

## MATEMATIKAI KIEGÉSZÍTÉS: INTEGRÁLÁS III.

### A határozatlan integrál, a primitív függvény

1. Egy intervallumon differenciálható  $F(x)$  függvény az  $f(x)$  függvény primitív függvénye, ha az intervallum minden  $x$  helyén

$$F'(x) = f(x)$$

Az  $f(x)$  függvény primitív függvényeinek összességét valamely intervallumban az  $f(x)$  függvény határozatlan integráljának nevezzük. Jele:

$$\int f(x) dx$$

Ha az  $F(x)$  függvény az  $f(x)$  függvény primitív függvénye, akkor

$$\int f(x) dx = F(x) + C$$

2. Néhány határozatlan integrál:

$$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} \quad n \neq -1, \text{ egész}$$

$$\int \frac{dx}{x} = \ln|x| \quad x \neq 0$$

$$\int \sin x dx = -\cos x$$

$$\int \cos x dx = \sin x$$

$$\int e^x dx = e^x$$

3. Határozott integrál kiszámítása a határozatlan integrál segítségével (Newton-Leibniz tétel):

Ha az  $F(x)$  függvény az  $[a, b]$  intervallumon az  $f(x)$  függvény primitív függvénye, akkor az  $\int_a^b f(x) dx$  határozott integrált a következőképp fejezhetjük ki:

$$\int_a^b f(x) dx = [F(x)]_a^b = F(b) - F(a)$$

## A II. FŐTÉTEL KÖVETKEZMÉNYEI

### AZ EGYENSÚLY KRITÉRIUMA

Tekintsünk egy elszigetelt rendszert:

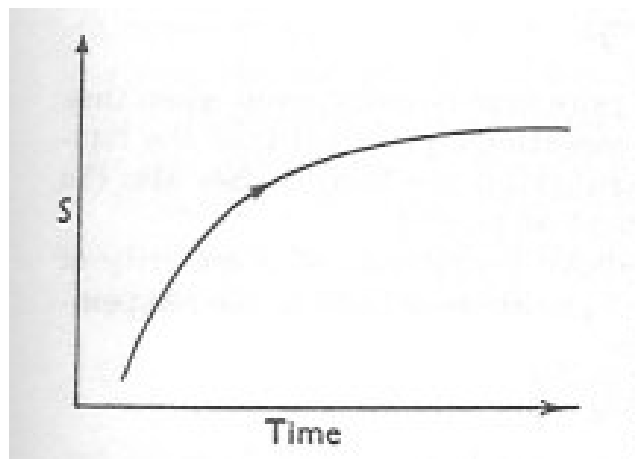
$$dw=0, dq=0 \rightarrow dU=0$$

Ebben a rendszerben is végbemehet változás, pl. fázisátalakulás, kémiai reakció, stb. Ennek feltétele (hiszen a rendszer adiabatikusan is izolált):

$$dS \geq 0 .$$

Legyen egy  $A+B \rightleftharpoons C$  egyensúlyra vezető reakció. A és B összekeverése után C folyamatosan termelődik, ameddig az entrópia növekszik. Előbb-utóbb elérünk egy olyan állapotot, elegyet, ahol az entrópia már nem növekszik, maximumot vesz fel. Ekkor beáll az egyensúly. Természetesen ez C-ből kiindulva is elérhető.

ÁBRA: Denbigh



Általában az állandó energiájú és térfogatú rendszerekben az egyensúly elérésének feltétele az entrópia maximumának elérése!

Az entrópiát így is lehet definiálni! (Ld. Callen ...)

Sebességről nem beszélünk!

## REVERZIBILIS FOLYAMATOK

Az  $A \rightarrow B \rightarrow A$  folyamat reverzibilis, ha úgy vihető véghez, hogy a folyamat teljes lejátszódása, majd fordított irányban történő véghez vitele után nem marad változás semmilyen más testben, sehol máshol a világegyetemben.

Mit jelent ez a termodinamika nyelvén? Reverzibilis folyamatban a rendszer és környezetének teljes entrópiája állandó marad.

### Termális egyensúly

Egy X test *csak hőt vehessen fel, vagy adhasson le* (ilyen egy hőtartály is!). Ekkor:

$$dq = dU .$$

Ekkor  $dq$  egyenlő egy állapotfüggvény megváltozásával, vagyis mindig ugyanannyi akármilyen úton is hajtunk végre két adott állapot közötti folyamatot.

