

## TOPLINA I TEMPERATURA

Toplina i temperatura su pojmovi povezani izravno s iskustvom. Svakodnevno tražimo toplinu, ili ju nastojimo izbjeći. Tražimo da nas nešto grije, ili da nas hladi. I već tu vidimo isprepletenost tih dvaju pojmova, koji jesu jako povezani, ali nisu istovjetni. Nešto možemo zagrijati, tj. povisiti mu temperaturu, dovodeći mu toplinu na određeni način; isto tako možemo sniziti temperaturu odvođenjem topline. No, što znači dovodenje ili odvođenje topline? Iskustvo nam govori da toplina spontano ide s toplijeg na hladnije tijelo, nikada obrnuto. Ključna riječ ovdje je **spontano**. Dokle će toplina spontano teći s toplijeg na hladnije tijelo? Dok se temperature tijela ne izjednače.

Toplina je oblik energije, a temperatura je veličina koja označava **ravnotežno stanje**. Ona nam ne govori ništa o količini topline u tijelu---viša temperatura tijela ne znači da ono ima više toplinske energije od nekog drugog tijela, koje ima nižu temperaturu. Dva tijela, od potpuno istoga materijala, ali različitih masa, općenito imaju različitu količinu topline pri istoj temperaturi. To svojstvo temperature, da opisuje **stanje** sustava neovisno o količini topline u njemu, omogućava nam da temperaturu mjerimo. Skala, i mjerna jedinica, temperature je gotovo proizvoljna stvar; to je stvar dogovora. Ono što nije stvar dogovora, nego je prirodni zakon, je činjenica da tijela koja u istoj skali i mjernoj jedinici imaju iste temperature **ne mogu spontano izmjenjivati toplinu**.

Promjena je količine topline u određenom sustavu ovisna o procesu. To je, dakle, funkcija procesa. To možemo prisposodobiti s radom disipativnih sila u mehanici---taj je rad ovisan o obliku puta između krajnjih točaka, dok je za konzervativne sile rad ovisan samo o krajnjim točkama puta.

Gotovo se sva tijela, kruta, tekuća ili plinovita zagrijavanjem šire, tj. povećava im se volumen. Ima i iznimaka od toga pravila, kao što je guma. Ta nam pravilo omogućuje izradbu vrlo jednostavnih naprava za mjerenje temperature, kao što je živin termometar. No, postoje i drugi načini mjerenja temperature, naprimjer s pomoću električnog napona koji može biti ovisan o temperaturi. Takve naprave obično služe za mjerenje vrlo visokih temperatura. Svaki od spomenutih načina temelji se na određenom prirodnom zakonu, koji temperaturu, ili njezinu promjenu, povezuje s promjenom neke druge fizičke veličine.

Kad se tijela šire zagrijavanjem, ona mogu izvršiti mehanički rad. Dakle, toplinu možemo pretvoriti u sasvim konkretni mehanički rad. Pitanje koje se prirodno nameće je može li se sva toplina pretvoriti u rad? Iskustvena je spoznaja da količina topline koja se može pretvoriti u mehanički rad ovisi o procesu. Ako se sva toplina ne pretvori u rad, kamo onda ode ona količina topline koja nije pretvorena u rad? Zakon očuvanja energije ne želimo tek tako dovesti u pitanje, pa zato moramo pretpostaviti da se dio topline privedene tijelu može pretvoriti u neki drugi oblik energije, koji se zove **unutarnja energija sustava**.

Kako bismo odredili unutarnju energiju sustava? Dobro je najprije odrediti što **ne spada** u taj oblik energije. Tu ne spada energija gibanja tijela kao cjeline, bilo da se tijelo giba po određenoj stazi, pa njegovo središte mase ima kinetičku energiju, bilo da se tijelo vrti oko određene osi tako da mu središte mase miruje. Dakle, energiju pripisanu tim **stupnjevima slobode tijela ne računamo kao dio njegove unutarnje energije**. Jednostavno rečeno, unutarnja je energija tijela energija potrebna da se tijelo stvori. To uključuje jako puno stvari: energiju kemijskih veza, energiju nuklearnih reakcija, itd. No, za naše potrebe dovoljno je odrediti unutarnju energiju kao zbroj sviju kinetičkih i potencijalnih energija čestica od kojih se tijelo sastoji. Smatramo da se ostali doprinosi unutarnjoj energiji, poput energije "uskladištene" u atomskim jezgrama, ionako ne mijenjaju, pa nam zbog toga nisu zanimljivi. Što se tiče potencijalne energije čestica, tu računamo samo onaj dio potencijalne energije koji dolazi od međudjelovanja između čestica, a ne računamo potencijalne energije od vanjskih sila, poput gravitacijske potencijalne energije.

Iz ovoga je jasno da unutarnja energija tijela ne ovisi o tome kako, kojim putem, smo do nje došli, dakle ne ovisi o procesu, nego samo o stanju tijela. U tom je smislu unutarnja energija slična temperaturi—obje su veličine funkcije stanja tijela.

