

### 3. A termodinamika II. főtétele

#### 3.1. Reverzibilis és irreverzibilis folyamatok

Valamely rendszerben lezajló folyamatot akkor tekinthetünk reverzibilisnek (megfordíthatónak), ha a rendszer a folyamat előtti kezdőállapotba hozható anélkül, hogy a környezetben bármiféle változás maradna visszsa. Ha azonban a kezdőállapot környezeti változás nélkül nem állítható vissza, akkor a folyamat irreverzibilis (meg nem fordítható).

A természetben végbemenő folyamatok, amint arról már szó volt, mindig irreverzibilisek, ez tapasztalati tény. Úgy is fogalmazhatunk, hogy a természetes folyamatok egyirányúak, s ahhoz, hogy egy rendszerben a természetessel ellentétes irányú folyamat létrejöjjön, külső (környezeti) beavatkozás szükséges. Ez azonban maradó változást jelent, s irreverzibilis folyamatot. A termodinamika II. főtétele ez a tapasztalati törvény, amelynek sokféle speciális megfogalmazása ismert aszerint, hogy melyik irreverzibilis folyamatra gondolunk. Ilyen megfogalmazás pl. az, amely Clausiustól származik.

"A hő önként sohasem adódik át egy alacsonyabb hőmérsékletű testről egy magasabb hőmérsékletű testre".

Ebben a megfogalmazásban a hangsúly az önként szón van, ez azt a mindig tapasztalt tényt fejezi ki, hogy a hőátadás mindig egyirányú és mindig a magasabb hőmérsékletről az alacsonyabb felé irányul.

Általánosságban a II. főtételel úgy fejezhető ki, hogy "a természetes folyamatok irreverzibilisek".

A valóságban tehát reverzibilis folyamat nincs, csupán idealizált határesetként képzelhető el, jelentősége mégis nagy, mivel a valóságos folyamatok irreverzibilitásának mértékét a reverzibilis határesettel összehasonlításban lehet megadni.

Ahhoz, hogy egy folyamat reverzibilis legyen, több feltételnek kell teljesülnie. Mindenekelőtt a folyamattal egybekötött állapotváltozásnak kvázistatikusnak kell lennie, azonkívül semmiféle disszipatív hatásnak nem szabad fellépnie. Az ilyen folyamat belsőleg reverzibilis. Ha ezen felül még a rendszer környezetében sem lépnek fel irreverzibilitások, a folyamat külsőleg is reverzibilisnek tekinthető. Példaként említhető egy dugattyús gép hengerében helyet foglaló gáz (zárt rendszer) munkafolyamata. A folyamat során a gázban fellépő örvénylések, disszipatív hatások a folyamat szempontjából belső irreverzibilitásoknak minősülnek. Ezzel szemben a dugattyú és a henger fala közötti surlódás, amely a folyamat során bekövetkező elmozdulás eredménye, a gáz (zárt rendszer) szempontjából külső

irreverzibilitásnak számít. Vagy pl. a környezet és egy adott rendszer határán a hőmérsékletkülönbség hatására létrejövő hőátadási folyamat a rendszerre nézve külső irreverzibilitás; ennek ellenére a rendszerben lejátszódó folyamatok elvileg még lehetnek reverzibilisek, s ebben az esetben a reverzibilis folyamatokra megismert összefüggések érvényesek és alkalmazhatók.

### 3.2. A II. főtétel mennyiségi megfogalmazása

Az irreverzibilitások mértékének meghatározása a műszaki gyakorlatban előforduló feladat. Ehhez olyan állapotjelzőre van szükség, amelynek segítségével az irreverzibilis folyamat kezdő- és végső állapotának ismeretében az irreverzibilitás mennyiségileg számítható. Ez az állapotjelző az entrópia. Az entrópia definíciójához különböző, a II. főtételen alapuló megfontolásokra van szükségünk.

#### 3.2.1. A II. főtétel alkalmazása adiabatikus rendszerekre

Egyszerű zárt adiabatikus rendszer állapotváltozására felírható a belső energiát definiáló

$$U_2 - U_1 = W_{12ad} = - \int_1^2 p dV + W_{12surl}$$

kapcsolat. Eszerint az adiabatikus rendszer belső energiája munka betáplálásával vagy elvonásával változtatható meg. Amíg azonban a térfogatváltozási munka lehet pozitív, vagy negatív, addig a surlódási munka csak pozitív lehet. A surlódási munkát csak befektetni lehet, miközben az adiabatikus rendszer belső energiája nő; ez egyirányú, természetes folyamat. Ennek ellenkezőjét, ti. hogy a belső energia rovására térfogatváltozás nélküli surlódási munkát adiabatikus rendszerből el lehetne vonni, még soha senki nem tapasztalta.

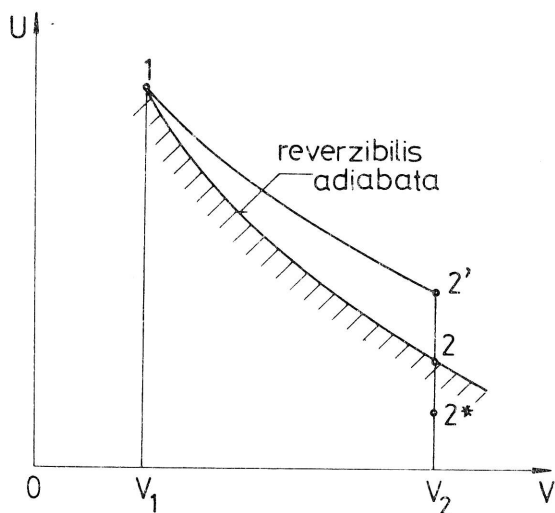
A fentiek szerint egy adiabatikus rendszer belső energiáját térfogatváltozás nélkül csak növelni lehet, csökkenteni nem. Erre a  $V=áll.$  feltétel melletti folyamatra írható, hogy