Ezért:

$$dq/T = dS$$

akár reverzibilis a változás, akár nem.

Legyen egy testünk  $T_2$  hőmérsékletű, és történjen  $dq$  nagyságú hőleadás egy másik testnek, mely  $T_1$  hőmérsékletű. Vegyük észre, hogy  $dq$  csak a hő nagysága, így pozitív mennyiség. A folyamat során az entrópia teljes megváltozása:

$$\begin{aligned} dS &= dS_1 + dS_2 \\ &= \frac{dq}{T_1} - \frac{dq}{T_2} \\ &= \frac{dq(T_2 - T_1)}{T_1 T_2} \end{aligned}$$

Tudjuk, hogy  $dS$  pozitív, ezért  $(T_2 - T_1)$ -nek is pozitívnak kell lennie, azaz  $T_2 > T_1$ . A hőleadás a magasabb hőmérsékletű test felől történik az alacsonyabb felé. Ez a folyamat addig tart, amíg  $T_2$  meghaladja  $T_1$ -et. Ekkor beáll a termális egyensúly.

(Az összes korábbi feltételezésünkkel összhangban vagyunk eddig, azaz nem borult még fel az axiómák által megalapozott építményünk!)

A változás (hőcsere) akkor reverzibilis, ha  $T_2$  csak infinitezimálisan haladja meg  $T_1$ -et, így a folyamat entrópiaváltozása  $dq dT/T_1 T_2$  nagyságú, s zérushoz tart. Ellenkező esetben a hőcsere irreverzibilis, entrópia keletkezésével jár.

Emlékeztető: (TD. I. főtétele)

„*Hő*: a rendszer és környezete között, a molekuláris ütközések által közvetített energiacsere. Ha ez a megváltozás végtelenül lassú és egyensúlyi állapotok sorozatán keresztül történik, reverzibilis hőcseréről beszélünk.”

Szintén beláttuk:

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

## Mechanikai egyensúly

Ha egy TD-i rendszer nyomása  $p$  és egy  $p-dp$  nyomással szemben kitágul, akkor a test által végzett munka  $(p-dp)dV$ . A test eredeti állapotba történő visszaállításához  $p+dp$  külső nyomás szükséges. A két munka csak akkor lesz egyenlő, azaz akkor elégíti ki a reverzibilitás feltételét, ha  $dp \rightarrow 0$ .

Emlékeztető: (TD. I. főtétele)

„*Munka*: energiacsere a rendszer és környezete között, mely nem az individuális molekulák közötti ütközésből származik, hanem a rendszer és környezete határa tulajdonságának (méretének, elektromos tulajdonságainak) megváltozásából. Ha ez a megváltozás végtelenül lassú és egyensúlyi állapotok sorozatán keresztül történik, reverzibilis munkáról beszélünk.”

Láttuk, de nem láttuk be:

A rendszer által végzett reverzibilis munka maximális, a rendszeren végzett reverzibilis munka minimális!

## MAXIMÁLIS MUNKA (REVERZIBILIS FOLYAMATOK)

Vizsgáljuk meg X TD-i rendszerünk, melynek állapota A-ról B-re változik.  
A TD. I. főtétele szerint:

$$U_B - U_A = q + w$$

Ha a rendszer  $dq$  hőt vesz fel egy  $T_r$  hőmérsékletű hőtartálytól, akkor az entrópia megváltozása (ezt már láttuk korábban):

$$dS_s = \frac{dq}{T_r} + d\sigma$$

ahol  $d\sigma$  a keletkezett entrópia, mely pozitív vagy nulla. Az I. főtételből:

$$dq = dU_s - dw$$

ezért

$$dS_s = \frac{dU_s - dw}{T_r} + d\sigma,$$

vagy

$$-dw = T_r dS_s - dU_s - T_r d\sigma$$

Ebből pedig következik,

$$-dw \leq T_r dS_s - dU_s.$$

Az egyenletben  $dw$  a rendszeren végzett munka, a rendszer által végzett munka tehát  $-dw$ .

