

## MATEMATIKAI KÖZBEVETÉS: INTEGRÁLÁS IV.

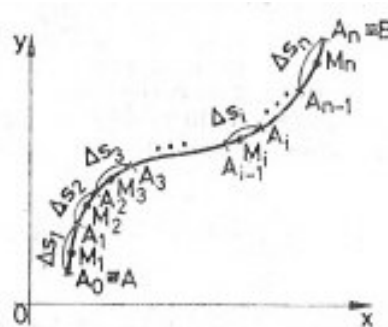
Bronstejn-Szemengyajev: Matematikai Zsebkönyv

### Elsőfajú görbementi integrálok

Legyen  $K$  szakaszonként sima görbedarab, kezdőpontja  $A$ , végpontja  $B$  és  $u=f(x,y)$  a  $K$  görbét tartalmazó tartományban értelmezett korlátos függvény. Vegyük fel a  $K$  görbén az  $A=A_0, A_1, \dots, A_n=B$  pontokat. Jelöljük ezt a felosztást  $Z$ -vel. Jelöljük  $\Delta s_i$ -vel az  $A_{i-1}$  és  $A_i$  pontok közötti görbedarab ívhosszát. Az elemi görbeszakaszok mindegyikében vegyünk fel egy tetszőleges  $\xi_i, \eta_i$  koordinátákkal megadott  $M_i$  pontot. A

$$\sigma(Z) = \sum_{i=1}^n f(\xi_i, \eta_i) \Delta s_i$$

számot a  $Z$  felosztáshoz tartozó integrálközelítő összegnek nevezzük. Jelöljük  $\Delta Z$ -vel a  $\Delta s_i$ -számok leghosszabbikát.



3.26. ábra

A határozott integrál értelmezéséhez hasonlóan elsőfajú görbementi integrálnak nevezzük az  $I$  számot, ha tetszőleges  $\varepsilon > 0$  számhoz megadható  $\delta(\varepsilon) > 0$  úgy, hogy minden olyan  $Z$  felosztásra, amelyre  $\Delta(Z) < \delta$ , a  $M_i$  pontok választásától függetlenül  $|\sigma(Z) - I| < \varepsilon$  teljesül. Jelölése:

$$I = \int_{(K)} f(x, y) ds$$

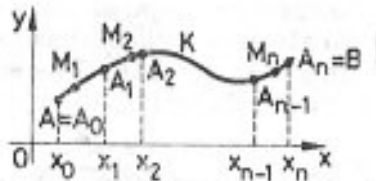
## Másodfajú görbementi integrálok

Legyen  $K$  szakaszonként sima görbedarab, kezdőpontja  $A$ , végpontja  $B$  és  $u=f(x,y)$  a  $K$  görbét tartalmazó tartományban értelmezett korlátos függvény. Vegyük fel a  $K$  görbén az  $A=A_0, A_1, \dots, A_n=B$  pontokat. Jelöljük ezt a felosztást  $Z$ -vel. A felosztás elemi görbeszakaszainak mindegyikében vegyünk fel egy tetszőleges  $\xi_i, \eta_i$  koordinátákkal megadott  $M_i$  pontot. A megfelelő koordináták:  $A_i=(x_i, y_i), M_i=(\xi_i, \eta_i)$

A

$$\sigma(Z) = \sum_{i=1}^n f(\xi_i, \eta_i) \Delta x_i$$

számot a  $Z$  felosztáshoz tartozó integrálközelítő összegnek nevezzük. Jelöljük  $\Delta Z$ -vel az  $A_{i-1}$  és  $A_i$  pontok távolságának legnagyobbikát.



3.27. ábra

A határozott integrál értelmezéséhez hasonlóan másodfajú görbementi integrálnak nevezzük az  $I$  számot, ha tetszőleges  $\varepsilon > 0$  számhoz megadható  $\delta(\varepsilon) > 0$  úgy, hogy minden olyan  $Z$  felosztásra, amelyre  $\Delta(Z) < \delta$ , a  $M_i$  pontok választásától függetlenül  $|\sigma(Z) - I| < \varepsilon$  teljesül.

