

ZAKONI TERMODINAMIKE

Budući da je toplina oblik energije, za nju mora vrijediti zakon očuvanja energije. Ta činjenica, premda lako shvatljiva na prvi pogled, u povijesti fizike nije bila ni lako ni brzo uočena. Tek potkraj 18. i početkom 19. stoljeća bilo je jasno da se toplina može proizvesti mehaničkim radom, odnosno da se može pretvoriti u mehanički rad. Bilo je to i doba kojekakvih "izuma" tj. naprava, koje su, tobože, radile tako da krše zakon očuvanja energije—tzv. perpetuum mobile prve vrste. Prvi zakon termodinamike upravo se bavi time; naime da ne postoji perpetuum mobile prve vrste te da za toplinu, kao i za sve ostale oblike energije vrijedi zakon očuvanja energije.

Prvi zakon termodinamike

Toplina predana tijelu pretvori se u promjenu unutarnje energije i u rad što ga tijelo izvrši nad okolinom

$$\Delta Q = \Delta U + p \Delta V$$

No, rad tijela ne mora biti samo mehanički; tijelo može izvršiti rad, ili se nad njime može izvršiti rad, i na druge načine. I te oblike rada valja pribrojiti u prvi zakon termodinamike.

Toplina i rad su funkcije procesa. U infinitezimalnom obliku prvi zakon termodinamike valja izraziti tako da naznačimo da toplina i rad nisu totalni diferencijali, za razliku od unutarnje energije koja je funkcija stanja, pa je prema tome i totalni diferencijal.

$$d'Q = dU + d'W$$

Da bismo lakše shvatili pojam totalnog i ne-totalnog diferencijala, prisjetimo se kinematike. Iz jedne točke u prostoru u drugu točku možemo doći na bezbroj načina—postoji bezbroj puteva koji vode od jedne do druge točke, bez obzira na to koliko su točke prostorno blizu jedna drugoj. Infinitesimalni je pomak jednostavno infinitesimalni vektor koji pokazuje od polazne prema dolaznoj točki. Taj vektor ne kaže ama baš ništa kojim od bezbrojnih puteva valja doći od jedne do druge točke. Dakle, infinitesimalni pomak je totalni diferencijal. Za razliku od toga, ukupni prijeđeni put, koji je također infinitesimalan, razlikuje se od jednog do drugog puta---imamo beskonačno puno različitih infinitesimalnih vrijednosti koje opisuju prijeđeni put. Dakle, ukupni prijeđeni put ovisi o obliku puta, pa je prema tome ta veličina ne-totalni diferencijal.

U tom smislu valja razlikovati i termodinamičke diferencijale--oni koji ovise o procesu (o "putu") nisu totalni diferencijali. Oni koji ovise samo o početnom i krajnjem stanju ("pomaci"), totalni su diferencijali.

Razlika, ili zbroj, dvaju ne-totalnih diferencijala može, ali ne mora, biti totalni diferencijal. Prvi zakon termodinamike kaže da je razlika dvaju ne-totalnih diferencijala totalni diferencijal.

Termodinamički procesi. Rad.

Sada ćemo izračunati rad za određene procese i k tomu primijeniti prvi zakon termodinamike.

Izohorni proces

To je proces koji se odvija u konstantnom volumenu. Njegova je jednažba:

$$dV = 0$$

Iz ovoga slijedi da je i mehanički rad jednak 0:

$$d'W = p dV = 0$$

pa je po prvom zakonu termodinamike sva toplina pretvorena u promjenu unutarnje energije

$$d'Q = dU$$

Izobarni proces

To je proces koji se odvija pod konstantnim tlakom. Mehanički je rad jednak:

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

a toplina

$$\Delta Q = \Delta U + p(V_2 - V_1)$$

Izotermni proces

To je proces pri konstantnoj temperaturi. Jednadžba procesa je $dT=0$. Tada tlak nekako ovisi o volumenu, a ta je ovisnost izražena jednadžbom stanja.