No, kad smo već tako definirali unutarnju energiju sustava, gdje smo isključili sve oblike energije sustava koji "dolaze izvana", red je da na istovjetni način govorimo i o mehaničkom radu.

Jasno je da energija bilo kakvog gibanja tijela kao cjeline može pretvorena u mehanički rad. No, takav oblik mehaničkog rada nas ovdje ne zanima—to spada u mehaniku gibanja materijalne točke, ili krutog tijela, ili tekućine, itd. Nas zanima onaj rad koji tijelo može izvršiti a da se pri tome, kao cjelina, ne giba nikako—niti mu se giba središte mase niti se vrti oko osi koja prolazi njegovim središtem mase. Pa onda, odakle rad koji tijelo može izvršiti, na koji način? Može ga izvršiti promjenom svoga obujma. Dakle, rad koji nas zanima razmjernan je promjeni obujma sustava. Koja nam je veličina potrebna da bismo dobili rad promjenom obujma? Potreban nam je tlak. Vidjeli smo, naprimjer, da je mehanički rad fluidne čestice jednak umnošku tlaka i promjene obujma čestice, a da se čestica pri tome ne mora gibati kao cjelina.

Konačno je došao trenutak da nekako matematički povežemo pojmove što smo ih uveli. Imamo ovo:

- 1.) Toplina je oblik energije.
- 2.) Temperatura je veličina koja određuje s kojeg će tijela, i koliko, topline prijeći na drugo tijelo. Taj tok će prestati postojati kada temperatura obaju tijela bude jedna te ista.
- 3.) Unutarnja energija je, načelno, ukupna energija potrebna da se tijelo stvori, ne uključujući u to nikakve "izvanjske" oblike energije tijela.
- 4.) Mehanički je rad tijela jednak umnošku tlaka, koji u tijelu postoji, i promjene njegova obujma
- 5.) Važno je razlikovati koja od navedenih veličina ovisi samo o stanju tijela, a koja ovisi o procesu nad tijelom ili u njemu.

## STATISTIČKO TUMAČENJE. JEDNADŽBA STANJA IDEALNOG PLINA.

Da bismo vidjeli kako određene veličine mogu biti povezane, razmatrat ćemo najjednostavniji mogući sustav velikoga broja čestica---idealni plin. Smatrat ćemo da su mase sviju čestica toga sustava jednake i da se čestice gibaju kaotično i uglavnom nezavisno jedna od druge. Ova izraz, "uglavnom", znači to da čestice ipak djeluju jedna drugu, ali samo u onim jako kratkim vremenskim razmacima kada se sudare. Neposredno prije i neposredno poslije sudara dviju čestica, one se gibaju posve nezavisno. To znači da **uglavnom** zanemarujemo međudjelovanje između čestica.

Čestice se kaotično gibaju, pa možemo reći da je njihova Prosječna brzina jednaka 0 (što, naravno, ne znači da su njihove Trenutne brzine jednake 0). Isto tako pretpostavljamo da je ukupna količina gibanja jednaka 0. No, kinetička energija čestice ne ovisi o smjeru brzine, pa možemo reći da je prosječna kinetička energija svake čestice jedna te ista. To se zove **zakon ekviparticije**. To je statistička pretpostavka, koju ne izvodimo iz Newtonovih jednadžbi gibanja. Neka je broj čestica jedna  $N$ . Unutarnja energija toga sustava jednaka je zbroju kinetičkih Energija pojedinačnih čestica, i taj je zbroj konstantan. Ako s  $U$  Označimo unutarnju energiju, onda imamo

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{m \vec{v}_i^2}{2}$$

Ako s  $\langle E \rangle$  označimo prosječnu kinetičku energiju čestice, onda vrijedi

$$U = N \langle E \rangle$$

Gibajući se kaotično, čestice udaraju o stijenku posude i elastično se odbijaju od nje. Označimo s  $p_z$  količinu gibanja čestice u smjeru okomitom na zid posude (taj zid je očito postavljen u  $x, y$  ravnini). Odbivši se elastično od zida, čestica promijeni svoju količinu gibanja za

$$\Delta p = 2 p_z$$

To vrijedi za pojedinačnu česticu. No koliko takvih čestica ima u danom vremenskom razmaku  $\Delta t$ ? Da bismo to izračunali, moramo se opet pozvati na statistiku. Budući da su čestice u svemu ravnopravne, onda je ukupni broj njih koje idu prema zidu jednak ukupnom broju onih koje idu od zida. Nadalje, koncentracija plina je svugdje ista i jednaka

$$\rho = \frac{N}{V}$$

gdje je  $V$  volumen posude. Dakle, broj čestica koje idu prema zidu u određenom vremenskom razmaku je jednak umnošku polovine koncentracije i volumena što ga čestice "prebrišu"

$$\Delta N = \frac{1}{2} \rho v_z S \Delta t$$



Ovdje je  $S$  površina promatrane stijenke posude, ili njezinog dijela. Dakle, ukupna promjena količine gibanja nakon sudara je

$$\Delta P_{uk} = 2 \Delta N p_z = 2 \frac{1}{2} \frac{N}{V} v_z p_z S \Delta t$$

