



Fizika

Predavanje 14

Termodinamika. Kinetičko-molekularna teorija topline.

26. siječanj 2009.

Dr. sc. Ivica Puljak

(Ivica.Puljak@fesb.hr)

Danas ćemo raditi:

(P. Kulišić: "Mehanika i topline", poglavlje 13 i 14)

- ☐ Prvi zakon termodinamike
- ☐ Drugi zakon termodinamike
- ☐ Carnotov kružni proces
- ☐ Entropija
- ☐ Rashladni stroj i toplinska pumpa
- ☐ Tlak idealnog plina
- ☐ Kinetičko objašnjenje temperature
- ☐ Kinetička teorija molarnih kapaciteta

Smjer vremena

"Vrijeme je Božji način sprječavanja da se sve stvari dogode odjednom"

Anonimni grafit na zidu "Pecan Street" kafića u Austinu, Texas

- ❑ Vrijeme ima smjer – neke stvari se događaju u određenom redoslijedu i nikada se ne mogu dogoditi u obrnutom redoslijedu. Na primjer, slučajno ispušteno jaje rasprnut će se u šalici. Obrnuti proces, raspršeno jaje se sastavi u cijelo jaje i skoči u ruku, neće se nikada dogoditi – ali zašto ne? Zašto se ovaj proces ne može obrnuti, kao da videotraku pustimo unatrag?



Što određuje smjer vremena?

Odgovor ćete saznati na današnjem predavanju.

Termodinamika-povijesna pozadina

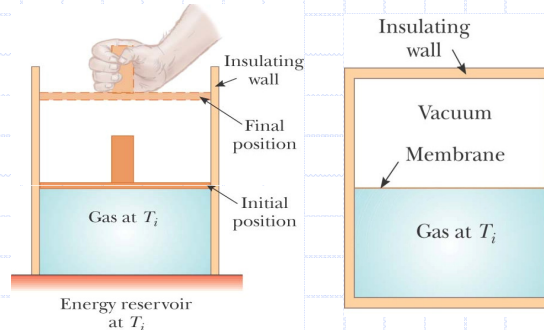
- ❑ Sve do 1850. godine termodinamika i mehanika su razmatrane odvojeno.
- ❑ Eksperimentalno (James Joule) je pokazao veza između topline i energije.
- ❑ Toplina je energija koju termodinamički sistem izmjeni s okolinom samo zbog temperaturne razlike.
- ❑ Pojam energije proširen uvođenjem unutanje energije.
- ❑ Unutrašnja energija je pridružena mikroskopskoj razini tj. energiji molekula i atoma, jednaka je sumi kinetičke energije molekula i potencijalne energije uslijed sila između molekula.
- ❑ Unutrašnja energija ne sadrži potencijalnu energiju koja je rezultat interakcije između termodinamičkog sistema i okoline i kinetičku makroskopsku energiju zbog translacije ili rotacije sistema kao cijeline.
- ❑ Zakon sačuvnja energije u mehanici kaže da je energija sačuvana ako u sistemu djeluju konzervativne sile, a ako u sistemu djeluju i nekonzervativne sile onda ukupna mehanička energija nije očuvana.
- ❑ Uvođenje unutrašnje energije u razmatranje vodi do saznanja da je energija u svakom procesu u prirodi očuvana.
- ❑ Mehanička energija iz makroskopski uočljive energije (kinetičke ili potencijalne energije) transformira se u mikroskopsku unutrašnju energiju kad u sistemu djeluje nekonzervativne sile.

Funkcije stanja i funkcije procesa

- Fizikalne veličine koje ne ovise o procesu kojim sistem prelazi iz jednog stanja u drugo već samo o početnom i konačnom stanju su

funkcije stanja:

- tlak,
- volumen,
- temperatura
- unutrašnja energija



- Fizikalne veličine koje ovise o procesu kojim se sistem prevodi iz jednog stanja u drugo stanje su **funkcije procesa:**

- toplina
- rad

5

Prvi zakon termodinamike

- Zakon sačuvanja mehaničke energije kaže da je ukupna mehanička energija nekog zatvorenog sistema očuvana ako u sistemu djeluje samo konzervativne sile, a ako postoje nekonzervativne sile (npr. sila trenja) ukupna mehanička energija nije očuvana.
- Kod razmatranja zakona očuvanja mehaničke energije nisu uzete u račun promjene unutrašnje energije odnosno djelovanje nekonzervativnih sila koje se upravo očituje u promjenu unutrašnje energije (uslijed trenja dolazi do zagrijavanja tijela).
- Prvi zakon termodinamike je poopćenje zakona očuvanje mehaničke energije koji uzima u razmatranje i promjene u unutrašnjoj energiji
- Prvi zakon termodinamike je univerzalan može se primjeniti na gotovo sve procese i daje vezu između mikroskopskog i makroskopskog svijeta.
- Sistem može izmjeniti energiju s okolinom preko
 - rada - makroskopski pomak točke na koju djeluje sila (tlak)
 - topline – a ostvaruje se nasumičnim sudarima molekula
- Oba mehanizma izmjene energije se očituju u mjerljivoj promjeni makroskopskih veličina, tlaka, volumena, temperature i promjeni unutrašnje energije

6

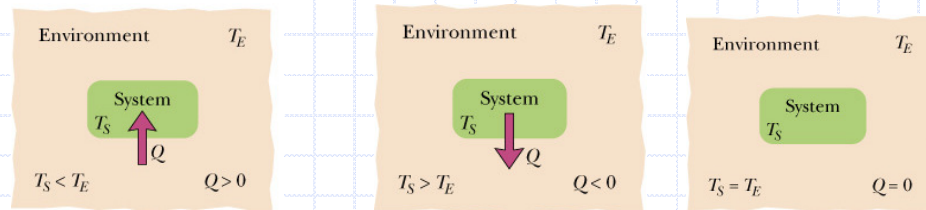
Prvi zakon termodinamike

- Prvi zakon termodinamike glasi: **Izmjenjena količina energije u obliku topline može se utrošiti na promjenu unutrašnje energije i na vršenje rada.** (nemoguće je konstruirati stroj koji bi dao više energije u obliku rada nego što je apsorbirao u obliku topline)

$$\Delta Q = \Delta W + \Delta U$$

$$dQ = dW + dU$$

- Toplina je pozitivna $Q > 0$ ako se predaje sistemu, a negativna ako je sistem predaje okolini $Q < 0$



- Rad je pozitivan ako sistem izvrši $\Delta W > 0$ rad, a negativan ako vanjske sile (okolina) izvrše rad na sistemu $\Delta W < 0$

7

Primjer

- Sportaš mase 60kg pojede desert i unese 900 kilokalorija u svoje tijelo. Koliko se stepenica mora popeti da bi utrošio unesene kalorije (energiju)?

$$Q = 900 \text{ kcal} \cdot 4,186 \frac{\text{J}}{\text{kcal}} = 3,77 \cdot 10^6 \text{ J}$$

$$W = mgh = 60 \text{ kg} \cdot 9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \cdot h(\text{m}) = Q = 3,77 \cdot 10^6 \text{ J}$$

$$h = \frac{3,77 \cdot 10^6 \text{ Nm}}{588 \text{ N}} = 6410 \text{ m} \quad !!!$$

ovo je uz prepostavku da je efikasnost konverzije energije unesene hranom u rad iznosi 100%, što nije relano