Ha  $T_r$  állandó a folyamat során (azaz a hőtartály nagy), akkor az egyenlet integrálásával

$$-w \leq T_r (S_B - S_A) - (U_B - U_A)$$

Az egyenlet jobb oldala egy adott érték, független az  $A \rightarrow B$  úttól (állapotfüggvények). Így a rendszer által végzett munka,  $-w$ , irreverzibilis esetekben mindig kisebb az egyenlet jobb oldalánál, reverzibilis esetekben ( $d\sigma=0$ ) éppen egyenlő a jobb oldallal. Így a rendszer által végzett munka maximális a két állapot közötti reverzibilis változások során! Az irreverzibilis utakon a rendszer által állandó hőmérsékleten végzett kisebb munka következménye a kisebb hőfelvétel (ld. I. főtételt).

Ha a fenti egyenletet mínusz eggyel megszorozzuk, világos lesz, hogy a rendszeren végzett munka minimális a két állapot közötti reverzibilis változások során! Az irreverzibilis utakon, állandó hőmérsékleten a rendszeren végzett nagyobb munka következménye a nagyobb hőleadás (ld. I. főtételt) – energia disszipálódik hő formájában.

## AZ ENTRÓPIA FÜGGVÉNY

→ extenzív mennyiség

→ intenzív mennyiség: moláris entrópia

Emlékszünk még?  $I_3=f(I_1,I_2)$

Emlékszünk még?

→ TD-i rendszerek jellemzése állapotjelzőkkel

→ állapotfüggvények, pl. belső energia,  $U$ , entalpia,  $H$   
bevezetése

→ kell még valami a 2. típusú új kérdésekhez: entrópia,  $S$   
bevezetése

→ állapotfüggvény (potenciálfüggvény) – egyszerű TD-i rendszerekre:

$$S=S(V, T, n) \text{ vagy } S=S(p, T, n), \text{ vagy } S=S(p, V, n)$$

vagy esetleg

$$S=S(U, V, n) \text{ vagy } S=S(H, p, n)$$

Ez utóbbiakról majd kicsit később!

→ melyik függvénykapcsolatot választjuk?

→ amelyik valamilyen szempontból kényelmes ...

→ az entrópia teljes differenciálja (egyelőre önkényesen) a második függvényre:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left( \frac{\partial S}{\partial n} \right)_{p,T} dn$$

Ez a forma kedvezőnek néz ki, de lesz még más használható alak is!

→ a teljes differenciál egyszerűsödik bizonyos változók állandó értéken tartásával. Ha például az anyagmennyiség és a hőmérséklet is állandó ( $dn=0$ ,  $dT=0$ ), akkor:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,n} dp$$

→ állapotfüggvény (potenciálfüggvény) – bonyolultabb TD-i rendszerekre:

$$S=S(p, T, n_1, n_2, n_3, \dots, A, q, \xi)$$

$$\begin{aligned} dS = & \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,n_1,n_2,\dots,A,q,\xi} dp + \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,n_1,n_2,\dots,A,q,\xi} dT \\ & + \left( \frac{\partial S}{\partial n_1} \right)_{p,T,n_2,n_3,\dots,A,q,\xi} dn_1 + \left( \frac{\partial S}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1,n_3,\dots,A,q,\xi} dn_2 + \dots \\ & + \left( \frac{\partial S}{\partial A} \right)_{p,T,n_1,n_2,\dots,q,\xi} dA + \left( \frac{\partial S}{\partial q} \right)_{p,T,n_1,n_2,\dots,A,\xi} dq \\ & + \left( \frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{p,T,n_1,n_2,\dots,A,q} d\xi \end{aligned}$$

→ Milyen változásokat (folyamatokat) vizsgálunk majd:

- mechanikai folyamatok (térfogat, felület változtatása)
- termális folyamatok
- anyagmennyiség változtatása (pl. fázisátmenet: olvadás, párolgás ...)
- elektromos töltés mennyiségének változtatása
- kémiai reakció ( $S$  függ  $\xi$ -től is)

Emlékezzünk meg a belső energia és az entalpia függvényről is!



