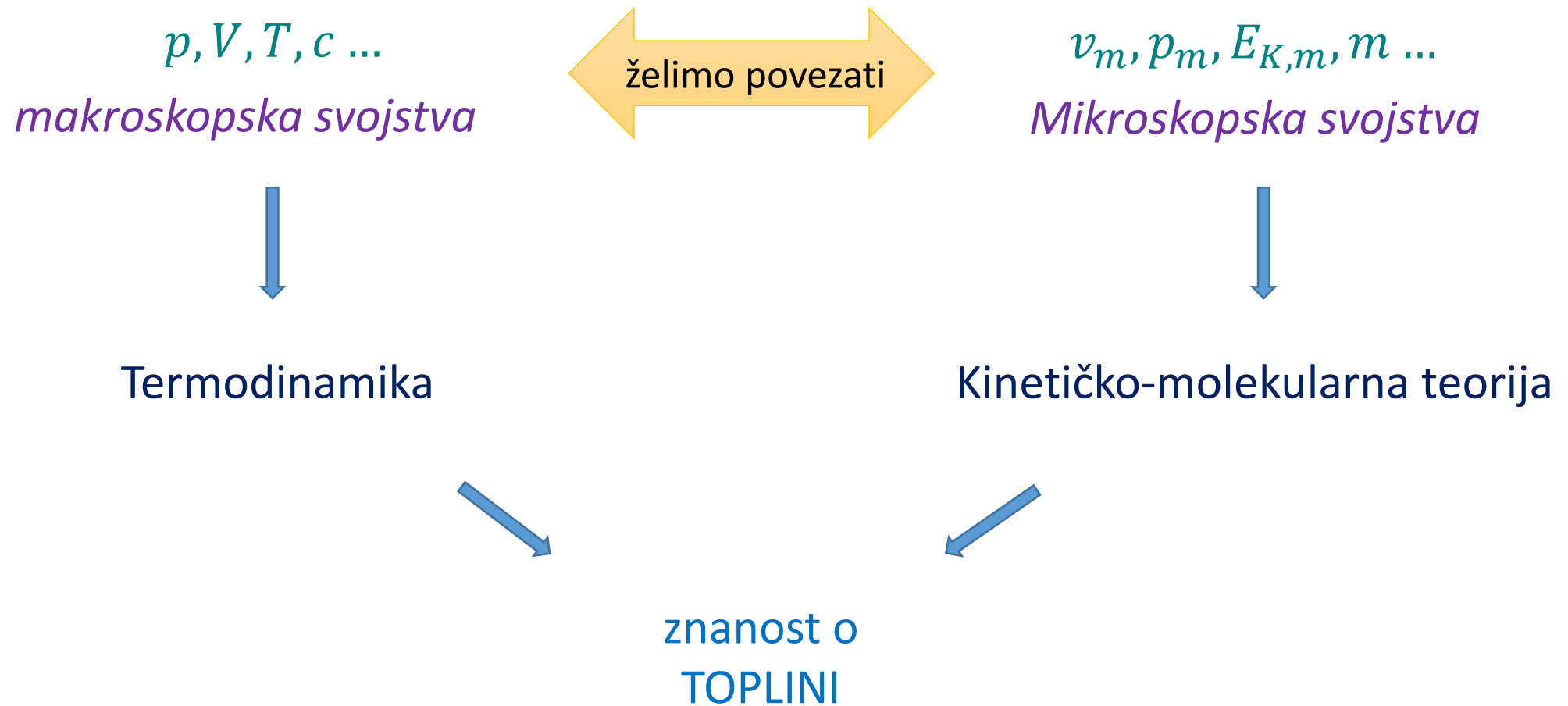


Fizika I

KINETIČKO-MOLEKULARNA TEORIJA TOPLINE TERMODINAMIKA

Doc. dr. sc. Iva Movre Šapić

KINETIČKO-MOLEKULARNA TEORIJA TOPLINE



Kinetičko-molekularna teorija topline

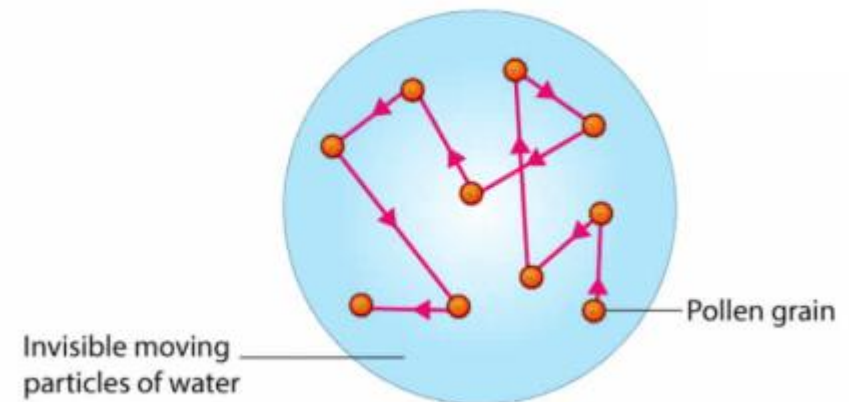
Pretpostavke:

- Međumolekulske sile su zanemarive
- Volumen molekula zanemarivo mali u usporedbi s volumenom plina
- Sudari su savršeno elastični (ZOE, ZOKG)
- Srednja brzina molekule je 0 (nasumično gibanje)
- Vrijeme sudara je zanemarivo u odnosu na vrijeme između sudara
- Velik broj molekula, identične su i jednake mase

Brownovo gibanje

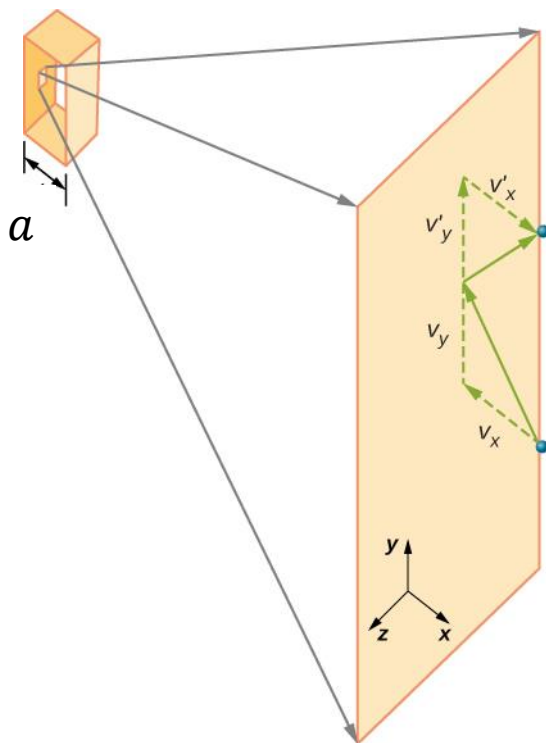
= nasumično gibanje malenih čestica, ali puno većih od atoma i molekula...

- Potvrda nasumičnog gibanja atoma i molekula.



Tlak idealnog plina u KMT

Uzrokuje ga neprekidno udaranje molekula plina u stijenke posude → molekule predaju stijenkama posude određenu količinu gibanja → djeluju nekom silom.



- Ako se giba bez sudara, čestica u istu stijenku posude udari nakon: $\Delta t = \frac{2a}{v_{ix}}$
- Promjena x-komponente kol.gibanja i sila:

$$\Delta p_{ix} = m_m v_{ix} - (-m_m v_{ix}) = 2m_m v_{ix} \rightarrow F_i = \frac{\Delta p_{ix}}{\Delta t} = \frac{m_m v_{ix}^2}{a}$$

- Definiramo srednju brzinu čestica: $\frac{1}{N} \sum_i v_{ix}^2 = \overline{v_x^2}$
- Svi su smjerovi ravnopravni: $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = 3v_x^2 \rightarrow \sum_i v_{ix}^2 = \frac{1}{3} N \overline{v^2}$
- Tlak:

$$p = \frac{F}{a^2} = \frac{1}{a^2} \sum_i \frac{m_m v_{ix}^2}{a} = \frac{1}{V} \frac{N}{3} m_m \overline{v^2}$$

$$p = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \overline{E_K}$$

Tlak ovisi o broju molekula u jediničnom volumenu i prosječnoj kinetičkoj energiji molekula.