**Lakše je smršaviti dijetom nego vježbanjem
Pazi koliko jedeš !**

8

Primjer 1 – Prvi zakon termodinamike – *Domaći rad*

- a) Pretpostavite da dok trčite po plaži jednog lijepog sunčanog dana izvršite rad od $4,3 \times 10^5$ J predajući pri tome $3,8 \times 10^5$ J topline. Kolika je promjena unutrašnje energije?
- b) Kada se umorite i počnete hodati, pretpostavite da predajete $1,2 \times 10^5$ J topline i vaša unutrašnja energije opadne za $2,6 \times 10^5$ J. Koliki je rad koji pri tom izvršite?

a.)

$$\Delta Q = W + \Delta U \rightarrow \Delta U = \Delta Q - W = -3,8 \cdot 10^5 (J) - 4,3 \cdot 10^5 (J) = -8,1 \cdot 10^5 (J)$$

b.)

$$\Delta Q = W + \Delta U \rightarrow W = \Delta Q - \Delta U = -1,2 \cdot 10^5 (J) - (-2,6 \cdot 10^5 (J)) = 1,4 \cdot 10^5 (J)$$

- Rezultati: a) $\Delta U = -8,1 \times 10^5$ J, b) $W = 1,4 \times 10^5$ J.

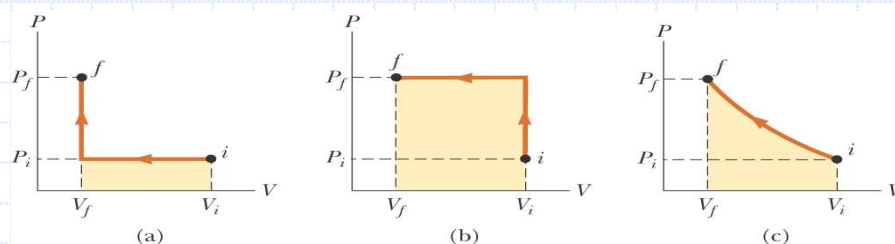
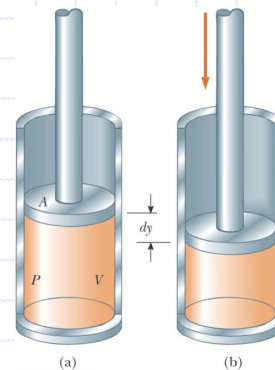
9

Rad u termodinamici

- Rad je funkcija procesa jer ovisi o načinu na koji je sistem preveden iz početnog u konačno stanje
- U načelu razmatrat ćemo samo slučajeve kad se stanje plina mijenja dovoljno polako tako da je u svakom trenutku plin u termodinamičkoj ravnoteži

$$dW = Fdy = pSdy = pdV \quad \Delta W = \int_{V_i}^{V_f} pdV$$

- Rad je jednak površini u pV dijagramu između početnog i konačnog stanja.
- U svakom od ovih procesa početno i konačno stanje je isto ali je iznos rada različit.



10

Rad pri izotermnom procesu

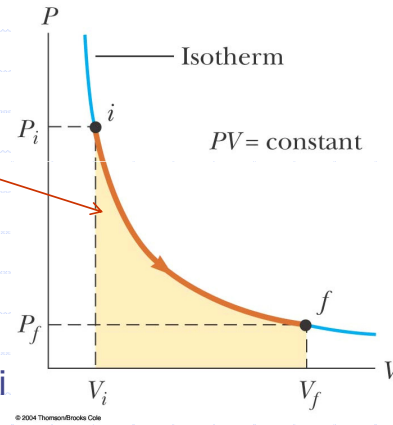
- ❑ Sistem ide iz početnog stanja i definiranog tlakom p_1 i volumenom V_1 u stanje f s tlakom p_2 i V_2 a pri tome temperatura ostaje iste.

$$\Delta W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln V \Big|_{V_1}^{V_2} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

- ❑ Promjena unutrašnje energije u izotermnom procesu je jednaka nuli

$$\Delta U = 0$$

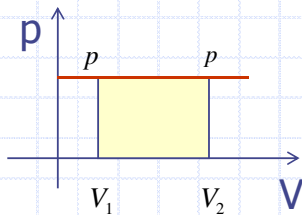
- ❑ Izvršeni rad jednak je izmjenjenoj količini topline s okolinom $\Delta Q = \Delta W$



11

Rad pri izobarnom i izovolumnom procesu

- ❑ Pri **izobarnom procesu** tlak plina je konstantan a volumen i temperatura se mijenjaju.

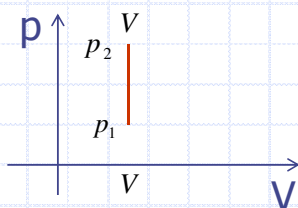


$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1)$$

$$Q = nC_p \Delta T = W + \Delta U$$

$$\Delta U = \frac{i}{2} nR \Delta T$$

- ❑ Pri **izovolumnom procesu** rad je jednak nuli $W = 0$



$$\Delta Q = \Delta U$$

$$Q = nC_v \Delta T = \Delta U$$

$$\Delta U = \frac{i}{2} nR \Delta T$$

12

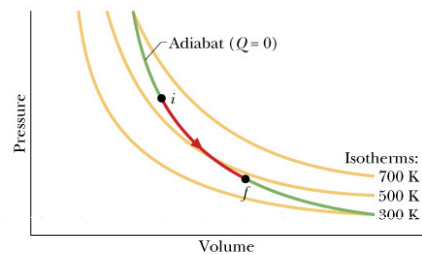
Adijabatski proces

- Nema izmjene energije u obliku topline između sistema i okoline

$$\Delta Q = 0$$

$$\delta Q = 0 = \delta W + dU \rightarrow dU = -\delta W$$

- Idealni plin vrši rad na račun svoje unutrašnje energije ili rad povećava unutrašnju energiju plina. Rad je pozitivan pri adijabatskoj ekspanziji a negativan pri adijabatskoj kompresiji.
- Adijabatski proces vrijedi za sistem koji je toplinski izoliran ili ako se termodinamički proces odvija jako brzo tako da nema dovoljno vremena da sistem izmjeni toplinu s okolinom. Zvučni val je adijabatki proces jer se zgušnjavanja i razrjeđenja zraka šire brže od topline.



$$dU = \frac{i}{2} nRdT \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\frac{i}{2}R + R}{\frac{i}{2}R} = 1 + \frac{2}{i} \rightarrow i = \frac{2}{\gamma - 1}$$

$$dU + \delta W = dU + p dV = 0$$

$$dU = \frac{nR}{\gamma - 1} dT$$

$$p = \frac{nRT}{V}$$

$$\frac{nR}{\gamma - 1} dT + p dV = \frac{nR}{\gamma - 1} dT + \frac{nRT}{V} dV = 0 \quad \left| \frac{\gamma - 1}{nR} \rightarrow dT + (\gamma - 1)T \frac{dV}{V} = 0 \right| \quad \left| \frac{1}{T} \rightarrow \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0 \right|$$

Jednadžba
adijabate

$$TV^{\gamma-1} = \text{konst.} \quad pV^{\gamma} = \text{konst.} \quad T^{\gamma} p^{1-\gamma} = \text{konst.}$$

13

Rad pri adijabatskom procesu

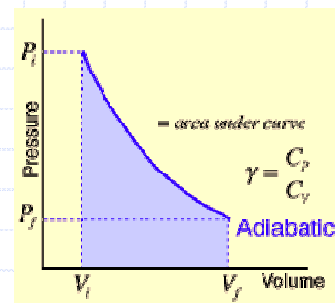
- Pri adijabatskom procesu nema izmjene topline s okolinom pa sistem vrši rad na račun unutrašnje energije. Smanjenje unutrašnje energije ide u rad kojeg sistem izvrši na okolini, a povećanje unutrašnje energije izazvano je radom koji okolina izvrši na sistemu.