$$\left. (U_2 - U_1) \right|_{V=áll} = W_{12surl} \geq 0.$$

A 23. ábra egy ilyen zárt adiabatikus rendszer lehetséges állapotait tünteti fel  $U, V$  diagramban. Az 1 ponton keresztül be van rajzolva egy olyan állapotváltozási görbe, amely reverzibilis expanzió, ill. kompresszió felel meg. Erre a szükségszerűen kvázistatikus állapotváltozásra írható, hogy

$$dU + p dV = 0.$$

A reverzibilis adiabata az  $U, V$  síkot két részre osztja. Az adiabata fölötti állapotok olyanok, amelyeket a rendszer az 1 kezdőállapotból kiindulva elérhet. Ezzel szemben a reverzibilis adiabatikus görbe alatti állapotok az 1 állapotból kiindulva elérhetetlenek. Ennek igazolására feltűntünk a 23. ábra reverzibilis adiabatáján egy olyan tetszőleges 2 állapotot, amelyben a rendszer térfogata  $V_2$ . Ez a 2 állapot az 1-ből kiindulva elérhető, sőt az adiabatikus görbe feletti  $2'$  állapot is, amelyben a rendszer térfogata  $V_2$ . Ehhez ui. nem kell más, mint  $V_2 = \text{áll.}$  melletti  $W_{22', \text{surl}}$  surlódási munka befektetése. Ezzel szemben a  $V_2 = \text{áll.}$  függőlegesen kijelölt  $2^*$  állapot az 1 kezdőállapotból kiindulva nem érhető el, mert ehhez térfogatváltozás nélkül kellene az adiabatikus rendszer belső energiáját csökkenteni, ami az előzőek szerint lehetetlen.



23. ábra

A fentieket úgy foglalhatjuk össze, hogy egy egyszerű adiabatikus rendszer számára adott kezdőállapotból kiindulva mindazok az állapotok elérhetetlenek, amelyekben a belső energia kisebb, mint a reverzibilis folyamat által elérhető azonos térfogatu állapot belső energiája. Ez egyttal azt is jelenti, hogy egy adiabatikus rendszer adott kezdő és végső térfogat között lejátszódó valamennyi folyamata esetén a reverzibilis folyamat szolgáltatja a legnagyobb munkát, mert ez a

$$-(W_{12})_{\text{ad}} = U_1 - U_2$$

kapcsolat szerint éppen a belső energiaváltozással egyenlő, és ez a fenti feltételek mellett reverzibilis folyamat esetén a legnagyobb. A II. főtétel segítségével tehát bizonyítást nyert, hogy adiabatikus rendszerek esetén energetikailag a reverzibilis folyamat a legkedvezőbb, mert a rendszer belső energia formájában rendelkezésre álló tartalékát a reverzibilis folyamat a lehető legnagyobb mértékben munkává alakítja.

Látható, hogy amíg a munka tetszőleges mértékben belső energiává alakítható, addig a belső energia munkává alakításának a II. főtétel által megszabott korlátai vannak. Ilyen szempontból nézve a belső energia nem teljes értékű energia.

### 3.2.2. Az entrópia definíciója

Az előzőek szerint adiabatikus rendszer folyamataira a

$$dU + pdV \geq 0$$

összefüggés írható fel, amelyben az egyenlőség reverzibilis, az egyenlőtlenség irreverzibilis esetre érvényes. Azt is láttuk, hogy a

$$dU + pdV < 0$$

kapcsolat lehetetlen folyamatot jelez. Kézenfekvő, hogy a  $dU+pdV$  összeg alkalmas a folyamatok minőségének jellemzésére. Sajnos, azonban a véges állapotváltozásokra felírható

$$U_2 - U_1 + \int_1^2 pdV$$

összeg nem határozható meg csak a folyamat kezdő és végső állapotának ismeretében, mert a második tag csak az állapotváltozás ismeretében számítható ki. Matematikailag nézve a  $dU+pdV$  összeg nem teljes differenciál. Egy ún. integráló tényező segítségével azonban teljes differenciállá tehető a

$$dS = \frac{dU + pdV}{N(U, V)} \quad 3.1$$

kapcsolat szerint, amelyben  $dS$  az  $S$  entrópia teljes differenciálja és  $N(U, V)$  az integráló tényező, amely első feltételezésben az  $U$  belső energiának és a  $V$  térfogatnak a függvénye. Az integráló tényező meghatározásához a fenti kapcsolatból a

$$\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{1}{N} \right) = \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{p}{N} \right)$$

parciális differenciálegyenlet adódik, amelynek végtelen sok megoldása van, konkrét esetben azonban csak a rendszer termikus és kalorikus állapotegyenletének ismeretében határozható meg.

Mindenesetre létezik egy ilyen integráló tényező, amelyre nézve azonban kikötjük, hogy mindig legyen pozitív:  $N > 0$ , mert szükséges, hogy a  $dS$  differenciál előjelét egyedül a  $dU + pdV$  számláló döntse el. Ezzel azután az entrópia teljes differenciálja

$$dS = \frac{dU + pdV}{N(U, V)} = \frac{dH - Vdp}{N(H, p)} \quad 3.2$$

Véges, 1 és 2 állapotok közötti állapotváltozás esetén az entrópia változására az

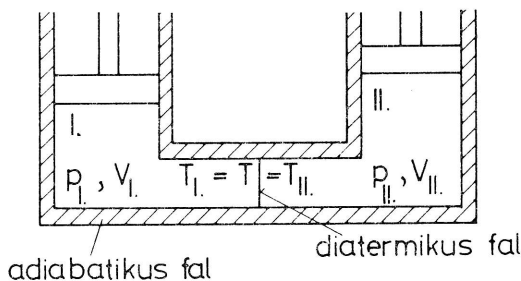
$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dU + pdV}{N} = \int_1^2 \frac{dH - Vdp}{N} \quad 3.3$$

adódik. Az entrópia állapotjelző lévén, változásának kiszámításához tetszőleges kvázistatikus állapotváltozás felvehető, amelynek során a rendszer az 1 kezdőállapotból a 2 végállapotba kerül.