# FOLYAMATOK ENTRÓPIAVÁLTOZÁSAI

## Az entrópia hőmérsékletfüggése

A TD. II. főtételéből

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

Reverzibilis folyamatokra a definiáló egyenlet integrálásával (egy változót, mondjuk  $p$ -t rögzítünk!)

$$S(T_2) = S(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

Az állandó nyomású hőkapacitás definíciójából tudjuk (ha nincs egyéb munka)

$$dq = C_p dT .$$

Így állandó nyomáson

$$S(T_2) = S(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} .$$

Hasonlóképpen, állandó térfogaton

$$S(T_2) = S(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v dT}{T} .$$

Visszatérve az állandó nyomáson alkalmazott egyenlethez, az egyenlet tovább egyszerűsödik, ha a vizsgált  $T$  tartományban  $C_p$  nem függ a hőmérséklettől (vigyázat, ez nem az általános eset!):

$$S(T_2) = S(T_1) + C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = S(T_1) + C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Természetesen a  $C_p$ -t és a  $C_v$ -t tartalmazó egyenletek arra utalnak, hogy az  $S=S(V, T)$  vagy  $S=S(p, T)$  felírás hasznos lehet.

Az entrópia teljes megváltozását  $p$  és  $T$ , vagy a  $V$  és  $T$  függvényében a teljes differenciál integrálásával kaphatjuk meg. Erre később még visszatérünk a

$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$  és a  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$  parciális differenciálhányadosok kiértékelése után.

### Fázisátalakulások entrópia változása a fázisátalakulási hőmérsékleten

A folyamatok: fagyás, párolgás, szublimáció

A termokémiai vizsgálatainknál láttuk (és ez következik az entalpia definíciójából is), hogy a fázisátalakulási hőmérsékleten, állandó nyomáson, moláris anyagmennyiség fázisátalakulását kísérő hő,  $\Delta_{\text{trs}}H$ , a fázisátalakulási (moláris) entalpia. Ezen a hőmérsékleten a fázisátalakulás reverzibilis folyamat, így a folyamatot kísérő moláris entrópia változás:

$$\Delta_{\text{trs}}S = \Delta_{\text{trs}}H / T_{\text{trs}}.$$

Vegyük észre, hogy exoterm folyamatokra (fagyás, kondenzálódás) a fázisátalakulást kísérő entrópiaváltozás negatív, endoterm folyamatokra (olvadás, párolgás) pozitív.

Tanulságos tapasztalati szabály a Trouton-szabály, mely szerint számos folyadékra a standard párolgási entrópia változások közel azonosak.

### Az entrópia hőmérsékletfüggése – fázisátalakulással, állandó nyomáson, térfogaton

Hasonlóan az entalpiaváltozásokhoz, az 1(s)→2(l) változásra vonatkozó standard entrópia számítása (természetesen állandó nyomáson!):

$$S_m^\circ(l, T_2) = S_m^\circ(s, T_1) + \int_{T_1}^{T_{tr}} \frac{C_{p,m}^\circ(s)}{T} dT + \Delta_{fus} S^\circ + \int_{T_{tr}}^{T_2} \frac{C_{p,m}^\circ(l)}{T} dT$$

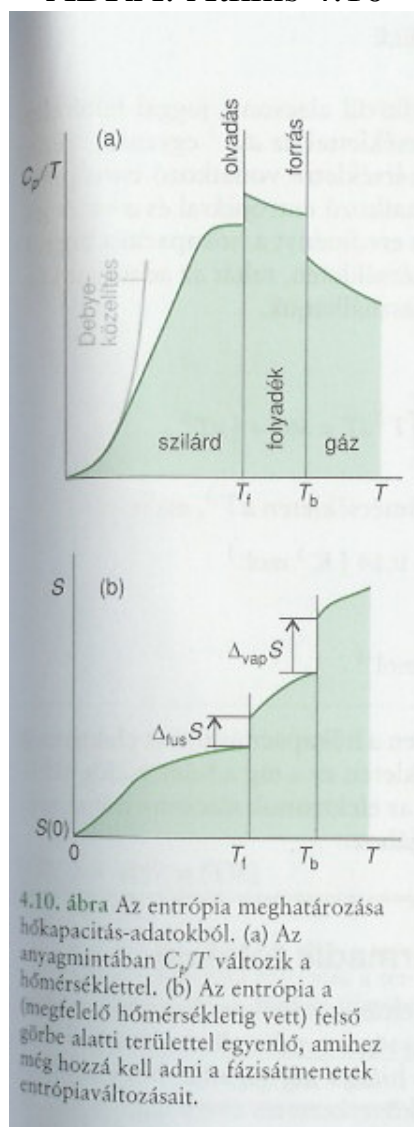
Az entrópia számítása állandó térfogaton:

$$S_m(l, T_2) = S_m(s, T_1) + \int_{T_1}^{T_{tr}} \frac{C_{v,m}(s)}{T} dT + \Delta_{fus} S + \int_{T_{tr}}^{T_2} \frac{C_{v,m}(l)}{T} dT$$