$$W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad p_1 V_1^{\gamma} = p_2 V_2^{\gamma} = p V^{\gamma} \rightarrow p = p_1 \frac{V_1^{\gamma}}{V^{\gamma}}$$

$$W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p_1 \frac{V_1^{\gamma}}{V^{\gamma}} dV = p_1 V_1^{\gamma} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^{\gamma}} = p_1 V_1^{\gamma} \left[\frac{V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \right]_{V_1}^{V_2} = \dots = (p_2 V_2 - p_1 V_1) \frac{1}{1-\gamma}$$

$$W = (p_1 V_1 - p_2 V_2) \frac{1}{\gamma - 1} = \frac{nR(T_1 - T_2)}{\gamma - 1}$$

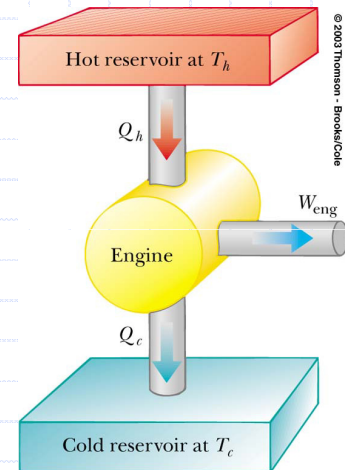
Rad pri adijabatskom procesu



14

Toplinski stroj

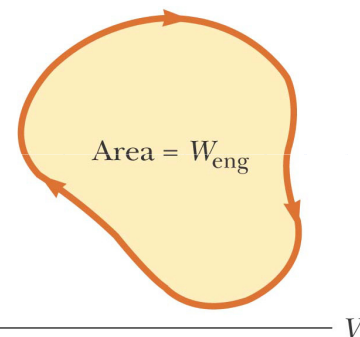
- ❑ Toplinski stroj uzima energiju u obliku topline te u kružnom procesu dio te uzete topline pretvara u rad.
- ❑ Radni fluid se koristi za realizaciju kružnog procesa.
- ❑ Stroj crpi energiju putem topline iz rezervoara više temperature pomoću radnog fluida.
- ❑ Stroj izvrši rad.
- ❑ Jedan dio energija se putem topline pomoću radnog fluida predaje hladnijem rezervoaru.



15

Kružni procesi

- ❑ U termodinamici posebnu ulogu imaju kružni procesi, procesi kod kojih je konačno stanje jednako početnom stanju.
- ❑ Promjena unutrašnja energije pri kružnom procesu je jednaka nuli (unutrašnja energija je funkcija stanja), jer su početno i konačno stanje jedno te isto stanje $\Delta U = U_2 - U_1 = 0$
- ❑ Ukupan rad u kružnom procesu jednak je površini omeđenom krivuljom koja predstavlja proces u p-V dijagramu.
- ❑ U načelu svi toplinski strojevi (toplinske pumpe, rashladni strojevi) su kružni termodinamički procesi.



16

Koeficijent korisnog djelovanja toplinskog stroja

- Koeficijent korisnog djelovanja definira se kao omjer izvršenog rada i utrošene topline u jednom kružnom procesu.
 - sistem je za vrijeme jednog kružnog proces primio količinu topline Q_1 (Q_1 - po definiciji pozitivna veličina)
 - dio topline je predao hladnijem rezervoaru Q_2 (Q_2 – po definiciji negativna veličina)
 - Proces je kružni te promjena unutrašnje energije jednaka nuli, pa je prema prvom zakonu termodinamike izvršeni rad:

$$W = Q_1 - |Q_2|$$

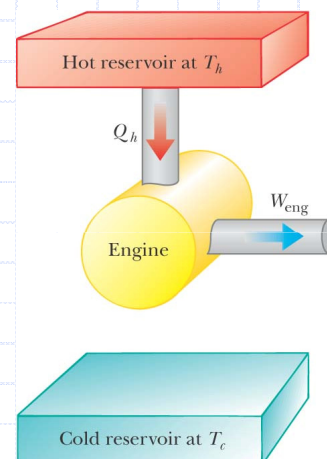
$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}$$

η -koeficijent
korisnog djelovanja
(stupanj iskorištenja)

17

Idealni toplinski stroj !?

- Iskustvena je činjenica da toplinski stroj samo dio apsorbirane topline pretvara u korisni rad a dio neminovno predaje okolini u obliku topline, tako da je stupanj iskorištenja uvijek manji od 1 (100%)
- Efikasan automobilski motor ima stupanj iskorištenja 20 %, dizelski motori imaju stupanj iskorištenja između 35% i 40 %.
- Iz definicije stupnja iskorištenja slijedi da je $\eta = 100\%$ kad je Q_2 jednak nuli, tj. kad se nikakva topline ne predaje hladnijem rezervoaru.
- Lijeva slika je shematski prikaz idealnog toplinskog stroja koji bi svu uzetu toplinu pretvorio u rad – **nemogući stroj**



nemogući stroj

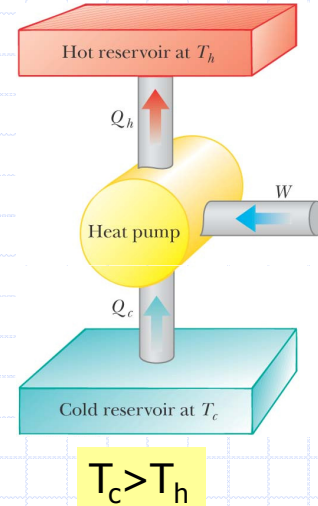
18

Toplinska pumpa & Hladnjaci

- ❑ Toplinski pumpa i hladnjaci (frižideri) rade na obrnutom principu od toplinskog stroja.
- ❑ Toplinska puma i hladnjak se zapravo ne razlikuju, jedino je primjena drugačija: toplinska pumpa zimi crpi toplinu iz okoline (zraka, podzemne vode, more, jezero) i ta se toplina koristi za zagrijavanje prostorija. Klima uređaj je primjer toplinske pumpe.
- ❑ Toplina se odvodi iz hladnijeg spremnika i predaje toplijem spremniku, a za to je potrebno izvršiti rad na sistemu.
- ❑ Efikasnost toplinske pumpe (COP - coefficient of performance)

$$K = \frac{\text{Toplina predana toplijem spremniku}}{\text{Utrošeni rad}} = \frac{Q_h}{W} - \text{toplinska pumpa}$$

$$K = \frac{\text{Toplina uzeta iz hladnijeg spremnika}}{\text{Utrošeni rad}} = \frac{Q_c}{W} - \text{hladnjak}$$



U načelu $K > 1$
 Dobra toplinska pumpa $K \sim 4$
 Dobar hladnjak $K \sim 5-6$

19

Drugi zakon termodinamike

- ❑ Drugi zakon termodinamike govori o uvjetima u kojima se iz topline može dobiti mehanički rad.
- ❑ Za formulaciju i interpretaciju zaslužni:
 - lord Kelvin, R. Clausius, S. Carnot, W. Ostwald
- ❑ Nekoliko formulacija drugog zakona termodinamike:
 - Nemoguće je napraviti toplinski stroj koji bi, ponavljajući kružni proces, svu toplinu uzetu iz jednog spremnika pretvorio u rad. Ako se želi dobiti rad iz topline, uvijek dio te topline mora prijeći u hladniji spremnik (okolinu). (lord Kelvin 1851)
 - Nemoguć je proces pri kojemu bi toplina spontano prelazila iz spremnika niže temperature u spremnik više temperature. (R. Clausius 1850)
 - Nemoguć je perpetuum mobile druge vrste. (W.Ostwald)