Könnyen igazolható, hogy az entrópia adiabatikus rendszerek irreverzibilis folyamatai során nő, reverzibilis folyamatoknál állandó marad, míg negatív változásai lehetetlen folyamatokra utalnak. Ugy fogalmazhatunk, hogy egy adiabatikus rendszer entrópiája sohasem csökkenhet. Az entrópiával kapcsolatban továbbá az a kikötésünk, hogy additív legyen, tehát egy részrendszerekből álló összrendszerre a részrendszerek entrópiájának összegeként legyen kiszámítható.

### 3.2.3. A termodinamikai hőmérséklet

Az  $N$  integráló tényező meghatározása céljából vizsgáljunk egy összetett adiabatikus rendszert, amely a 24. ábra szerint az I. és II. részrendszerekből áll, de amelyek egymással termikus



24. ábra

teljes differenciállal van definiálva. Az entrópia összegezhető, így A, B, C, ... részrendszerekből álló összrendszer entrópiája az

$$S = S_A + S_B + S_C + \dots$$

összefüggés szerint számítható.

2. Egy adiabatikus rendszer entrópiája sohasem csökkenhet. Minden irreverzibilis folyamatnál nő az entrópia, minden reverzibilis folyamatnál állandó marad:

$$(S_2 - S_1)_{\text{adiab}} \cong 0.$$

Nem adiabatikus rendszerek esetében a rendszert és környezetét, amellyel hőcserében van, egyetlen összadiabatikus rendszernek képzelve erre írható fel a

$$\sum \Delta S_i \cong 0$$

egyenlőtlenség, amelyben az entrópiaváltozások összegezését valamennyi részrendszerre el kell végezni.

Nyitott adiabatikus rendszerekben lejátszódó stacionárius folyamatoknál az 1 be- és a 2 kilépő keresztmetszetben az állapotjelzők az időben változatlanok. Amíg tehát a közeg áthalad a nyitott rendszeren, entrópiája fajlagosan  $s_2 - s_1$  értékkel változik meg. Az  $\dot{m}$  tömegáram entrópiaváltozására írható a fenti adiabatikus rendszernél

$$\dot{S}_2 - \dot{S}_1 = \dot{m} (s_2 - s_1) \cong 0.$$

Az entrópia, ill. az entrópiaváltozás számításához tetszőleges kvázistatikus állapotváltozás felhasználható, amelynél a rendszer kezdő- és végső állapota ugyanaz, mint a vizsgált (lényegében irreverzibilis) folyamatnál. Ehhez a fajlagos mennyiségekkel felírt

$$ds = \frac{du + pdv}{T} = \frac{dh - vdp}{T} = \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

definíciós egyenletek használhatók fel. Ezek, amint látni lehet, kapcsolatban teremtene a termikus és a kalorikus állapotjelzők között.

### 3.3.1. Ideális gáz entrópiája

Kiindulva az entrópia definíciós összefüggéséből, ideális gáz entrópiájára az alábbi kifejezések nyerhetők:

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v}$$

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}$$

$$ds = c_p \frac{dv}{v} + c_v \frac{dp}{p}.$$

Ezekből véges állapotváltozásnál az entrópiaváltozás az

$$s_2 - s_1 = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1};$$

$$s_2 - s_1 = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1};$$

$$s_2 - s_1 = c_p \ln \frac{v_2}{v_1} + c_v \ln \frac{p_2}{p_1}$$

kalorikus összefüggések segítségével számítható.

### 3.3.2. Az entrópia, a hő és a disszipációs energia

Az irreverzibilis folyamatok iskolapéldája a hőátadási folyamat, amelynél két egymással diatermikus falon keresztül kapcsolatban álló rendszer között hőcsere megy végbe; ennek feltétele az, hogy a két rendszer hőmérséklete különbözzék egymástól. A tapasztalat szerint a hő a magasabb hőmérsékletű rendszerről az alacsonyabb hőmérsékletű rendszerre megy át. Az egyszerűség kedvéért feltételezzük, hogy a két (I. és II.) rendszer együttesen egy adiabatikus összrendszert alkot és, hogy a két rendszerben külön-külön reverzibilis folyamatok játszódnak le. Csúpan a két rendszer közötti hőátadási folyamat irreverzibilis. Erre a folyamatra az I. főtételek szerint írható, hogy

$$dQ_I = -dQ_{II} = -dQ,$$

a II. főtétel szerint pedig az összrendszerre

$$dS = dS_I + dS_{II} = dQ \left( \frac{1}{T_I} - \frac{1}{T_{II}} \right) > 0.$$

A felírt összefüggés szerint, amennyiben  $dQ_I > 0$ , akkor  $T_{II} > T_I$  feltételnek kell teljesülnie, és ha  $T_I > T_{II}$ , akkor viszont  $dQ_I < 0$ .

A hő tehát mindig a magasabbról az alacsonyabb hőmérsékletű hely felé áramlik. Tegyük fel, hogy  $T_{II} > T_I$ . Ez esetben a hőt leadó II rendszer entrópiája

$$dS_{II} = - \frac{dQ}{T_{II}}$$

értékkel csökken, viszont a hőt felvevő I rendszer entrópiája

$$dS_I = \frac{dQ}{T_I}$$

értékkel nő. Ez utóbbi növekedés nagyobb, mint a II. rendszer entrópia csökkenése:

$$dS_I = \frac{dQ}{T_{II}} + dS_{irr}.$$

A különbség az irreverzibilitás miatt jön létre, értéke

$$dS_{irr} = dS_I - |dS_{II}| = dQ \left( \frac{1}{T_I} - \frac{1}{T_{II}} \right) = dQ \frac{T_{II} - T_I}{T_I T_{II}}$$

Az irreverzibilis hőátadási folyamat során a fenti entrópia-növekedéssel kell számolnunk.