U ovom izrazu još treba uzeti u obzir da brzine čestica u danom smjeru nisu iste, pa ćemo još uzeti statistički prosjek:

$$\Delta P_{uk} = \frac{N}{V} \langle p_z v_z \rangle S \Delta t$$

No, svi su smjerovi jednakopravni, što znači da vrijedi:

$$\langle p_z v_z \rangle = \langle p_x v_x \rangle = \langle p_y v_y \rangle = \frac{1}{3} \langle \vec{p} \cdot \vec{v} \rangle$$

Tlak je omjer sile i površine:

$$p = \frac{F}{S} = \frac{1}{S} \frac{\Delta P_{uk}}{\Delta t} = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \langle \vec{p} \cdot \vec{v} \rangle$$

No, umnožak brzine i količine gibanja jednak je dvostrukoj kinetičkoj energiji, pa imamo

$$p = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \langle E \rangle = \frac{2}{3} \frac{U}{V} \quad , \quad p V = \frac{2}{3} U$$

I tako smo dobili jednadžbu koja povezuje tlak, unutarnju energiju i obujam plina. Sve su to veličine koje ovise samo o stanju sustava, pa se zato navedena jednadžba zove **jednadžba stanja idealnog plina**.

Iskustveno se može ustanoviti povezanost tlaka, volumena, temperature i broja čestica:

$$pV = Nk_B T$$

gdje je  $k_B$  Boltzmannova konstanta, a  $T$  je apsolutna temperatura. Iz jednadžbe stanja plina slijedi:

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

Na taj smo način povezali apsolutnu temperaturu s mikroskopskim svojstvom čestice, naime njezinom prosječnom energijom. Također vidimo da unutarnja energija idealnoga plina ovisi samo o njegovoj temperaturi.



## BOLTZMANNOVA RAZDIOBA

Kad već govorimo o statistici velikoga broja čestica, onda je sasvim prirodno zapitati se kakva je razdioba energije čestica, tj. u danom trenutku koliko će čestica imati energiju vrijednosti  $E_1$ , koliko će njih imati energiju  $E_2$  itd. Označimo pripadajuće brojeve s  $N_1, N_2$  itd. Očito mora vrijediti:

$$E = \sum_i N_i E_i, \quad N = \sum_i N_i = N$$

Čestice unutar iste "energetske kutije" možemo premještati na sve moguće načine, a da pri tome ne promijenimo ništa u stanju plina. Kolika je vjerojatnost da ćemo imati određenu razdiobu po kutijama? Ta vjerojatnost je

$$w = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots}$$

Mi tražimo najvjerojatnije stanje (tj. razdiobu po "kutijama") **uz gorenavedene uvjete**. Može se pokazati da za jako velike brojeve (a o takvima je ovdje riječ) tražena razdioba ima oblik:

$$w(E_i) = \frac{e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}$$

Očito vrijedi, kao što i mora vrijediti,

$$\sum_i w(E_i) = 1$$

Ova se razdioba zove **Boltzmannova razdioba**. S pomoću nje moguće je izračunati sve što se tiče statističke termodinamike.

No, kad govorimo o idealnom plinu, onda energija jedne čestice ovisi o jednoj kontinuiranoj veličini, naime brzini čestice. To samo znači da ćemo umjesto sume imati integrale po svim stupnjevima slobode o kojima ovisi energija jedne čestice, a sama će vjerojatnost biti  $dw$ . Za idealni plin imamo, dakle:

$$dw(E(v_x, v_y, v_z)) = \frac{e^{-\frac{E}{k_B T}} dv_x dv_y dv_z}{\int e^{-\frac{E}{k_B T}} dv_x dv_y dv_z}$$

Prosječna energija čestice po definiciji je

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \int E dw(E) = \frac{\int E e^{-\frac{E}{kT}} dv_x dv_y dv_z}{\int e^{-\frac{E}{kT}} dv_x dv_y dv_z} = \frac{\int E e^{-\frac{E}{kT}} v^2 dv}{\int e^{-\frac{E}{kT}} v^2 dv} = \\ &= \frac{m \int e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^4 dv}{2 \int e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv} = \frac{m}{2} \frac{2kT \int x^4 e^{-x^2} dx}{m \int x^2 e^{-x^2} dx} = \frac{3}{2} kT \end{aligned}$$

Dobili smo isti rezultat kao i u prethodnom razmatranju gdje nismo rabili Boltzmannovu razdiobu, ali smo podrazumijevali određene statističke osobine koje su istovjetne s osobinama što smo ih rabili pri izvodu Boltzmannove razdiobe.

Boltzmannova nam razdioba omogućuje izračun prosječnih vrijednosti sviju veličina što ovise o mikroskopskim varijablama.