Ha ismernénk az entrópia értékét a  $T=0$  hőmérsékleten, akkor az entrópiát bármely hőmérsékleten meg tudnánk adni a hőkapacitások ismeretében.

A hőkapacitások mérhetők kalorimetriásan, az integrálás grafikusan vagy polinom illesztéssel elvégezhető:

ÁBRA: Atkins 4.10



A legalacsonyabb hőmérsékleteken (ahol e mérés már problematikus) az ún. Debye-extrapolációt alkalmazzák, mely szerint  $C_p \sim T^3$ .

Mi is az entrópia értéke  $T=0$  hőmérsékleten? Erről szól majd a TD. III. főtétele! A kérdést egyelőre nyitva hagyjuk ...

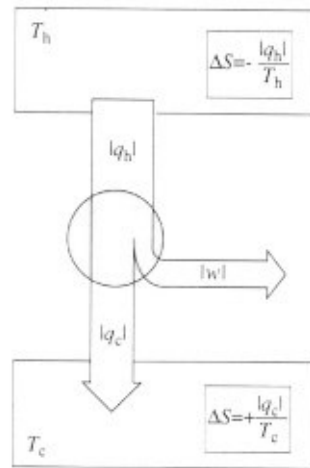
### Kémiai reakciókat kísérő entrópiaváltozások

Standard entrópiákkal: 
$$\Delta_r S^\circ = \sum_B \nu_B S_m^0(B)$$

## A TD. II. FŐTÉTELE: NÉHÁNY PRAKTIKUS KÉRDÉS

### A hőerőgépek hatásfoka

ÁBRA: Atkins 1. kiadás 4.6



4.6. ábra Az erőgép termodinamikai háttere. Ha  $|q_h|$  energiamennyiséget vonunk el a meleg hőtartályból, akkor az entrópia  $|q_h|/T_h$ -vel csökken; ha  $q_c$  hőt adunk át a hideg hőtartálynak, akkor entrópiája  $q_c/T_c$ -vel megnő. Feltéve, hogy  $T_c < T_h$ , a teljes entrópiaváltozás pozitív lesz még akkor is, ha kevesebb energia érkezik meg a hideg hőtartályba, mint amennyi a melegből távozott. A  $|q_h| - |q_c|$  különbséget munkaként lehet visszatartani, az egész folyamat önként megy végbe.

A Carnot körfolyamatnál már definiáltuk a hatásfokot:

$$\eta = \frac{|w|}{|q_h|} = \frac{|q_h| - |q_c|}{|q_h|} = \frac{T_h - T_c}{T_h},$$

ahol  $T_h > T_c$ . Az egyenlet jelentősége, hogy rámutat, egy motor nem tudja a hőt 100 % hatékonysággal munkává alakítani. Az egyenlet levezethető az entrópia növekedés megkövetelésével is!

$$\Delta S = \frac{|q_c|}{T_c} - \frac{|q_h|}{T_h} > 0$$

A feltétel teljesül, ha

$$|q_c| \geq |q_h| \frac{T_c}{T_h}.$$

Ezért

$$w_{\max} = |q_h| - |q_{c,\min}| = |q_h| \left( 1 - \frac{T_c}{T_h} \right)$$

Ebből pedig ugyanazt az eredményt kapjuk, mint a Carnot-ciklusnál.

Ha  $T_c \rightarrow 0$ , akkor  $\eta \rightarrow 1$ . Ennek ellenére, a gyakorlatban a hatásfok növeléséhez a működési hőmérsékletet ( $T_h$ ) emelik.