Látható, hogy a hőáramlás entrópiaváltozást hoz létre, ez - mivel nem adiabatikus rendszerekről van szó - a hő előjele szerint lehet pozitív és negatív. A hőátadási folyamatnál azonban az irreverzibilitás miatt mindig jelentkezik egy további entrópiaváltozás, amely azonban mindig csak pozitív lehet:

$$dS = \frac{dQ}{T} + dS_{irr} = dS_q + dS_{irr}$$

és

$$dS_{irr} \geq 0.$$

Az első tag a hőáramlással összekapcsolt ún. "entrópiaáramlás", míg a másik, amely az irreverzibilis folyamat során egy rendszerben termelődik, az ún. "entrópiatermelés".

Természetesen entrópiatermelésről beszélhetünk minden irreverzibilis folyamatnál, amelynek során a rendszerbe táplált energia részben, vagy egészben belső energiává alakul. Ezt az energiaátalakulást energiadisszipációnak szokás nevezni. Abban az esetben, ha egy adiabatikus rendszerrel térfogatváltozás nélkül munkát közlünk, ez a munka teljes egészében belső energiává alakul át, tehát teljes egészében disszipálódik. Ennek során a belső energia változásának megfelelő entrópiaváltozást okozza. Ez az entrópia definíciós egyenletéből

$$dS = \frac{dU}{T} = \frac{dW_d}{T} = dS_{irr}.$$

Ha a disszipációs energiát általában  $\Phi$ -vel jelöljük, írható, hogy

$$d\Phi = T dS_{irr}.$$

A disszipációs energia segítségével

$$T dS = dQ + d\Phi$$

és kvázistatikus állapotváltozásra

$$Q_{12} + \Phi_{12} = \int_1^2 T dS.$$

Abban az esetben, ha az energiadisszipáció surlódás következménye, mivel most

$$\Phi_{12} = W_{12 \text{ surl}},$$

írható, hogy

$$Q_{12} + W_{12 \text{ surl}} = \int_1^2 T dS. \quad 3.10$$

és adiabatikus rendszereknél

$$W_{12 \text{ surrl}} = \int_1^2 T ds.$$

E két utóbbi összefüggés kapcsolatot teremt az I. és II. főtételek között.

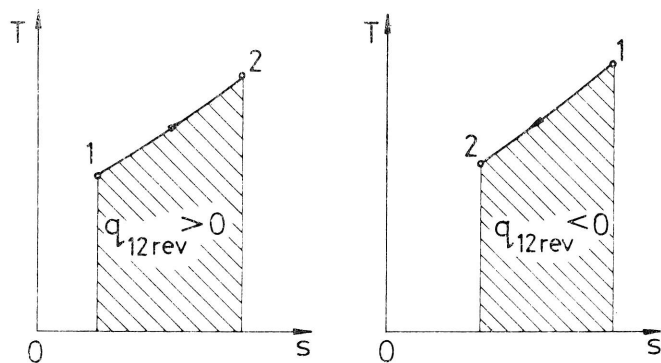
### 3.4. Entrópiadiagramok

A műszaki gyakorlatban sokrétűen felhasználhatók az entrópiadiagramok, amelyeket sok esetben számítások hiányában egyenértékűen alkalmaznak műszaki feladatok megoldásában.

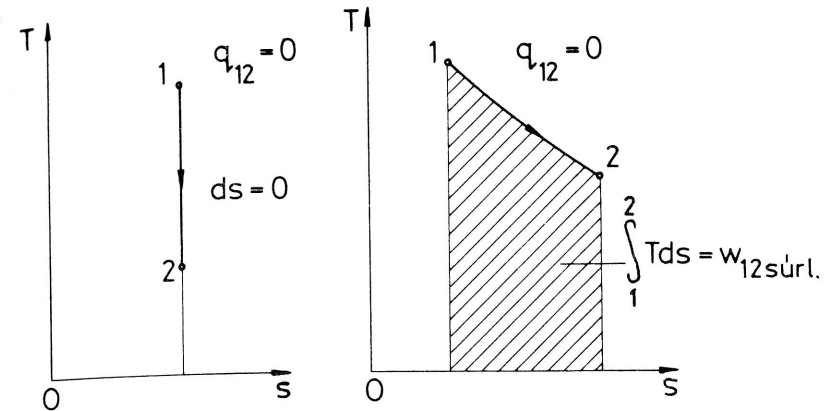
#### A $T, s$ diagram

A  $T, s$  diagramban mindenekelőtt területtel ábrázolhatók a különböző energiatípusok, amelyek kvázistatikus állapotváltozásokhoz tartoznak.

A 25. ábra reverzibilis hőközlést tüntet fel; bal oldali képe a  $q_{\text{rev}} > 0$ , a jobb oldali pedig a  $q_{\text{rev}} < 0$  esetnek felel meg. Az állapotváltozási görbe alatti (vonalkázott) terület a közölt (elvont) hővel arányos. Adiabatikus rendszerre vonatkozik a 26. ábra, amelynek bal oldali képén reverzibilis állapotváltozás látható. Minthogy ez esetben  $ds=0$ , ezt az állapotváltozást függőleges egyenes darab ábrázolja a  $T, s$  diagramban. Innen származik a reverzibilis adiabatikus állapotváltozás elnevezése, amelyet röviden izentropikus állapotváltozásnak szokás nevezni.

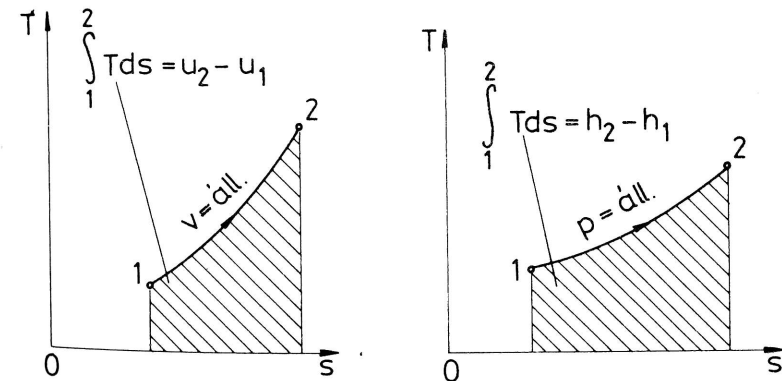


25. ábra



26. ábra

Az ábra jobb oldali képén adiabatikus irreverzibilis állapotváltozási görbe van feltüntetve, amely alatt az előzőekből következően a  $w_{12 \text{ surrl}}$  surlódási munkával arányos terület fekszik.