Jelölése:

$$I = \int_{(K)} f(x, y) dx$$

Ha a görbe kezdő- és végpontja egybeesik, akkor zártgörbementi integrálról beszélünk. Jelölése:

$$I = \oint_{(K)} f(x, y) dx$$

## KÉT ÚJ ÁLLAPOTFÜGGVÉNY: A SZABADENERGIA ÉS A SZABADENTALPIA

### A FUNDAMENTÁLIS EGYENLETEK, A SPONTÁN FOLYAMATOK KRITÉRIUMAI ÉS AZ ÁLLAPOTFÜGGVÉNYEK TERMÉSZETES VÁLTOZÓI

Belső energia:  $U=U(S, V)$   
(Fundamentális egyenlet energia reprezentációban.)

Entalpia:  $H=H(S, p)$

Entrópia:  $S=S(U, V)$   
(Fundamentális egyenlet entrópia reprezentációban.)

De hát szeretnénk olyan függvénnyel dolgozni, amelyek természetes változói a  $T$  és  $p$ , vagy  $T$  és  $V$ .

Ezen változók alkalmazása nehézkes, nem elég informatív a belső energia vagy az entalpia esetén! Emlékezzünk, láttuk már ezeket az eseteket!

Ez a sejtés adja a motivációt arra, hogy új állapotfüggvények után nézzünk!

## A (HELMHOLTZ-FÉLE) SZABADENERGIA

Vezessük be az

$$A \equiv U - TS$$

állapotfüggvényt! Neve: szabadenergia (Helmholtz szabadenergia). A szabadenergia kis megváltozására:

$$dA = dU - TdS - SdT$$

A Clausius egyenlőtlenség állandó térfogaton, és ha nincs egyéb munkavégzés, ( $dq=dU$ ):

$$dU/T \leq dS$$

Átrendezve:

$$dU - TdS \leq 0$$

Állandó hőmérsékleten az egyenlet bal oldala éppen a szabadenergia kis megváltozásával egyenlő:

$$dA_{T,V} \leq 0$$

Állandó  $T$  és  $V$  mellett tehát  $A$  biztosítja az önként lejátszódó folyamatok kritériumát (ha nincs egyéb munkavégzés). Sejthetjük mik lesznek  $A$  természetes változói...

## A SZABADENTALPIA (GIBBS SZABADENERGIA, GIBBS-ENERGIA)

Vezessük be a

$$G \equiv H - TS = U + pV - TS$$

állapotfüggvényt! Neve: szabadentalpia (Gibbs szabadenergia, Gibbs-energia). A szabadentalpia kis megváltozására:

$$dG = dH - TdS - SdT$$

A Clausius egyenlőtlenség állandó nyomáson, és ha nincs egyéb munkavégzés, ( $dq = dH$ ):

$$dH/T \leq dS$$

Átrendezve:

$$dH - TdS \leq 0$$

Állandó hőmérsékleten az egyenlet bal oldala éppen a szabadentalpia kis megváltozásával egyenlő:

$$dG_{T,p} \leq 0$$

Állandó  $T$  és  $p$  mellett tehát  $G$  biztosítja az önként lejátszódó folyamatok kritériumát (ha nincs egyéb munkavégzés). Sejthetjük mik lesznek  $G$  természetes változói...

## A SZABADENERGIA ÉS A MAXIMÁLIS MUNKA

Ismét vizsgáljunk meg egy TD-i rendszert, a rendszer változását két állapot között. A szabadenergia megváltozása:

$$A_2 - A_1 = U_2 - U_1 - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$$

Használva az I. főtétele:

$$A_2 - A_1 = q + w - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$$

Most egy olyan folyamatot (pl. kémiai reakció, stb.) vizsgálunk meg, amikor a folyamat mellett hőfelvétel történhet egy állandó hőmérsékletű hőtartálytól, és közben a rendszer hőmérséklete állandó, a hőtartály hőmérsékletével egyezik meg.