Ta jednadžba ovisi o sustavu o kojem je riječ---jednadžba stanja idealnog plina nije ista kao i jednadžba stanja polimerne otopine, ili čega drugog. Dakle,

$$p \equiv p(V)$$

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

Za idealni plin imamo

$$p(V) = \frac{nRT}{V}, \quad U = \frac{3}{2}nRT, \quad \Delta U = 0$$

$$\Delta W = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\Delta Q = \Delta W$$

Adijabatski proces

Taj se proces osvija u uvjetima potpune izolacije sustava, tj. sustav ne izmjenjuje nikakvu toplinu s okolinom. Dakle, jednadžba procesa je:

$$d'Q=0$$

Da bismo ovu jednadžbu napisali u obliku koji sadrži druge termodinamičke veličine, potrebna nam je jednadžba stanja. Za idealni plin, kao i za druge tvari, jednadžba stanja može se izraziti na više načina. Izrazimo ju s pomoću tlaka, volumena i unutarnje energije:

$$U = \frac{s}{2} p V$$

gdje je s broj stupnjeva slobode. Za jednoatomni plin $s=3$. Tada iz prvoga zakona termodinamike i jednadžbe procesa dobivamo jednadžbu:

$$\frac{s}{2} d(pV) + p dV = 0$$

$$\frac{s}{2} (V dp + p dV) + p dV = 0$$

$$\frac{s}{2} V dp + \left(1 + \frac{s}{2}\right) p dV = 0$$

$$\frac{dp}{p} = -\frac{s+2}{s} \frac{dV}{V} \Rightarrow p V^{\kappa} = konst. \quad , \quad \kappa = \frac{s+2}{s}$$

TOPLINSKI KAPACITETI

Zagrijavanjem tijela povisujemo njegovu temperaturu, ili ju hlađenjem snizujemo. Promjena temperature ovisi o dodanoj, ili oduzetoj, toplini. Ta promjena također ovisi o masi tijela i njegovim drugim svojstvima. Općenito možemo reći da vrijedi

$$\Delta Q = m c \Delta T$$

Veličina c zove se **svojstveni (specifični) kapacitet**. Toplinu možemo dodavati ili oduzimati pod različitim uvjetima, a ovdje razlikujemo dva osnovna procesa—pri konstantnom tlaku i pri konstantnom volumenu. Svojstveni toplinski kapacitet ovisi o procesu, pa ćemo ih označavati s c_p i c_V . Promjena unutarnje energije ovisi o jednadžbi stanja. Uvijek možemo staviti da unutarnja energija ovisi o dvije varijable: o temperaturi i tlaku, ili o temperaturi i volumenu. Naprimjer, prikazujući unutarnju energiju kao ovisnu o tlaku i volumenu, možemo upotrijebiti jednadžbu stanja koja povezuje tlak, volumen i temperaturu, pa tako možemo tlak prikazati kao funkciju volumena i temperature, ili možemo volumen prikazati kao funkciju tlaka i temperature. U svakom slučaju možemo unutarnju energiju prikazati kao funkciju temperature i tlaka ili volumena. Primijenimo sada prvi zakon termodinamike na gorenavedeni zakon za ta dva osnovna procesa.

$$(dU)_V = m c_V dT$$

$$(dU)_p + p dV = m c_p dT$$

Promjena unutarnje energije ovisi samo o početnom i konačnom stanju. Međutim, konačno stanje ovisi o procesu. Zato moramo promjenu unutarnje energije računati za dva procesa odvojeno:

$$(dU)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad , \quad (dU)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT$$

Uvrstivši ove izraze u gornje jednačbe, i oduzevši prvu od druge jednačbe, dobivamo:

$$m(c_p - c_v) = p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

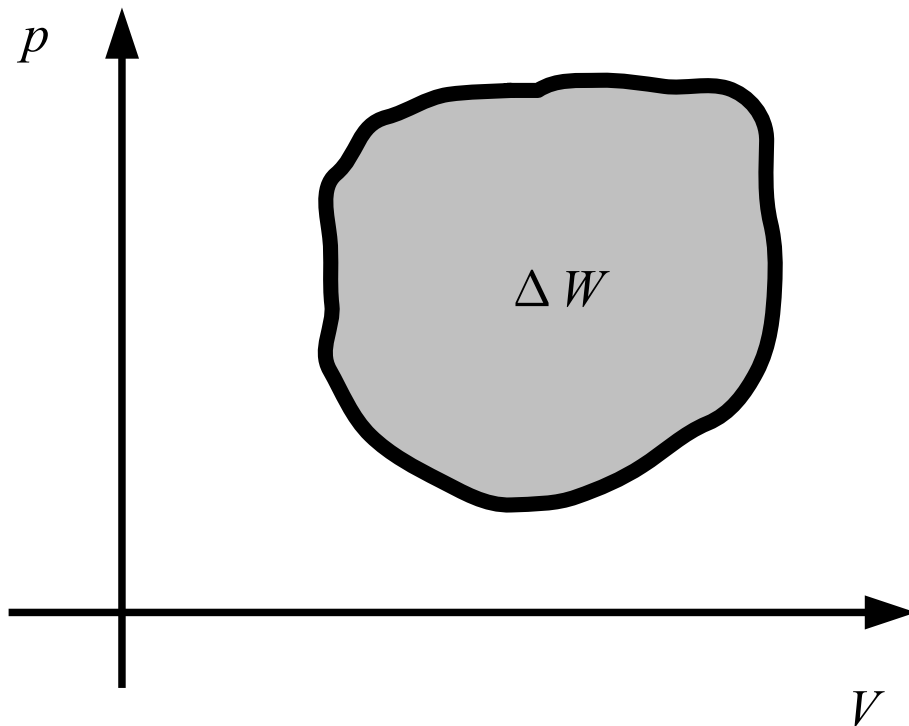
Unutarnja energija idealnog plina ovisi samo o njegovoj temperaturi, pa dobivamo