20

Povratni (reverzibilni) i nepovratni procesi (ireverzibilni)

- ❑ Svako stanje termodinamičke ravnoteže određeno je tlakom, volumenom i temperaturom tj. jednom točkom u p, V, T trodimenzionalnim prostoru.
- ❑ Termodinamički procesi tj. prijelazi sistema iz jednog stanja u drugo, mogu biti **povratni (reverzibilni)** i **nepovratni (ireverzibilni)**.
- ❑ **Povratan proces (idealizacija)** se može odvijati u oba smjera $1 \rightarrow 2$ i iz $2 \rightarrow 1$. U p, V, T dijagramu stanje plina je predstavljeno neprekinutom krivuljom tj. nizom beskonačno bliskih ravnotežnih stanja. Sistem ide iz početnog u konačno stanje i obratno iz konačnog u početno preko istih međustanja koja su u termodinamičkoj ravnoteži.
- ❑ **Realni termodinamički procesi su ireverzibilni**, odvijaju se tako da međustanja nisu ravnotežna, samo je početno i konačno stanje u termodinamičkoj ravnoteži tj. jednoznačno je određeno s p, V, T . Prijelaz iz stanja 1 u stanje 2 se ne može predočiti neprekinutom krivuljom. U načelu prijelaz iz stanja 2 u stanje 1 je moguć ali ne preko istih međustanja.
- ❑ Kad bi sistem prelazio iz stanja u stanje tako sporo da nakon svake infinitezimalne promijene protekne dovoljno vremena da se uspostavi termodinamička ravnoteža, tada bi taj proces bio **kvazistatički ili ravnotežni**.

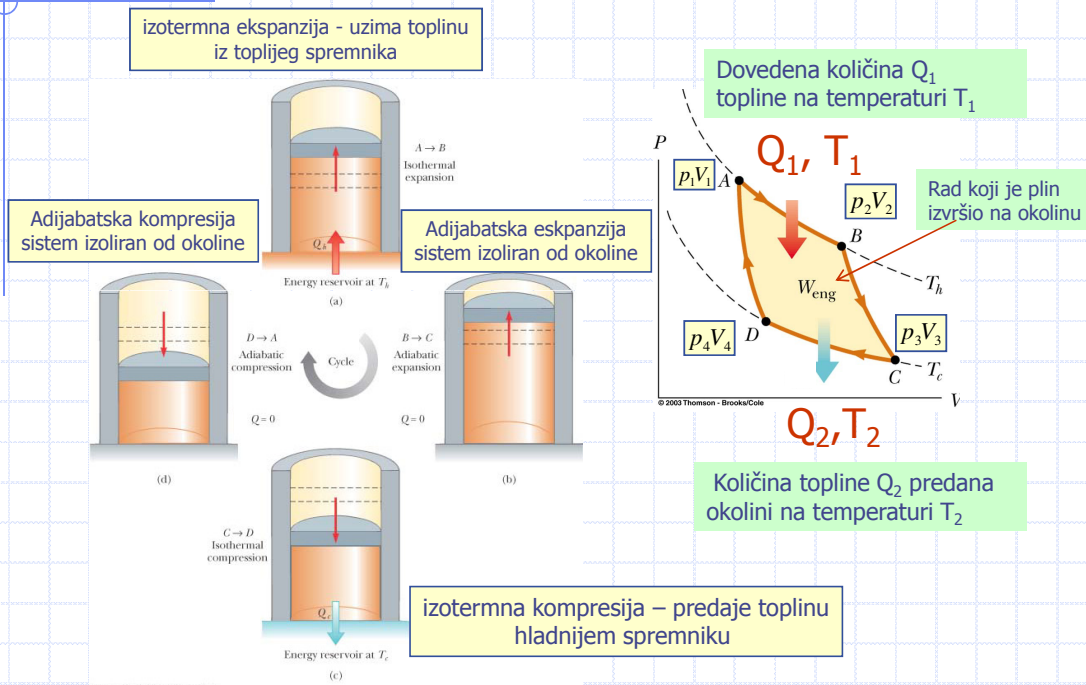
21

Carnotov kružni proces

- ❑ Carnotov kružni proces (1842) – teorijski toplinski stroj od ogromnog praktičnog i teorijskog značaja.
- ❑ Toplinski stroj u kojem idealni plin vrši rad u reverzibilnom kružnom procesu.
- ❑ Carnot spoznao da je pretvaranje topline u rad moguće samo uz neke uvjete
 - **sistem mora imati dva spremnika topline**
- ❑ Carnotov toplinski stroj je najefikasniji termodinamički sistem u smislu pretvaranja topline u mehanički rad.
- ❑ U Carnotov kružnom procesu idealni plin se preko dva izotermna i adijabatska procesa vraća u početno stanje
- ❑ Danas se koriste i drugi kružni procesi Dieslov, Ottov, Strlingov, itd. ...

22

Carnotov kružni proces



23

Carnotov kružni proces

- Proces od A do B izotermno širenje
 - plin u kontaktu s toplijim spremnikom temperature T_1
 - plin apsorbira toplinu Q_1
 - plin izvrši rad
$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

$$W_{12} = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta U = 0 \quad Q_1 = W_{12}$$
- Proces od B do C – adijabatsko širenje
 - plin je izoliran od okoline (nema izmjene topline s okolinom)
 - plin izvrši rad
$$p_2 V_2^\gamma = p_3 V_3^\gamma$$

$$W_{23} = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_1 - T_2)$$

$$\Delta U = U_3 - U_2 = -W_{BC}$$
- Proces od C do D izotermno sabijanje
 - plin u kontaktu sa spremnikom topline temperature T_2
 - spremniku predaje količinu topline Q_2
 - na plinu je izvršen rad
$$p_3 V_3 = p_4 V_4$$

$$W_{34} = nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$$\Delta U = 0 \quad Q_2 = W_{34}$$
- Proces od D do A adijabatsko sabijanje
 - plin je toplinski izoliran
 - na plinu je izvršen rad
 - temperatura se poveća na T_1
$$p_4 V_4^\gamma = p_1 V_1^\gamma$$

$$W_{41} = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$$

$$\Delta U = U_4 - U_1 = -W_{41}$$

24

Carnotov kružni proces

- Ukupan rad u jednom ciklusu A→B→C→D→A

$$W = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{nR}{\gamma-1} (T_1 - T_2) + nRT \ln \frac{V_4}{V_3} + \frac{nR}{\gamma-1} (T_2 - T_1)$$

$$W = Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2|$$

- Koeficijent korisnog djelovanja (djelotvornost, efikasnost) ne ovisi o vrstu radnog plina (fluida) već samo o temperaturi spremnika.**

$$\eta = \frac{\text{korisni rad} - \text{rad koji sistem izvrši na okolini}}{\text{uložena toplina}}$$

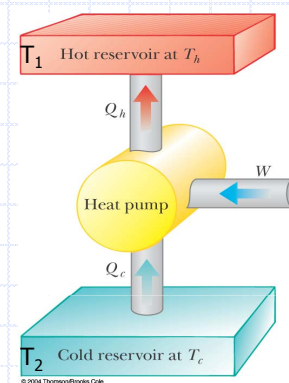
$$\eta_{\text{CARNOT}} = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

- Carnotov teorem:** Nijedan realni toplinski stroj koji radi između dva spremnika različite temperature ne može biti učinkovitiji od Carnotovog stroja koji radi između ista ta dva spremnika.
 - maksimalna učinkovitost za dani odnos temperatura toplijeg i hladnijeg spremnika**
- Svi realni strojevi imaju manju učinkovitost od Carnotovog stroja jer u načelu ne rade po reverzibilnom kružnom procesu i naravno postoje gubici topline u samom kružnom procesu kao i trenje.