A Clausius egyenlőtlenséget újra alkalmazhatjuk a rendszer által felvett hőre:

$$dq/T \leq dS$$

Integrálva,  $T$  állandóságát feltételezve

$$q \leq T(S_2 - S_1)$$

Behelyettesítve a szabadenergia változásának egyenletébe (ahol  $T_2 = T_1 = T$ ):

$$-w \leq -(A_2 - A_1)$$

Az egyenletben  $-w$  a rendszer által végzett munka. Az egyenlőség a reverzibilis változásnak, az egyenlőtlenség az irreverzibilis folyamatnak felel meg. Mivel a jobb oldal állapotfüggvény, értéke adott, akár reverzibilis, akár irreverzibilis folyamatról van szó.

A rendszer által elvégezhető maximális munka tehát egyenlő a szabadenergia változásának negatívjával. Ezt csak reverzibilis esetben lehet kinyerni.

$$(-w)_{\max} = -(A_2 - A_1)$$

A szabadenergia tehát úgy fogható fel, mint a belső energia izoterm folyamatokban történt megváltozásának azon része ami munkavégzésre maximálisan felhasználható!

Alternatív módon:

$$w \geq (A_2 - A_1)$$

Ez a felírás nem annyira informatív! Az azonban mégis látszik, hogy ha nincs egyéb munka és a térfogat állandó (azaz nincs térfogati munka sem), akkor az egyenlőtlenség a spontán lejátszódó folyamatok kritériumát adja (állandó  $T$  és  $V$  mellett)!

$$0 \geq \Delta A$$

## A SZABADENTALPIA ÉS A MAXIMÁLIS MUNKA

Ismét vizsgáljunk meg egy TD-i rendszert, a rendszer változását két állapot között. A szabadentalpia megváltozása:

$$G_2 - G_1 = U_2 - U_1 + (p_2V_2 - p_1V_1) - (T_2S_2 - T_1S_1)$$

Használva az I. főtételel:

$$G_2 - G_1 = q + w + (p_2V_2 - p_1V_1) - (T_2S_2 - T_1S_1)$$

Most egy olyan folyamatot vizsgálunk meg, amikor a folyamat mellett a) hőfelvétel történhet egy állandó hőmérsékletű hőtartálytól, és b) közben a rendszer hőmérséklete állandó, a hőtartály hőmérsékletével egyezik meg. Továbbá c) a rendszeren kívüli egyetlen testnek, ami térfogatváltozáson mehet keresztül, állandó a nyomása,  $p$ , és d) a rendszer nyomása állandó a folyamat során,  $p$  ( $p_2=p_1=p$ ), (bár térfogata változhat).

A Clausius egyenlőtlenséget újra alkalmazhatjuk a rendszer által felvett hőre:

$$dq/T \leq dS$$

Integrálva,  $T$  állandóságát feltételezve

$$q \leq T(S_2 - S_1)$$

Behelyettesítve a szabadenergia változásának egyenletébe (ahol  $T_2=T_1=T$ ):

$$-w - p(V_2 - V_1) \leq -(G_2 - G_1)$$

Az egyenletben  $-w$  a rendszer által végzett munka, míg  $-p(V_2 - V_1)$  a rendszeren végzett térfogati munka, azaz a rendszer által végzett térfogati munka negatívja. Ha van a térfogati munkán kívül más munka is, akkor



$$-w - p(V_2 - V_1) = -w_{\text{egyéb}}.$$

Tehát

$$-w_{\text{egyéb}} \leq -(G_2 - G_1)$$

Az egyenlőség a reverzibilis változásnak, az egyenlőtlenség az irreverzibilis folyamatnak felel meg. Mivel a jobb oldal állapotfüggvény, értéke adott, akár reverzibilis, akár irreverzibilis folyamatról van szó.

