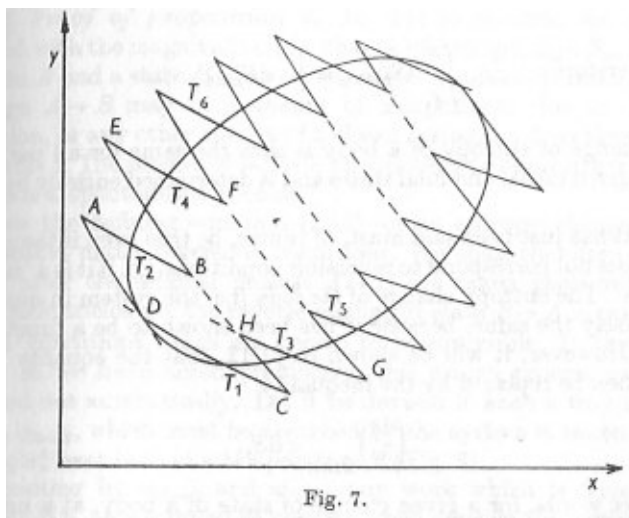
ÁBRA: Denbigh



Egy teljesen általános körfolyamatot helyettesíthetünk számos Carnot-ciklussal, melyről belátható, hogy

$$\sum \left(\frac{dq_i}{T_i} \right)_{rev} = 0,$$

ÁBRA: Denbigh



Ha az adiabaták nagyon közel vannak egymáshoz akkor a görbe mentén történő változásra is igaz lesz a fenti egyenlet, azaz

$$\oint dS_s = 0$$

Az s alsó index a rendszerre (system) utal (azaz a testre amely "körbejár" az állapotterben), s nem tartozik bele a környezet entrópia változása. Ez az egyenlet azt mutatja, hogy az *entrópia egy állapotfüggvény*.

Ezt könnyű belátni! Tekintsük a következő két állapot közötti változást:

$$(T_A, p_A) \rightarrow (T_B, p_B)$$

Hajtsuk végre ezt a változást egy α úton, majd térjünk vissza a kiindulási állapotba egy β úton. A teljes $A \rightarrow B \rightarrow A$ ciklusra:

$$\int_A^B dS_\alpha + \int_B^A dS_\beta = 0$$

Ezért

$$\int_A^B dS_\alpha = \int_A^B dS_\beta$$

Az entrópia tehát állapotfüggvény, csak a test állapotától függ!

Az entrópia extenzív mennyiség.

Vegyük észre, hogy eddig csak reverzibilis folyamatokról beszéltünk! Mi a helyzet irreverzibilis folyamatok esetén? Mivel az entrópia csak a test állapotától függ, ezért mindegy, hogy két állapot között milyen utat választunk (reverzibilis vagy irreverzibilis utat), a vizsgált rendszer entrópiájának megváltozása ugyanakkora lesz! Körfolyamat esetén ez természetesen nulla.

Akkor mi a különbség az irreverzibilis és a reverzibilis változás között?

Mindjárt ...

Addig emlékeztető: *A rendszer által végzett reverzibilis munka maximális, a rendszeren végzett reverzibilis munka minimális!*

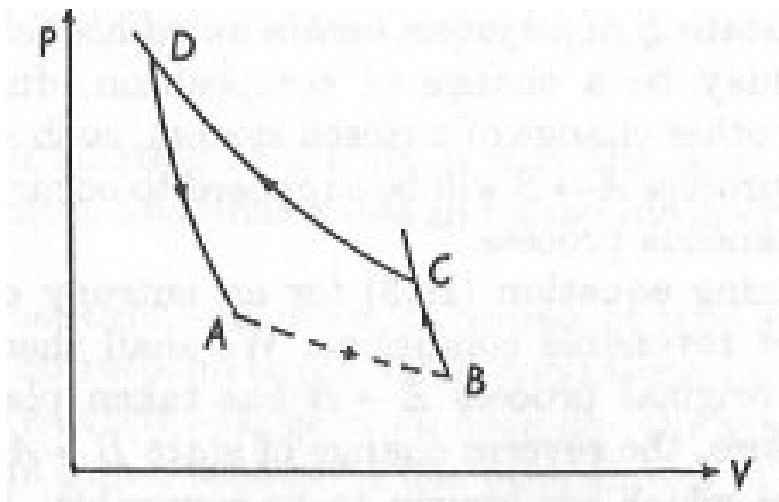
Negyedik állítás:

Egy adiabatikusan izolált rendszerben az entrópia megváltozása mindig pozitív az önként végbemenő folyamatokra, nulla a reverzibilis folyamatokra.