$$m(c_p - c_v) = p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = p \frac{nR}{p} = nR$$

Toplinski kapacitet pri stalnom tlaku veći je od onoga pri stalnom volumenu jednostavno zato što sustav pri stalnom tlaku može obaviti rad i tako apsorbirati više topline uz istu promjenu temperature, nego kada toga rada nema.

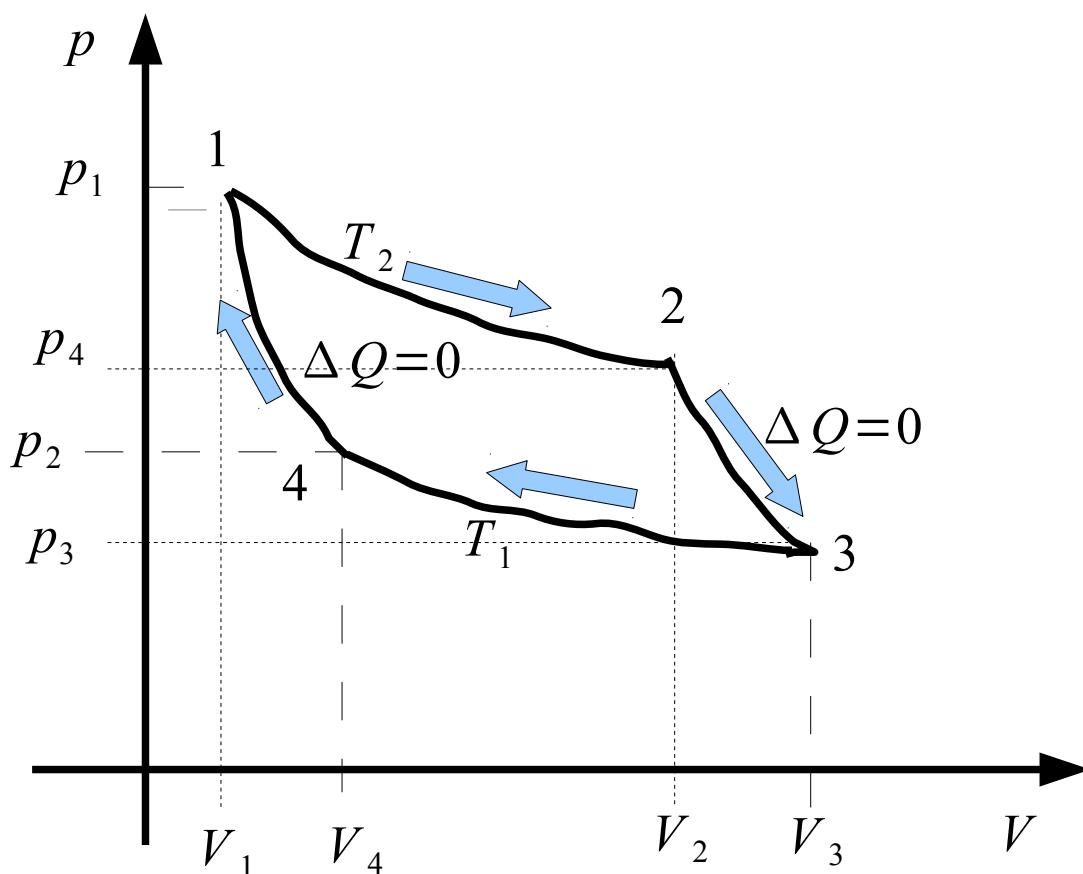
Kružni procesi

Sustav možemo podvrgnuti nizu različitih procesa, i to tako da se vrati u početno stanje. Kao rezultat toga kružnog procesa možemo imati obavljeni mehanički rad. Zbog interesa za obavljeni rad, procese često prikazujemo u dijagramu ovisnosti tlaka o volumenu.