27. ábra

A 27. ábrán a belső energia, ill. az entalpia változása van ábrázolva. Az entrópia

$$T ds = du + p dv$$

definíciós egyenletéből  $v = \text{áll.}$  mellett az

$$u_2 - u_1 = \int_1^2 T ds,$$

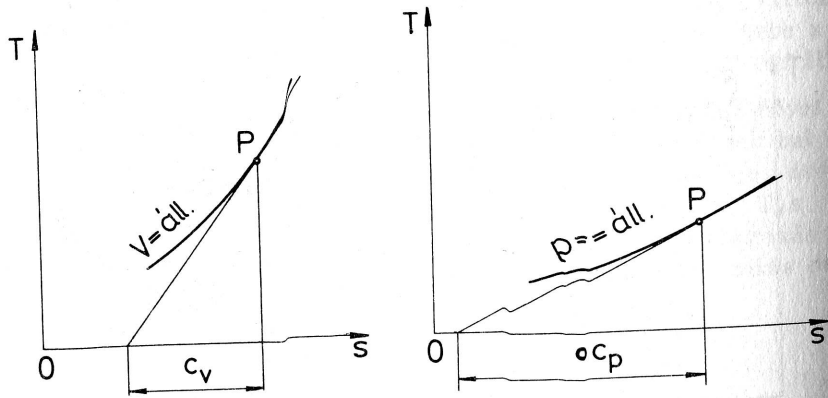
ill. a

$$T ds = dh - v dp \text{ -ből}$$

p=áll. esetén a

$$h_2 - h_1 = \int_1^2 T ds$$

változások adódnak. Ezek szerint a belső energia 1 változását az 12 állapotváltozás esetén a v=áll. görbeszakasz alatti, mig az entalpia változását a p=áll. görbeszakasz alatti terület tünteti fel.



28. ábra

A T, s diagramban vonaldarabbal ábrázolhatóak a  $c_v$ , ill. a  $c_p$  fajhők is. Ez a 28. ábrán látható érintőszerszékességgel történik. A szerkesztés a fent leírt összefüggéseken alapul. Ezek szerint v=áll. esetén felírható a

$$c_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v$$

kapcsolat, amiből a

$$\left( \frac{\partial T}{\partial s} \right)_v = \frac{T}{c_v}$$

ill. p=áll. esetén a

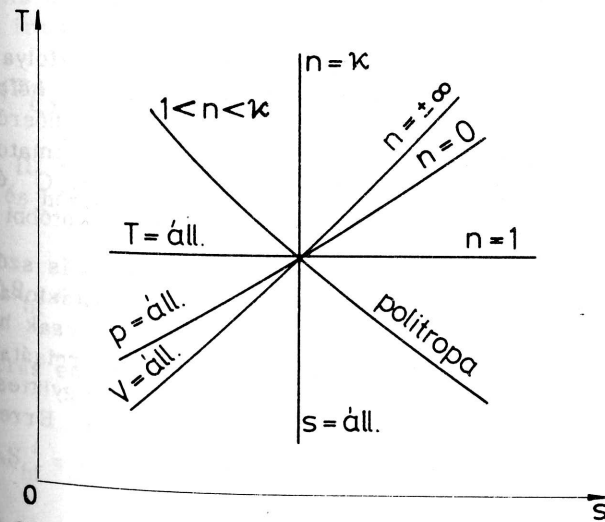
$$c_p = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p,$$

amiből viszont

$$\left( \frac{\partial T}{\partial s} \right)_p = \frac{T}{c_p}$$

nyerhető a szerkesztések helyességének igazolására.

A 29. ábrában T, s diagramban láthatók az ideális gáz egyszerű állapotváltozásainak megfelelő görbék. Ezek a görbék a 17. ábra analógiájára vannak berajzolva.



29. ábra

## A h,s diagram

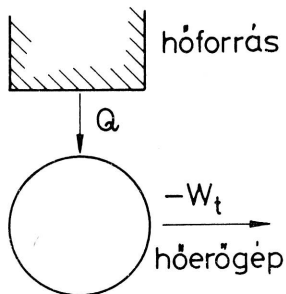
A műszaki gyakorlatban eredményesen kezelhető diagram a h,s diagram. Ez elsősorban nyitott rendszerekre vonatkozó feladatok megoldásánál használható előnyösen, amelyeknél az entalpiakülönbség játszik nagy szerepet. Ez ui. a h,s diagramban metszékként adódik, s így egyszerűen meghatározható.

### 3.5. A különböző energiaformák értékelése a II. főtétel segítségével

Az I. főtétel nem tesz különbséget a különböző energiaformák között; a termodinamikai folyamatok során az energia megmarad, csupán formája változik meg. Ezzel szemben a II. főtétel, amely általános tapasztalati tétel, az energiaátalakulásoknak is korlátokat szab. Csak olyan folyamatok lehetségesek, amelyeknél az adiabatikus rendszer entrópiája nem csökken, és éppenígy vonatkozik ez a folyamatokkal járó energiaátalakulásokra is: nem minden energia alakítható át tetszés szerint másféle energiává.