25

Inverzni Carnotov proces – toplinska pumpa

- Inverzni Carnotov proces – količina topline Q_2 uzima se iz hladnijeg spremnika i predaje radnom fluidu, da bi se uz uloženi mehanički rad W , predala količina topline $Q_1 = W + Q_2$. Time se postiže hlađenje (hladnjak, prostorija) ili grijanje



- Teoretski inverzni Carnotov stroj je najefikasnija toplinska pumpa
 - maksimalna efikasnost za dani odnos temperatura toplijeg i hladnijeg spremnika**

- Inverzni Carnotov stroj – grijanje:

$$K = \frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_1 - Q_2} = \frac{1}{1 - \frac{Q_2}{Q_1}} = \frac{1}{1 - \frac{T_2}{T_1}} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$$

- Inverzni Carnotov stroja – hlađenje:

$$K = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{1}{\frac{Q_1}{Q_2} - 1} = \frac{1}{\frac{T_1}{T_2} - 1} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

26

Primjer realnog toplinskog stroja – Nuklearna elektrana

- Nuklearna elektrana, kao cjelina, je realni toplinski stroj. Uzima energiju iz reaktorske jezgre, napravi rad preko turbine i ostatak energije kroz toplinu preda obližnjoj rijeci.

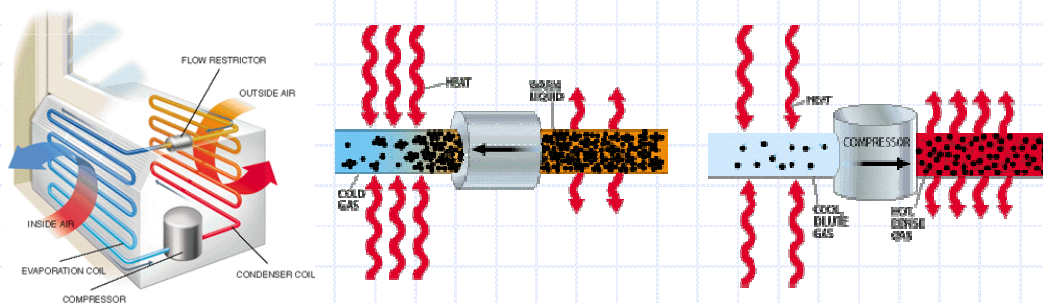


Nuklearna elektrana "Krško", generira električnu snagu od oko 700 MW. U isto vrijeme oslobađa toplinsku energiju u obližnju rijeku snagom od 1200 MW.

27

Primjer realnog rashladnog stroja – Klima uređaj

Radni fluid, prije freon CCl_2F_2 u hladnjacima, ili voda u klima uređajima cirkulira te odnosi toplinu iz područja niže temperature u područje više temperature. Kompresor adijabatski sabija radni fluid u formi zasićene pare, povećava mu tlak odnosno temperaturu i isporučuje ga kondenzatoru koji se nalazi vani, fluid je na većoj temperaturi od zraka koji okružuje kondenzator pa predaje toplinu okolini te se ohladi i djelomično kondenzira u tekuće stanje. Fluid se zatim adijabatski ekspandira u isparivaču i pri tome se hladi te mu je sada temperatura manja od temperature zraka u prostoriji te toplina prelazi na radni fluid koji zatim ponovo ulazi u kompresor i radni ciklus se ponavlja.



Brzina odvođenja topline u jedinici vremena Q/t i ulazna snaga u kompresor u jedinici vremena $P=W/t$ su praktične veličine koje definiraju **koeffcijent hlađenja** rashladnog uređaja $K=Q/W$. Tipični klima uređaj odvodi oko 1500-3000 J/s topline a troši oko 600 do 1200 J/s električne energije.

28

Prvi zakon termodinamike - nešto nedostaje

- Postoji bitna razlika između rada i topline koja nije sadržana u prvom zakonu termodinamike:
 - Iako je pretvoriti rad u toplinu (kočenje auta)
 - topline uvijek prelazi s toplijeg tijela na hladnije, nikad obratno
 - nemoguće je napraviti stroj koji bi svu toplinu pretvorio u rad
- Prvi zakon termodinamike ne pravi razliku između procesa koji se odvijaju spontano i koji se ne odvijaju spontano.
- Drugi zakon termodinamike mora jednoznačno definirati:
 - koji se procesi mogu odvijati spontano a koji ne
 - iako su prema prvom zakonu svi procesi reverzibilni činjenica je da se neki procesi mogu odvijati samo u jednom smjeru
- Clausius predložio jednu veličinu koju naziva entropija a koja definira smjer svih promjena u Svemiru od galaksija pa do bioloških proces – **entropija**
Smjer u kojem se proces može odvijati definiran je drugim zakonom termodinamike preko veličine koje se zove **entropija**.
- Promjena entropije definira smjer ireverzibilnog procesa
- Fizika pokušava razumjeti zašto vrijeme ima smjer, tj. zašto su procesi ireverzibilni.

29

Entropija

- Izmijenjena dQ topline nije funkcija stanja, ali se može pokazati daje pri reverzibilnim procesima tzv. reducirana topline dQ/T funkcija stanja
- **Entropija je funkcija stanja**, a promjena entropije u nekom reverzibilnom procesu je:
$$dS = \frac{dQ}{T}$$
- Vezu između entropije i vjerojatnosti da se sustav nađu u nekom stanju Boltzman je izrazio na sljedeći način
$$S = k_B \ln P$$

P broj mikrostanja koje pripada danom makrostanju, k – Boltzmanova konstanta
- Pri prijelazu iz manje vjerojatnog stanja u vjerojatnije stanje entropija se povećava, pa entropija pokazuje smjer odvijanja procesa.
- Entropija izoliranog sustava se ne može smanjivati.

30

Promjena entropije ΔS pri transferu topline

- ❑ Hladniji rezervoar apsorbira količinu topline Q i njegova promjena entropije je Q/T_c
- ❑ U isto vrijeme topliji rezervoar izgubi količinu topline Q i njegova promjena entropije je $-Q/T_h$
- ❑ Budući je $T_h > T_c$, povećanje entropije u hladnijem spremniku je veće od smanjenja entropije u toplijem spremniku
- ❑ Entropija se povećala u sistemi (i u Svemiru), $\Delta S_U > 0$

$$Q/T_c > Q/T_h \text{ jer je } T_c < T_h$$

31

Drugi zakon termodinamike & entropija

- ✓ U zatvorenom sistemu entropija se povećava u ireverzibilnim procesima, a ostaje konstantna u reverzibilnim procesima.
- ✓ Entropija izoliranog sistema se nikad ne smanjuje (drugi zakon termodinamike)

$$dS \geq 0 \quad \Delta S \geq 0$$

- ❑ Ako se u nekom dijelu zatvorenog sistema entropija smanji mora se u drugom dijelu sistema entropija povećati za isti ili veći iznos.
- ❑ **Procesi u prirodi su ireverzibilni, entropija u Svemiru stalno raste.**
- ❑ Zakoni termodinamike postavljaju fundamentalna ograničenja na pretvorbu jednog oblika energije u drugi.
- ❑ Procesi su ireverzibilni jer bi odvijanje procesa u suprotnom smjeru značilo smanjenje entropije (u spontanom prijelazu topline s hladnijeg na toplije tijelo entropija se smanjuje, neuređenost sistema se smanjuje).