Dakle, kružni proces može biti proizvoljnog oblika. Međutim, povoljno je sastaviti taj proces od poznatih, i dovoljno jednostavnih, pojedinačnih procesa. Budući da nas zanima kako što više uložene topline pretvoriti u mehanički rad, logično je da ćemo kružni proces sastaviti od takvih pojedinačnih procesa.

Vidjeli smo da se u izotermnom procesu sva toplina pretvara u mehanički rad. To slijedi iz prvog zakona termodinamike. No, poteškoća je u tome što samo od izotermnih procesa ne možemo napraviti kružni proces koji bi u p - V dijagramu "zatvarao" nekakvu konačnu površinu. Najpovoljnija mogućnost da zatvorimo kružni proces s nečim što nije izotermni proces, je da ga pokušamo zatvoriti s procesom u kojemu nema izmjene topline, jer pri takvom procesu ne gubimo nikakvu toplinu, niti ju dobivamo. Dakle, napraviti ćemo kružni proces s pomoću izotermnih i adijabatskih procesa, i unaprijed znamo da će nam takav kružni proces dati najbolji omjer dobivenog mehaničkog rada i uložene toplote. To se zove **Carnotov kružni proces**. Kao radnu tvar za taj proces uzet ćemo idealni plin.



Između točaka 1 i 2 sustav se izotermno širi, i tu se sva toplina pretvori u rad. Između točaka 2 i 3 sustav se nastavlja širiti bez izmjenjene topline, pri čemu se hladi i temperatura mu se spusti s T_2 na T_1 . Toplina uzeta od toplijeg spremnika je

$$Q_{12} = n R T_2 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Između točaka 3 i 4 sustav se počinje izotermno stiskati, i pri tome se rad izvršen nad sustavom sav pretvara u toplinu. To se stiskanje nastavlja između točaka 4 i 1 pri čemu se plin zagrijava s temperature T_1 na T_2 . Toplina predana hladnijem spremniku je

$$Q_{34} = n R T_1 \ln \left(\frac{V_3}{V_4} \right)$$

No, za adijabatske procese imamo:

$$T_2 V_2^{\kappa-1} = T_1 V_3^{\kappa-1}$$

$$T_2 V_1^{\kappa-1} = T_1 V_4^{\kappa-1}$$

odnosno

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \Rightarrow \frac{Q_{12}}{T_2} = \frac{Q_{34}}{T_1}$$

Dobili smo jednu vrlo važnu stvar—omjer uzete topline iz toplijeg spremnika i temperature toga spremnika jednak je po iznosu predanoj toplini hladnijem spremniku i podijeljenu s njegovom temperaturom. Dakle, dobili smo jednu u biti sačuvanu veličinu, naime omjer izmjenjene topline i apsolutne temperature. Jasno je da je ta veličina ovisna samo o stanju i zove se **entropija**.

$$d'Q = T dS$$

Dijeleći toplinu s temperaturom, ne-totalni diferencijal smo pretvorili u totalni. Pri tome smo definirali novu funkciju stanja.

Budući da je u Carnotovom procesu ukupna promjena entropije jednaka 0, te da je taj proces najbolji mogući što se tiče omjera izvršenoga rada i uložene topline, možemo pretpostaviti da će u svim drugim procesima ukupna promjena entropije biti veća od 0.

Drugi zakon termodinamike

Možemo ga izreći na mnogo načina, a neki od načina su:

Ukupna entropija može samo rasti, a u najboljem slučaju može biti konstantna.

ili

Ne postoji perpetuum mobile druge vrste, tj. ne postoji stroj koji bi uzimao toplinu iz samo jednoga spremnika i pretvarao ju u mehanički rad

ili

U zatvorenom sustavu ravnotežno stanje je ono koje ima najveći mogući nered.