#### 3.5.1. A hő értékelése

A hőnek mechanikai munkává történő átalakításához a körfolyamatoknál már tárgyalt ún. hőerőgépre van szükség, amelyhez egy hőforrásból hőt vezetünk, s egy hőnyelővel hőt vonunk el, miközben a hőerőgépben valamilyen munkavégző közeg (rendszer) ismétlődő körfolyamatokat végez. Mint láttuk, a hőerőgépben nyerhető munka a betáplált  $Q$  és az elvont  $Q_0$  hő különbsége. Ez az utóbbi nem



30. ábra

lehet tetszés szerinti kis érték, más szóval nem lehet a hőerőgép termikus hatásfoka 1. Az ilyen ún. ideális hőerőgép ui. csak hőforrásból és a tulajdonképpeni energiaátalakító állana (30. ábra), amelyek együttesen egy adiabatikus rendszert alkotnak. Erre a II. főtétel értelmében írható:

$$\Delta S = \Delta S_{hf} + \Delta S_{hg} \cong 0,$$

ahol a hőerőgépben a körfolyamatok során a munkavégző közeg entrópiaváltozása

$$\Delta S_{hg} = 0,$$

és a hőforrás  $\Delta S_{hf}$  entrópiaváltozása negatív, mivel a hőforrás szempontjából az elvont hő negatív. Így tehát az összadiabatikus rendszer entrópiaváltozására negatív érték adódna, ez azonban a II. főtétel szerint nem lehetséges. Ennek alapján mondható, hogy a hő nem alakítható át teljes egészében mechanikai munkává. A valóságos hőerőgépénél szükség van egy ún. hőnyelőre is, amely a hőnek a körfolyamatok során munkává át nem alakult részét elvonja. Mivel a hőnyelő entrópiaváltozása pozitív, ez a hőforrásból, hőerőgépből és hőnyelőből álló összadiabatikus rendszerben reverzibilis esetben kompenzálja, sőt irreverzibilis esetben meghaladja a hőforrás entrópiacsökkenését.

Az elmondottak megvilágítására vizsgáljunk egy olyan - különben tetszés szerinti - hőerőgépet, amelynél a hőforrás  $T$  és a hőnyelő  $T_0$  hőmérséklete állandó. A munkavégző közeg ebben az esetben  $T = \text{áll.}$  és  $T_0 = \text{áll.}$

hőmérséklet határok között végez körfolyamatokat. Várhatóan abban az esetben adja a hőerőgép ugyanolyan betáplált hő esetében a legtöbb munkát, ha a berendezésben lejátszódó valamennyi folyamat reverzibilis. Erre az ún. reverzibilis hőerőgépre (31. ábra) az I. főtétel alapján írható, hogy

$$-(W_t)_{\text{rev}} = Q_{\text{rev}} - |(Q_0)_{\text{rev}}|.$$

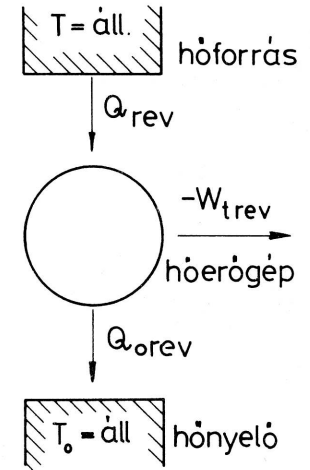
A II. főtétel szerint a hőforrásból, hőerőgépből és hőnyelőből álló összadiabatikus rendszer entrópiaváltozása zérus:

$$\Delta S_{hf} + \Delta S_{hg} + \Delta S_{hny} = 0.$$

A hőforrás entrópiaváltozása

$$\Delta S_{hf} = -\frac{Q_{\text{rev}}}{T}$$

és a hőnyelőé



31. ábra

$$\Delta S_{\text{hny}} = \frac{|(Q_o)_{\text{rev}}|}{T_o}$$

A hőerőgépben a munkavégző közeg körfolyamatokat végez és így

$$\Delta S_{\text{hg}} = 0.$$

Az I. főtétel szerint felirt alakot is felhasználva a

$$-\frac{Q_{\text{rev}}}{T} + \frac{Q_{\text{rev}}}{T_o} = \frac{-(W_t)_{\text{rev}}}{T_o}$$

eredményre jutunk, amelyből a termikus hatásfokra az

$$(\eta_t)_{\text{rev}} = \frac{-(W_t)_{\text{rev}}}{Q_{\text{rev}}} = \frac{T - T_o}{T} = 1 - \frac{T_o}{T}$$

összefüggést kapjuk. Eszerint valamennyi reverzibilis hőerőgép termikus hatásfoka, amely hőerőgép  $T = \text{áll.}$  hőmérsékletű hőforrásból kapja a hőt, és az elvonandó hőt  $T_o = \text{áll.}$  hőmérsékletű hőnyelőnek adja át, kizárólag a hőforrás  $T$  és a hőnyelő  $T_o$  hőmérsékletétől függ.

Ezt a termikus hatásfokot a termodinamika egyik uttörője után Carnot-tényezőnek szokás nevezni:

$$\eta_C = (\eta_t)_{\text{rev}} = \frac{T - T_o}{T}$$

A Carnot-tényező segítségével felírható a hőnek munkává alakítható része:

$$-(W_t)_{\text{rev}} = \eta_C Q_{\text{rev}} = \frac{T - T_o}{T} Q_{\text{rev}}$$

ill. a hőnyelőnek átadott, munkává át nem alakítható hányada:

$$|(Q_o)_{\text{rev}}| = (1 - \eta_C) Q_{\text{rev}} = \frac{T_o}{T} Q_{\text{rev}}$$

Földi körülmények között a hőnyelő általában mint legalacsonyabb hőmérsékleten rendelkezésre álló rendszer az atmoszférikus levegő, vagy a tenger (folyók) vize, amelyeket röviden környezetnek nevezünk. A környezet óriási energiatárolónak tekinthető, amelynek  $T_{\text{kö}}$  hőmérséklete hőfelvétel hatására nem változik meg. Ennek tudatában a fentiekben tárgyalt hőerőgépénél az elvonandó hő nem lehet kisebb, mint a környezet hőmérséklete által megszabott

$$|(Q_o)_{\text{rev}}|_{\text{min}} = \frac{T_{\text{kö}}}{T} Q_{\text{rev}}$$

érték.