Az $A \rightarrow B$ folyamat entrópia változására vagyunk kíváncsiak adiabatikus feltételek mellett ($dq_{AB}=0$). Tételezzük fel, hogy a folyamat önként végbemegy, azaz irreverzibilis.

Tételezzük fel, hogy a visszafelé vezető $B \rightarrow A$ folyamatot reverzibilis úton hajtjuk végre, két adiabata és egy T hőmérsékletű izoterma segítségével.

ÁBRA: Denbigh



Könnyen belátható, hogy

$$q_{BA} = w_{AB} + w_{BA}$$

ahol a munka alatt itt a rendszer által végzett munkát értjük. Belátható a Kelvin-axióma segítségével, hogy q_{BA} csak negatív lehet! Ezért a testre vonatkozóan a reverzibilis $B \rightarrow A$ folyamatot kísérő entrópia változás negatív:

$$S_A - S_B = \frac{q_{BA}}{T}$$

Ebből pedig a körfolyamat miatt következik, hogy az adiabatikus körülmények között önként lejátszódó $A \rightarrow B$ folyamatra az entrópia megváltozásának pozitívnak kell lennie!

Az $A \rightarrow B$ folyamat irreverzibilitása abból fakad, hogy az eredeti A állapotot csak egy hőtartályból származó hő transzfer segítségével lehetett helyreállítani. Így viszont a helyreállítás nem tökéletes a világban, hiszen a hőtartály állapota megváltozott. Az univerzum többé nem állítható vissza eredeti állapotába. A folyamat irreverzibilis! (Az eredeti $A \rightarrow B$ folyamat során entrópia keletkezett!)

(Kíséreljük meg, ugyanis, a körfolyamatot végrehajtani az ellenkező irányban is. Az ADCB út során a fürdő q_{BA} hőt vesz fel, eredeti állapot visszaáll, viszont a BA út megismételt megtételéhez ismét entrópiát kell kreálnunk!)

Idézzük fel a reverzibilis ciklust: az entrópia állandó maradt a körfolyamat során, beleértve a hőtartály entrópiáját is. Ezért ha a folyamatot fordított irányban is elvégzem, az univerzum változatlan marad. A folyamat megfordítható, reverzibilis!

A II. FŐTÉTEL

a) Az entrópia, melyet a

$$dS \equiv (dq/T)_{\text{rev}},$$

összefüggés definiál, állapotfüggvény.

Az entrópia extenzív mennyiség, mértékegysége: $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

A moláris entrópia intenzív mennyiség, mértékegysége: $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

b) Egy rendszer entrópiája adiabatikus körülmények között sohasem csökkenhet. Az entrópia növekszik irreverzibilis folyamatokban, míg állandó marad reverzibilis folyamatokban.

Vagyis:

$$dS \geq 0,$$

ahol S az adiabatikus rendszer entrópiája.

Több termikus kontaktusban álló részrendszerre, melyek összességében adiabatikusan elszigeteltek

$$\sum dS_i = d\sigma \geq 0$$

Vegyünk most egy példát, egy hőtartályt és egy termodinamikai rendszert, termális kontaktusban a hőtartállyal. Az egész rendszer adiabatikusan elszigetelt. Ekkor:

$$dS_s + dS_r = d\sigma$$

s : rendszer (system)

r : hőtartály (reservoir)

Tételezzük fel, hogy egy változás történik a rendszerben, de olyan lassan, hogy a hőtartály T_r hőmérséklete nem változik. Ekkor

$$dS_r = -dq/T_r$$

Ez igaz a hőtartályra, akár reverzibilis, akár irreverzibilis a folyamat! Így

$$dS_s - dq/T_r = d\sigma,$$

vagy alternatív módon:

$$dq/T_r \leq dS_s$$

Mit is jelent ez?

$$dq/T_r \leq (dq/T_r)_{rev}$$

Reverzibilis folyamatban a rendszer által felvett hő nagyobb mint az irreverzibilis esetben, illetve a rendszer által leadott hő kisebb mint az irreverzibilis esetben.

c) Olyan rendszer esetén, mely környezetével hőt és/vagy anyagot cserélhet ki, az entrópia nőhet, de csökkenhet is!

Példa:

- az élő organizmusok nyitottak a környezetre
- a Nap folyamatosan termális energiát veszít sugárzás formájában