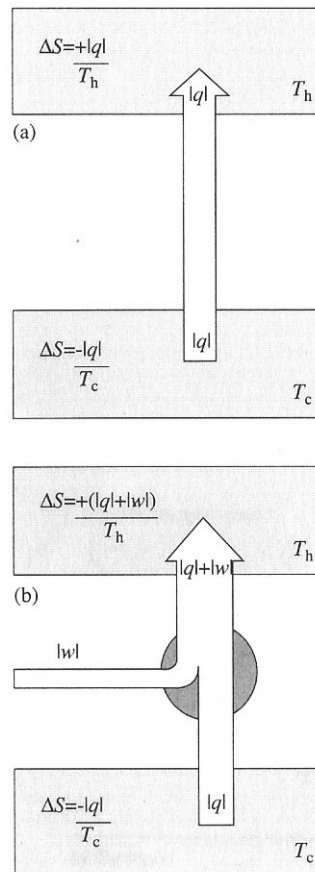
Érdekes megjegyzés: ha 0 K hőmérsékletű hőtartály létezne, akkor nem létezne a világon az „energiahiány” kifejezés! (előzetes a TD. III. főtételéhez)

Egy tipikus hőerőmű 550 °C-ra túlhevített vízgőzt és kb. 100 °C hőmérsékletű hűgyűjtőt tartalmaz. A hatásfok így kb. 55%, a teljes átadott hő 45%-a a hűgyűjtőbe (majd a környezetbe) kerül. Ez biztosítja, hogy a folyamat önként végbe menjen és entrópia termelődjön.

## A hűtés termodinamikája

Hűtés: hő átvitele hidegebb környezetből melegebbe. A folyamat befektetett munkát igényel.

ÁBRA: Atkins 1. kiadás 4.8



**4.8. ábra** (a) Amikor az energia hő formájában elhagyja a hőtartályt és belép egy melegebbe, akkor a teljes folyamat entrópiája csökken, és így a folyamat nem spontán. (b) Ha az energiaáramhoz munka formájában még energiát adunk, és azután az a melegebb hőtartályban hőként szétszóródik, akkor elegendő extra entrópiát lehet termelni ahhoz, hogy a hideg hőtartály entrópiájában bekövetkezett csökkenés túlkompenzálódjék; tehát a teljes folyamat önként lejátszódik.

A folyamat során  $|q_c|$  hőt vonunk el a hidegebb hőtartályból, s azt a melegebb tartály veszi fel. Ekkor a hidegebb hőtartály entrópiája csökken, a melegebbé nő, de kevesebbel:

$$\Delta S = -\frac{|q_c|}{T_c} + \frac{|q_c|}{T_h} = -|q_c| \left( \frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_h} \right) < 0$$

Ez tehát nem spontán folyamat. Ahhoz hogy entrópiát termeljünk, munkát kell végezni, ami hővé alakítva a melegebb hőtartályba jut, s így elég entrópiát állít elő ahhoz, hogy a teljes entrópiaváltozás most már pozitív legyen.

Példa a hűtőgépekben a kompresszor munkája, mely összenyomja a már kitágult gázt. A gáz kitáguláskor lehül, hőt von el a hűtőszekrény belsejétől, majd a kompresszor a gázt összenyomja, s a felszabadult hő a környezetbe távozik a külső hűtőrácsról.

A folyamat hatékonyságát a teljesítménytényező ( $c$ ) jellemzi:

$$c = \frac{|q_c|}{|w|}$$

Ha kevesebb a befektetett munka, akkor a működés hatékonyabb. Ennek nagyobb  $c$  érték felel meg. Reverzibilis határesetben megmutatható:

$$c_{rev} = \frac{T_c}{T_h - T_c}$$

Ha  $T_h$  és  $T_c$  között kicsi a különbség, akkor kicsi munkával elérhető a hőtranszfer. A hőmérsékletkülönbség növekedésével a teljesítménytényező csökken.

### A hőszivattyú

Fordított hűtőgép: hő eltávolítása a hidegebb hőtartályból és hő átvitele a melegebb hőtartályba. Célja a fűtés a meleg oldalon. Melegebb tartály: lakás. Hidegebb tartály: környezet talaja.

Hatástényezője:

$$c = \frac{|q_h|}{|w|},$$

s ebből a reverzibilis esetre:

$$c_{rev} = \frac{T_h}{T_h - T_c}.$$