A környezetben tárolt hatalmas energia munkavégzés szempontjából teljesen értéktelen. Ez könnyen belátható, ha arra gondolunk, hogy valamilyen hőerőgépben történő hasznosítása esetén a környezet játszaná a hőforrás szerepét, és ez esetben  $T = T_{\text{kö}}$ , viszont nem áll rendelkezésre olyan hőnyelő, amely hőnyelő  $T_o$  hőmérsékletének szükségszerűen a környezeténél alacsonyabbnak kellene lennie.

Abban az esetben, ha a hőerőgépben lejátszódó folyamatok irreverzibilisek, a gépből kevesebb munkát nyerhetünk, mint reverzibilis gépénél. Az összehasonlítás érdekében felvesszük, hogy ennél az irreverzibilis hőerőgépénél most is  $T = \text{áll.}$  és  $T_o = \text{áll.}$  feltételek teljesülnek. Az entrópiaváltozásra most a

$$\Delta S_{\text{irr}} = \Delta S_{\text{hf}} + \Delta S_{\text{hg}} + \Delta S_{\text{hny}} = -\frac{Q}{T} + \frac{|Q_o|}{T_o} > 0$$

összefüggés írható fel. Az I. főtétel szerint

$$-W_t = Q - |Q_o|$$

a nyerhető munka. Az entrópiára felirt összefüggésből a  $Q_o$  elvont hőt kifejezve és helyettesítve, az irreverzibilis hőerőgép termikus hatásfokára az

$$\eta_t = \frac{-W_t}{Q} = \frac{T - T_o}{T} - \frac{T_o \Delta S_{\text{irr}}}{Q} = \eta_C - \frac{T_o \Delta S_{\text{irr}}}{Q}$$

eredmény adódik. Mivel  $\Delta S_{\text{irr}} > 0$ , tehát  $\eta_t < \eta_C = (\eta_t)_{\text{rev}}$ , azaz az irreverzibilis hőerőgép termikus hatásfoka minden esetben kisebb, mint a reverzibilis hőerőgépé és így a nyerhető munka is kisebb:

$$|W_t| = |(W_{t,rev})| - W_v$$

ahol  $W_v$  a munkaveszteség irreverzibilis esetben.

A munkaveszteség meghatározása céljából a reverzibilis és az irreverzibilis hőerőgépet a betáplált hők egyenlősége alapján ( $Q=Q_{rev}$ ) összehasonlítva írható, hogy az irreverzibilis hőerőgépből

$$|Q_o| = Q_{rev} - |W_t| = Q_{rev} - |(W_{t,rev})| + W_v = |(Q_o)_{rev}| + W_v$$

hőt kell elvonni, amely éppen a  $W_v$  munkaveszteségnek megfelelő értékkel nagyobb, mint a reverzibilis esetben elvonandó hő. A termikus hatásfokot az

$$\eta_t = -\frac{W_t}{Q} = -\frac{(W_{t,rev}) - W_v}{Q_{rev}} = \eta_C - \frac{W_v}{Q_{rev}}$$

összefüggés adja, amelyből összehasonlítás alapján adódik, hogy

$$W_v = T_o \Delta S_{irr}$$

A munkaveszteség, amely irreverzibilis esetben adódik, tehát közvetlenül az irreverzibilitások miatti entrópiatermeléssel arányos.

### 3.5.2. A belső energia értékelése

A belső energia sem alakítható át munkává tetszőleges mértékben. Egy adiabatikus rendszerből a belső energia rovására az I. főtétel szerint fajlagosan

$$-w_{12} = u_1 - u_2$$

munka nyerhető, azonban az 1 kezdőállapotból - mint láttuk - nem érhető el tetszés szerinti 2 végállapot. A II. főtétel szerint ui. az

$$s_2 \geq s_1$$

feltételnek teljesülnie kell. Az energiaátalakítás korlátját pl. az jelenti, hogy egy adiabatikus rendszer legfeljebb a környezet  $p_{kő}$  nyomását

érheti el adott kezdőállapotból ( $p_1$ ) kiindulva. Az energiaátalakításnak ez az állapot szab határt, a rendszer belső energiája eddig alakítható át munkává.

A megfordítva lejátszódó folyamatnál viszont az energiadisszipáció folytán a rendszerbe táplált munka korlátlan mértékben átalakítható belső energiává. Ez a folyamat tipikusan aszimmetriát mutat energiaátalakítás szempontjából.

## 3.6. Exergia és anergia

Az energiaátalakításnak a II. főtétel által megszabott korlátai a műszaki gyakorlat szempontjából rendkívül fontosak. Éppen ezért mindazokat az energiaformákat, amelyek minden másféle energiaformába átalakíthatók, exergia névvel szokás megkülönböztetni. Ide tartoznak elsősorban a kinetikus és a potenciális energia, és általában a mechanikai munka, továbbá az elektromos energia. A hő és a belső energia azonban nem ilyen energiaformák, mivel csak korlátozott mértékben alakíthatók át exergiává. Végül a környezetben tárolt energia vagy a környezettel termikus egyensúlyban levő bármiféle rendszer energiája egyáltalában nem alakítható át exergiává.

Azt az energiát, amely nem alakítható át exergiává, anergiának nevezzük. Bármiféle energiát két részből állónak tekinthetünk: az energia egy része exergia (bármiféle más energiaformába átalakítható), a maradék része pedig anergia:

$$\text{energia} = \text{exergia} + \text{anergia}$$

Az I. főtételből következik, hogy az exergia és az anergia összege minden folyamat során állandó marad. A II. főtételből következik, hogy az exergia reverzibilis folyamatoknál állandó marad, irreverzibilis esetben viszont exergia alakul át anerigiává.

A fentiekből következik, hogy a különböző mechanikai energiák tisztán exergiából állnak, anergiájuk zérus, viszont pl. a környezet exergiája zérus.