A rendszer által elvégezhető maximális *egyéb* (azaz nem-térfogati) munka tehát egyenlő a szabadentalpia változásának negatívjával. Ezt csak reverzibilis esetben lehet kinyerni.

$$(-w)_{\text{egyéb,max}} = -(G_2 - G_1)$$

Alternatív módon:

$$w_{\text{egyéb}} \geq (G_2 - G_1)$$

Ez a felírás nem annyira informatív! Az azonban mégis látszik, hogy ha nincs egyéb munka, akkor az egyenlőtlenség a spontán lejátszódó folyamatok kritériumát adja (állandó  $T$  és  $p$  mellett)!

$$0 \geq \Delta G$$

## A FUNDAMENTÁLIS EGYENLET: A SZABADENERGIA ÉS A SZABADENTALPIA

### A szabadenergia

A szabadenergia megváltozása a definiáló egyenletből:

$$dA = dU - d(TS) = dU - TdS - SdT$$

A belső energia fundamentális egyenletét beírva kapjuk az szabadenergiára vonatkozó fundamentális egyenletet:

$$dA = -SdT - pdV$$

Az egyenlet sugallja a szabadenergia hőmérséklet, illetve nyomásfüggését,  $A=A(T, V)$ . A megfelelő teljes differenciálból

$$dA = \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_T dV$$

kifejezhető újabb két parciális differenciálhányados:

$$-S = \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V \quad \text{és} \quad -p = \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_T$$

A megfelelő Maxwell-egyenlet:

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

## A szabadentalpia

A szabadentalpia megváltozása a definiáló egyenletből:

$$dG = dU + d(pV) - d(TS) = dU + p dV + V dp - T dS - S dT$$

A belső energia fundamentális egyenletét beírva kapjuk az szabadentalpiára vonatkozó fundamentális egyenletet:

$$dG = -S dT + V dp$$

Az egyenlet sugallja a szabadentalpia hőmérséklet, illetve nyomásfüggését,  $G = G(T, p)$ . A megfelelő teljes differenciálból

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp$$

kifejezhető újabb két parciális differenciálhányados:

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

A megfelelő Maxwell-egyenlet:

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

## ÁLLAPOTFÜGGVÉNYEK (POTENCIÁLFÜGGVÉNYEK) – EGYSZERŰ TERMODINAMIKAI RENDSZEREK

### Jele, származtatása, mértékegysége

Belső energia	$U$ (I. főtétele)	extenzív	J
Entalpia	$H=U+pV$	extenzív	J
Szabadenergia	$A=U-TS$	extenzív	J
Szabadentalpia	$G=U+pV-TS$	extenzív	J
Entrópia	$S$ (II. főtétele)	extenzív	$J \cdot K^{-1}$

### Moláris mennyiségek

Moláris belső energia	$U_m$	intenzív	$J \cdot mol^{-1}$
Moláris entalpia	$H_m$	intenzív	$J \cdot mol^{-1}$
Moláris szabadenergia	$A_m$	intenzív	$J \cdot mol^{-1}$
Moláris szabadentalpia	$G_m$	intenzív	$J \cdot mol^{-1}$
Moláris entrópia	$S_m$	intenzív	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

### Természetes változók, fundamentális egyenletek, spontán lejátszódó folyamatok kritériuma

Belső energia	$U(S, V)$	$dU=TdS-pdV$	$dU_{S,V} \leq 0$
Entalpia	$H(S, p)$	$dH= TdS+Vdp$	$dH_{S,p} \leq 0$
Szabadenergia	$A(T, V)$	$dA= -SdT-pdV$	$dA_{T,V} \leq 0$
Szabadentalpia	$G(T, p)$	$dG= -SdT+Vdp$	$dG_{T,p} \leq 0$
Entrópia	$S(U, V)$	$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$	$0 \leq dS_{U,V}$

**Fontos megjegyzés:** vegyük észre a táblázat utolsó két oszlopa közötti látszólagos ellentmondást!