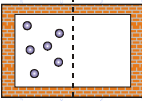
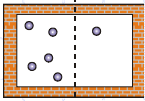
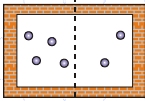
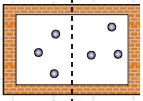
32

Statističko objašnjenje entropije



- Izolirana kutija sadrži 6 molekula nekog plina.

- Izračunajmo broj mikrostanja za različite konfiguracije

				
$n_1 n_2$	6 0	5 1	4 2	3 3
Broj mikrostanja $P = \frac{(n_1 + n_2)!}{n_1! n_2!}$	1	6	15	20
Entropija 10^{-23} J/K	0	2,47	3,74	4,13

Entropija $S = k \ln P$

II zakon termodinamike:

Izolirani sistem spontano će prelaziti iz sređenijih stanja u nesređenija (kaotična) stanja težeći pri tom da dođe u stanje maksimalnog nereda (kaotičnosti), tj. maksimalne entropije.

Treći zakon termodinamike



- Prema trećem zakonu termodinamike (Nernst 1905.) entropija svakog sistema opada sniženjem temperature i u granici $T \rightarrow 0$ teži prema konačnoj vrijednosti.
- Nernst predložio da se uzme $S=0$ pri $T=0$ jer je tada $P=1, (S = k_B \ln P)$ samo jedno mikroskopsko stanje pripada makrostanju na $T=0$, to je stanje najvećeg reda.
- Nekoliko formulacija trećeg zakona termodinamike:
 - Ne postoji temperatura manja od apsolutne nule i nije moguće postići temperaturu apsolutne nule.
 - ♦ Moguće je ohladiti objekte do temperature jako blizu apsolutnoj nuli (u eksperimentima je postignuta i temperatura oko $2,0 \times 10^{-8} \text{ K}$), ali ni jedan objekt se ne može ohladiti do točno 0 K.
 - Nemoguće je sniziti temperaturu nekog objekta na apsolutnu nulu u konačnom broju koraka.

Sažetak (1) - Termodinamika

- ❑ **Termodinamika** je dio eksperimentalne fizike koji proučava vezu između topline i drugih oblika energije, posebno uvjete pretvaranja topline u mehanički rad.
- ❑ **Termodinamički sistem** sastoji se od određene količine tvari unutar neke zatvorene površine.
- ❑ **Termodinamički proces** je promjena stanja nekog sistema.
- ❑ Razlikujemo **reverzibilne** (povratne) i **ireverzibilne** (nepovratne) termodinamičke procese.
- ❑ **Unutrašnja energija** nekog tijela jest zbroj kinetičke energija termičkog gibanja molekula i potencijalne energije međumolekularnog djelovanja.
- ❑ **Rad** koji obaljša neki termodinamički sistem i **toplina** koja ulazi u sistem, odnosno izlazi iz sistema, nisu funkcije stanja već procesa.
- ❑ **Promjena unutrašnje energije** ne ovisi o procesu već samo o početnom i konačnom stanju sistema (početnoj i konačnoj temperaturi plina)

35

Sažetak (2) - Termodinamika

❑ Prvi zakon termodinamike

Kada sistemu dovodimo toplinu Q , tada se jedan njezin dio može utrošiti na povećanje unutrašnje energije sistema ΔU , a ostatak se pretvara u rad W koji sistem daje okolini:

$$Q = \Delta U + W$$

- U infinitezimalnom obliku: $dQ = dU + dW$

❑ Rad pri promjeni stanja plina

- Izohorni proces $W = 0$
- Izobarni proces $W = p(V_2 - V_1)$
- Izotermni proces $W = nRT \ln(V_2 / V_1) = nRT \ln(p_2 / p_1)$
- Adijabatski proces $W = nR(T_1 - T_2) / (\gamma - 1)$
- Adijabatski koeficijent $\gamma = c_p / c_v$
- Adijabatski proces ($dQ = 0$): Poissonove jednačbe

$$pV^\gamma = \text{konst.} \quad TV^{\gamma-1} = \text{konst.} \quad T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{konst.}$$

36

Sažetak (3) - Termodinamika

- ❑ Nekoliko formulacija drugog zakona termodinamike:
 - Nemoguće je napraviti toplinski stroj koji bi, ponavljajući kružni proces, svu toplinu uzetu iz jednog spremnika pretvorio u rad. Ako se želi dobiti rad iz topline, uvijek dio te topline mora prijeći u hladniji spremnik (okolinu).
 - Nemoguć je proces pri kojemu bi toplina spontano prelazila iz spremnika niže temperature u spremnik više temperature.
 - Nemoguć je perpetuum mobile druge vrste.
- ❑ Carnotov kružni proces:
 - reverzibilni proces u kojem se sistem s idealnim plinom nakon dva izotermna i dva adijabatska procesa vraća u početno stanje, te tako dovedenu toplinu djelomično pretvara u mehanički rad.
 - Ukupni rad: $W = |Q_1| - |Q_2|$
 - Koeficijent korisnog djelovanja: $\eta = \frac{W}{Q_1} \quad \eta_{Carnot} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$
 - gdje je Q_1 toplina dovedena iz spremnika na temperaturi T_1 , a Q_2 toplina predana hladnijem spremniku na temperaturi T_2 .

37

Kinetičko-molekularna teorija plinova

- ❑ Cilj bilo koje kinetičko-molekularne teorije je razumjeti makroskopska svojstva preko ponašanja atoma odnosno molekula. Ovakvo razumijevanje je od ogromnog praktičnog značaja jer omogućuje da osmislimo i napravimo materijale mijenjajući mikroskopsku strukturu tvari tako da se dobiju baš određena makroskopska svojstva (čelik iznimne čvrstoće, poluvodički materijali za elektroniku, itd.)
- ❑ Kinetičko molekularna teorija plina objašnjava makroskopska svojstva kao što su tlak i temperatura pomoću veličina koje karakteriziraju ponašanje molekula plina.
- ❑ Pretpostavke:
 - Plin se sastoji od velikog broja molekula koje se neprestano gibaju
 - Molekule u plinu su daleko jedna od druge, tj. prosječne su udaljenosti među molekulama mnogo veće nego njihovi promjeri, pa interakciju među molekulama možemo zanemariti.
 - Međusobni sudari molekula te sudari sa stijenka posude savršeno su elastični: nema gubitka energije u sudaru.
- ❑ Neke tipične veličine za jednoatomi plin
 - Promjer molekula oko 10^{-10} m
 - Prosječne brzine oko 10^3 m/s
 - Srednji put koji molekula prevali između dva uzastopna sudara (tzv. srednji slobodni put) oko 10^{-7} m pri normalnom tlaku
 - Razmak među molekulama oko 10^{-9} m
- ❑ Hipoteza da se molekule u plinu i tekućini neprestano nasumično gibaju potvrđena je pojavom koju zovemo Brownovo gibanje:

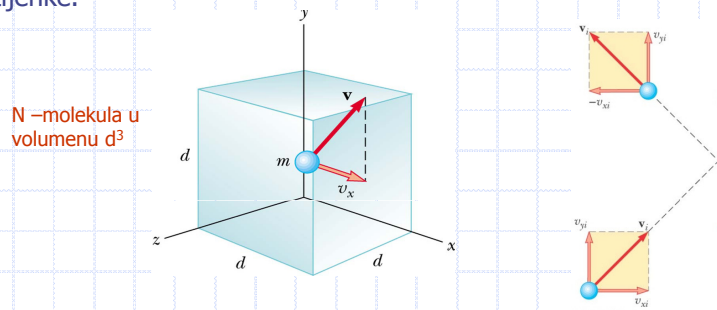


http://galileo.phys.virginia.edu/classes/109N/more_stuff/Applets/brownian/brownian.html

38

Kinetičko objašnjenje tlaka plina

- Prilikom sudara molekule djeluju silom na stijenke posude, tlak plina je omjer sile kojom molekule djeluje na stijenku posude i površine stijenke.



$$p = \frac{\sum_{i=1}^N F_{ix}}{d^2} = \frac{m \sum_{i=1}^N v_{ix}^2}{d^3} = m \frac{N}{V} \bar{v}_x^2 = m \frac{N}{V} \frac{1}{3} \bar{v}^2 = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \bar{E}_k$$

Tlak je proporcionalan srednjoj kinetičkoj energiji molekula i broju molekula po jedinici volumena

39

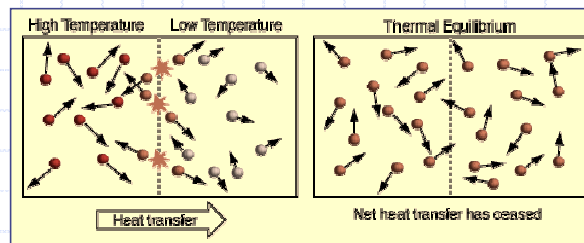
Kinetičko objašnjenje temperature

- Uvrštavanjem izraza za tlak $p = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \bar{E}_k$ u jednadžbu stanja idealnog plina $pV = nRT$ slijedi :

$$\frac{2}{3} \frac{N}{V} \bar{E}_k V = nRT = Nk_B T$$

$$\bar{E}_k = \frac{3}{2} k_B T$$

k_B - Boltzmanova konstanta
 N - broj molekula plina



Temperatura idealnog plina je direktna mjera srednje translacijske kinetičke energije molekula plina.

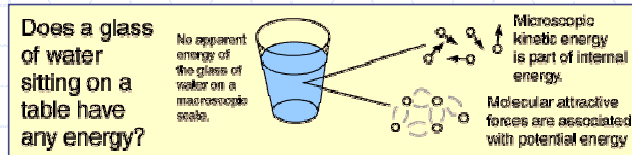
$$T = \frac{2}{3k_B} \bar{E}_k$$

- Tlak i temperatura plina, makroskopske veličine, dovedene su u vezu sa srednjim vrijednostima mikroskopskih veličina kojima se opisuje usrednjeno (prosječno) ponašanje molekula plina.

40

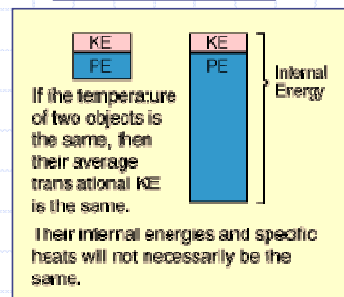
Unutrašnja energija plina i temperatura

- Čaša vode na stolu u načelu nema vidljivu makroskopsku energiju, ali na mikroskopskoj skali molekule vode se nasumično gibaju tj. imaju kinetičku energiju i ujedno međusobno djeluje silama pa možemo govoriti i o potencijalnoj energiji molekula



Temperatura idealnog plina ovisi samo o translacijskoj kinetičkoj energiji

$$\bar{E}_k = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT$$



41

Unutrašnja energija plina

- Unutrašnja energija realnog plina je zbroj kinetičkih i potencijalnih energija svih molekula plina:

$$U = \sum_{i=1}^N (E_{pi} + E_{ki})$$

- Unutrašnja energija idealnog plina je samo zbroj kinetičkih energija svih molekula jer nema potencijalne energije (u idealnom plinu nema interakcije između molekula, ni privlačenja ni odbijanja, samo se događaju elastični sudari između molekula):

$$U = \sum_{i=1}^N E_{ki}$$

- Kako je kinetička energija direktna mjera temperature plina slijedi da je i unutrašnja energija idealnog plina proporcionalna temperaturi plina:

$$U = \frac{3}{2} nRT = \frac{3}{2} Nk_B T; \quad n - \text{broj molova, } N - \text{broj molekula}$$

- Gornja relacija je dobivena uz pretpostavku da je molekula materijalna točka koja ima 3 stupnja slobode (tri nezavisna gibanja duž tri međusobno okomita pravca). Sva tri pravca gibanja su jednako zastupljena tj. srednja vrijednost kvadrata brzina duž sva tri pravca je ista.

42

Princip ekviparticije energije

- Na svaki stupanj slobode gibanja dolazi prosječno $\frac{1}{2}k_B T$.

$$\bar{E}_k = \frac{1}{2}m\bar{v}_x^2 + \frac{1}{2}m\bar{v}_y^2 + \frac{1}{2}m\bar{v}_z^2 = 3 \cdot \frac{1}{2}k_B T$$

$$\langle v^2 \rangle = \bar{v}^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2$$

srednja kvadratna brzina

- Princip ekviparticije energije, koji statistička mehanika može strogo dokazati glasi: Na svaki stupanj slobode gibanja dolazi prosječno $(1/2)k_B T$ kinetičke energije:

$$U = \frac{i}{2} nRT \quad i - \text{broj stupnjeva slobode}$$

- Jednoatomna molekula ima 3 stupnja slobode gibanja, $i=3$.

Degrees of freedom		Monoatomic		Helium	12.5
3		$C_v = \frac{3}{2}R = 12.5 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$		Argon	12.6

$$U = \frac{3}{2} nRT$$

- Dvoatomna molekula ima 5 stupnjeva slobode gibanja, 3 translacijska za centar mase i dva rotacijska stupnja slobode gibanja: $i=5$.