Matematički oblik 2. zakona termodinamike je:

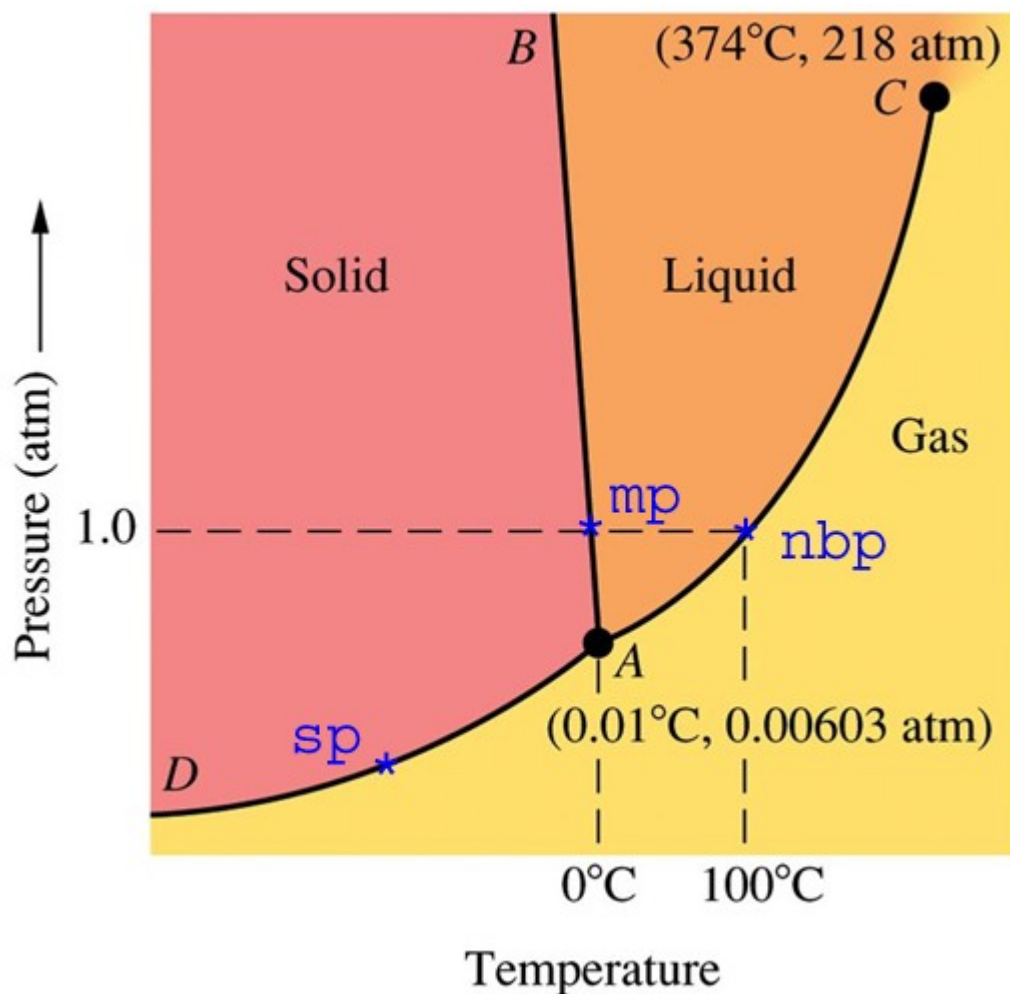
$$\Delta S = \oint \frac{d'Q}{T} \geq 0$$

Promjene agregatnih stanja

Jedan sustav, naprimjer voda, pod različitim uvjetima, tj. tlakom temperaturom itd. može imati različita agregatna stanja.

Voda može biti tekućina, ili para, ili led, ili snijeg, itd.

Zato za različite tvari postoje tzv. fazni dijagrami.



Ovdje ćemo spomenuti samo jedan dio velike priče o faznim dijagramima, a to su latentne topline. Naime, promjena agregatnog stanja odvija se na jednoj te istoj temperaturi, tj. imamo izotermni proces. No, toplina koja se pri tom oslobađa, ili se mora uložiti da bi do promjene agregatnog stanja došlo, često mogu biti jako velike. Naprimjer, da bismo otopili led na 0 C, moramo uložiti vrlo veliku količinu topline po jedinici mase, da bismo od leda dobili tekućinu iste temperature.

No, ako se temperatura nije promijenila, a uložena je znatna količina topline, kamo je ta toplina otišla?

Otišla je u promjenu entropije sustava

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

Slično tome, kada se vodena para pretvara u tekućinu, ona oslobađa određenu toplinu.