A hő exergiájának meghatározásához abból kell kiindulni, hogy a hő munkává alakításához hőerőgép szükséges. Az ebbe betáplált  $Q$  hőknek a gépben munkává átalakított része exergia, a gépből elvont  $Q_o$  hő pedig anergia. Reverzibilis hőerőgépet feltételezve a  $T$  hőmérsékleten közölt hőknek munkává átalakítható hányada, azaz az exergia a  $T_{kő}$  hőmérsékletű hőnyelő (környezet) esetén

$$dE_Q = \left(1 - \frac{T_{k\ddot{o}}}{T}\right) dQ.$$

Amennyiben a hőt véges hőmérsékletkülönbség mellett veszi fel a rendszer, akkor az exergia

$$E_{Q12} = \int_1^2 \left(1 - \frac{T_{k\ddot{o}}}{T}\right) dQ = Q_{12} - T_{k\ddot{o}} \int_1^2 \frac{dQ}{T}.$$

A hő anergia hányada pedig

$$A_{Q12} = Q_{12} - E_{Q12} = T_{k\ddot{o}} \int_1^2 \frac{dQ}{T}.$$

Mivel pedig

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} = (S_Q)_{12},$$

tehát az anergia

$$A_{Q12} = T_{k\ddot{o}} (S_Q)_{12}.$$

azaz a környezeti hőmérséklettől és a hő okozta entrópiaáramlástól függ.

A fentiekkel kapcsolatban ismét hangsúlyoznunk kell, hogy a hő semmiképpen sem alakítható át teljes egészében hasznosítható munkává, hanem legjobb esetben (ez a reverzibilis hőerőgép esete) is csak az exergiának megfelelő hányada. Ezért a korábban megghonosított termikus hatások egy hőerőgép jóságának megítélésére nem nagyon alkalmas. Erre a célra az ún. exergetikai hatások használható, amely valamely hőerőgépből nyert hasznos munkát az egyáltalában elérhető munkához (a hő  $e_q$  exergiájához) viszonyítja. Ennek megfelelően az exergetikai hatások

$$\eta_{ex} = \frac{-w_t}{e_q}.$$

Az exergetikai hatások reverzibilis hőerőgép esetében 1-gyel egyenlő.

Nyitott rendszeren keresztüláramló közeg exergiájának meghatározása céljából azt a technikai munkát kell megállapítanunk, amely adott  $P_{k\ddot{o}}$ ,  $T_{k\ddot{o}}$  állapotjelzőkkel rendelkező környezet esetén a nyitott rendszerből maximálisan nyerhető. Ez reverzibilis folyamat esetében adódik. A folyamat során a rendszer adott kezdőállapotból a környezet állapotába kerül, miután ebben az utóbbi állapotban exergiája zérus. Erre a tetszőleges reverzibilis folyamatra az I. főtételt alkalmazva írható, hogy

$$q_{rev} + w_{trev} = h_{k\ddot{o}} - h + \frac{1}{2} (c_{k\ddot{o}}^2 - c^2) + g(z_{k\ddot{o}} - z).$$

A folyamat során a környezettől felvett hő abból a feltételből adódik, hogy a rendszer és a környezet összadiabatikus rendszert alkot. Reverzibilis esetben

$$s_{k\ddot{o}} - s + \Delta s_{k\ddot{o}} = 0,$$

ahol a környezet entrópiaváltozását a környezetből felvett hő idézi elő, tehát

$$\Delta s_{k\ddot{o}} = -\frac{q_{rev}}{T_{k\ddot{o}}}.$$

A környezet állapotában rendszerünk kinetikus és potenciális energiája zérusnak tekinthető. Ezek után a nyitott rendszeren keresztüláramló közeg exergiája

$$e = h - h_{k\ddot{o}} - T_{k\ddot{o}} (s - s_{k\ddot{o}}) + \frac{c^2}{2} + gz.$$

A h entalpia exergiája

$$e = h - h_{k\ddot{o}} - T_{k\ddot{o}} (s - s_{k\ddot{o}})$$

és anergiája

$$b = h_{k\ddot{o}} + T_{k\ddot{o}} (s - s_{k\ddot{o}}).$$

Az exergia tehát nem állapotjelző, mivel értéke a környezet állapotjelzőitől függ. Egy adott folyamat során az exergia változására

$$e_2 - e_1 = h_2 - h_1 - T_{k\ddot{o}}(s_2 - s_1)$$

adódik, és ebben is szerepel a környezet  $T_{k\ddot{o}}$  hőmérséklete.

### 3.6.1. A termodinamikai folyamatok értékelése az exergia segítségével

A gyakorlatban mindig előforduló irreverzibilitások miatt a valóságos folyamatoknál exergiaveszteség áll elő, amelyet az alábbiak szerint lehet meghatározni.

Adiabatikus rendszereknél az irreverzibilis folyamatok esetén előálló exergiováltozás egyrészt a munkavégzés, másrészt az exergiaveszteség következménye:

$$e_1 - e_2 = w_{t12} + e_{v12},$$

amiből az exergiaveszteség

$$e_{v12} = e_1 - e_2 - w_{t12}$$

A kinetikus és potenciális energiák elhanyagolásával a nyitott rendszer technikai munkája

$$w_{t12} = h_1 - h_2$$

és így az exergiaveszteség

$$e_{v12} = T_{k\ddot{o}}(s_2 - s_1).$$

Nem adiabatikus rendszereknél a környezetet is magába foglaló összadiabatikus rendszerre írhatók fel a fentiek. Ezen esetben az exergiaveszteség a  $\Delta s_{k\ddot{o}}$  környezeti entrópiaváltozást is figyelembe véve:

$$e_{v12} = T_{k\ddot{o}}(s_2 - s_1 + \Delta s_{k\ddot{o}}).$$

Az irreverzibilitás miatt az entrópianövekedéssel és a környezeti hőmérséklettel arányos exergiaveszteség áll elő.

Amennyiben az irreverzibilis folyamat során munkavégzés nincs, úgy az exergiaveszteség csupán az entrópianövekedés következménye.