Degrees of freedom		Diatom		Nitrogen (N_2)	20.7
5		$C_v = \frac{5}{2}R = 20.8 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$		Oxygen (O_2)	20.8

$$U = \frac{5}{2} nRT$$

43

Kinetičko molekularna teorija molarnih toplinskih kapaciteta

- Kinetičko molekularna teorija može dosta dobro predvidjeti i objasniti toplinske kapacitete, međutim potpuno objašnjenje moguće je samo pomoću kvantne teorije.
- Molarni toplinski kapacitet pri konstantnom volumenu:

U izovolumnom procesu sva izmjenjena količina toplina se u cijelosti potroši na povećanje unutrašnje energije plina

$$dQ = dU \quad dQ = nC_v dT \quad dU = \frac{i}{2} nR dT$$

$$C_v = \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT} = \frac{1}{n} \frac{i}{2} \frac{d}{dT} (nR dT) = \frac{i}{2} R$$

$$C_v = \frac{i}{2} R$$

- Molarni toplinski kapacitet pri konstantnom tlaku:

$$C_p = \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT} = \frac{1}{n} \frac{d}{dT} (dU + dW) = \frac{1}{n} \frac{d}{dT} \left(\frac{i}{2} nRT + p dV \right) = \frac{1}{n} \frac{d}{dT} \left(\frac{i}{2} nRT + nR dT \right)$$

$$C_p = \frac{i}{2} R + R = C_v + R$$

U izobarnom procesu jedan dio dovedene toplina se utroši na povećanje unutrašnje energije, a jedan dio se utroši na rad plina ($p dV$)

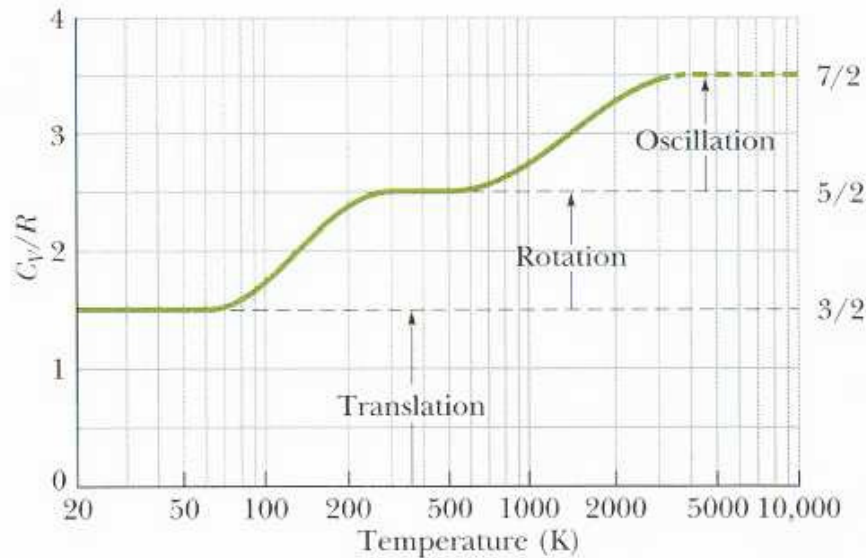
- Adijabatski koeficijent $\gamma = C_p / C_v$

i -stupnjevi slobode	C_v (J/mol K)	C_p (J/mol K)	$\gamma = C_p / C_v$ - adijabatski koeficijent
3	$(3/2)R$	$(5/2)R$	$5/3 = 1,67$
5	$(5/2)R$	$(7/2)R$	$7/5 = 1,4$
7	$(7/2)R$	$(9/2)R$	$9/7 = 1,28$

Tip plina	Plin	C_v (J/mol K)
jednoatomni	He	12,47
	Ar	12,47
dvoatomni	H_2	20,42
	O_2	21,10
višeatomni	CO_2	28,46
	SO_2	31,39

44

Kinetička teorija molarnih toplinskih kapaciteta

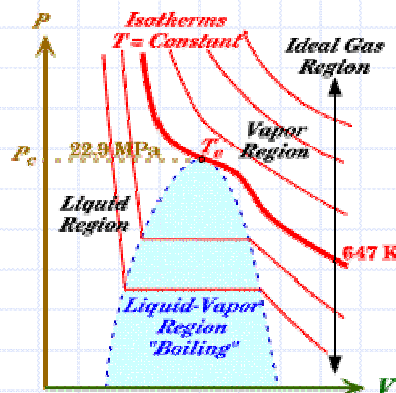


Jednadžba stanja realnog plina (van der Waalsova jednadžba)

- ❑ Jednadžba stanja idealnog plina dobro opisuje ponašanje realnog plina: male gustoće, tlak ne previsok do ~ 10 atm te ako se temperatura plina kreće u području od sobnih pa naviše.
- ❑ Postoji više jednadžbi stanja realnog plina a najpoznatija je van der Waalsova jednadžba

$$(p + n^2 \frac{a}{V^2})(V - nb) = nRT$$

- b – volumen što ga zauzima jedan mol plina
- a – konstanta karakteristična za pojedini plin opisuje utjecaj međumolekularnih sila koje umanjuju tlak plina na stijenke posude volumena V , čiji utjecaj raste kako raste gustoća plina.



▪ Kritična temperatura T_c je najveća temperatura kod koje tvar može postojati u tekućem agregatnom stanju, tj. kod koje se plin može pretvoriti u tekućinu

▪ Točka C je kritična točka, to je točka infleksije van der Waalsove izoterme za kritičnu temperaturu

▪ Mjerenjem dobivene vrijednosti p_c , V_c , T_c određuju konstante a i b

$$a = 3p_c V_c^2 n^{-2}$$

$$b = \frac{1}{3} \frac{V_c}{n}$$

Sažetak – Kinetičko-molekularna teorija topline

- ❑ **Kinetičko-molekularna teorija topline** objašnjava makroskopske veličine (tlak, temperatura i sl.) pomoću molekularne strukture tvari, a temelji se na slijedećim pretpostavkama:
 - Plin se sastoji od velikog broja molekula koje se neprestano gibaju
 - Molekule u plinu su daleko jedna od druge.
 - Međusobni sudari molekula te sudari sa stijenkama posude savršeno su elastični.
- ❑ **Plinska jednačina** u mikroskopskom obliku: $pV = \frac{1}{3}Nm_m\overline{v^2} = \frac{2}{3}N\overline{E_k}$
- ❑ **Srednja kinetička energija** translacije po molekuli razmjerna je termodinamičkoj temperaturi za idealni plin: $\overline{E_k} = \frac{3}{2}kT$
- ❑ Ako se molekula, osim translatorno, giba i drugačije (npr. rotira ili vibrira) i ima više stupnjeva slobode, **unutrašnja energija** idealnog plina općenito će biti:
gde je i broj stupnjeva slobode. $U = \frac{i}{2}nRT$
- ❑ **Molarni toplinski kapaciteti** iznose: $C_V = \frac{i}{2}R, \quad C_p = \frac{i+2}{2}R$

47

Pitanja za provjeru znanja

1. **Objasnite prvi zakon termodinamike. (obavezno)**
 2. **Što kaže drugi zakon termodinamike? Što je entropija? (obavezno)**
 3. **Ukratko objasnite Carnotov kružni proces (obavezno ga nacrtati u p-V dijagramu). (obavezno)**
1. Kako se računa rad idealnog plina?
 2. Izračunajte rad pri: 1) izobarnoj, b) izotermnoj, c) izohornoj i d) adijabatskoj promjeni stanja idealnog plina.
 3. Što je adijabatski proces? Kako glasi jednačina adijabate? Usporedite adijabatu i izotermu u p-V dijagramu.
 4. Objasnite princip rada toplinskog i rashladnog stroja.
 5. Objasnite Carnotov kružni proces. Nacrtajte ga u p-V dijagramu i izračunajte rad za svaki od četiri dijela tog procesa. Izračunajte korisnost Carnotova procesa.
 6. Objasnite drugi zakon termodinamike. Što je entropija? Kako se drugi zakon termodinamike može definirati pomoću entropije? Kako glasi treći zakon termodinamike?
 7. Što je kinetička teorija topline? Na kojim se pretpostavkama temelji? Kako glasi plinska jednačina u mikroskopskom obliku? Kakva je veza između temperature i srednje kinetičke energije molekula? Kako se definira unutrašnja energija idealnog plina?
 8. Objasnite specifične toplinske kapacitete plinova pomoću kinetičko-molekularne teorije topline. Kako stupnjevi slobode gibanja molekule utječu na specifične toplinske kapacitete?