Kinetičko objašnjenje temperature

Tlak u kinetičko-molekularnoj teoriji:

$$pV = \frac{2}{3} N \overline{E_K}$$

Eksperimentalno dobivena plinska jednačba:

$$pV = NkT$$

Usporedba:

$$\overline{E_K} = \frac{m_m \overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2} kT$$

Temperatura – direktna mjera
srednje kinetičke energije translacije
molekula plina

Unutarnja energija idealnog plina = zbroj kinetičkih energija svih molekula (nema potencijalne energije jer u idealnom plinu nema međumolekularnih sila)

$$U = \sum_i E_{Ki} = N \overline{E_K}$$
$$U = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} nRT$$

Ekviparticija energije

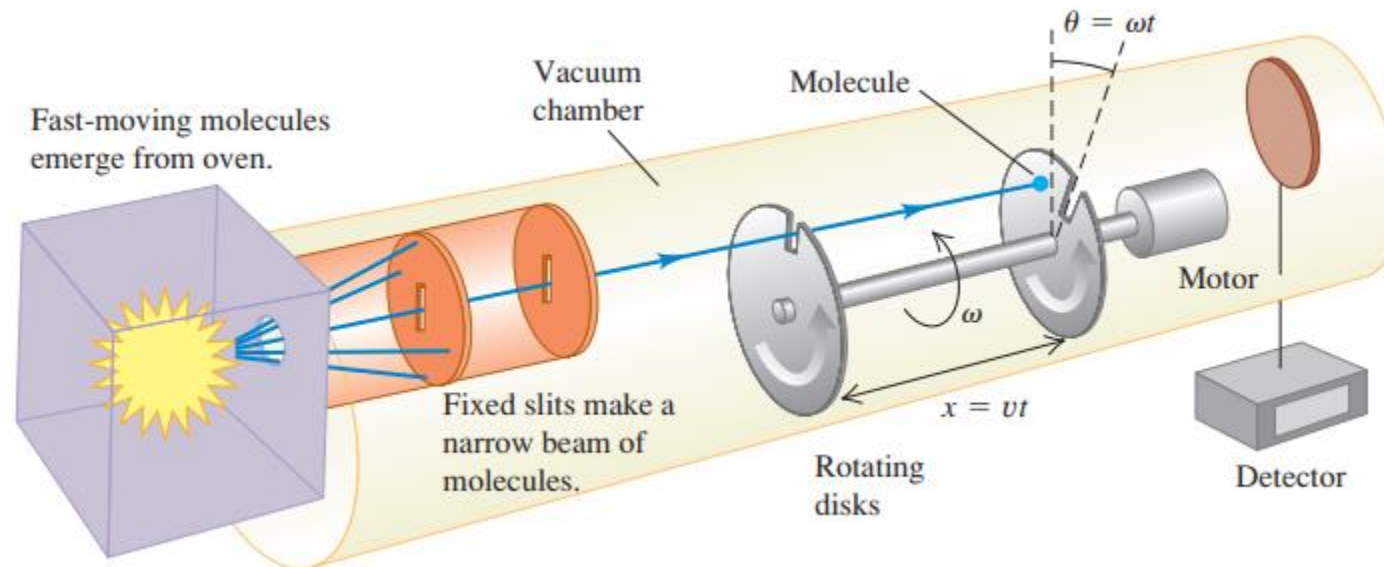
- Do sada smo molekulu plina promatrali kao materijalnu točku koja se giba samo translatorno, tako ima tri stupnja slobode (x, y, z koordinate)
- Sve tri koordinate su ravnopravne – kinetička energija je ravnopravno raspoređena na sva tri stupnja slobode!
- Kinetička energija po stupnju slobode molekule: $\frac{kT}{2}$ Ekviparticija energije
- Ako osim translacije, imamo i rotaciju i vibraciju – molekula ima više stupnjeva slobode;
- Općenito, unutarnja enegija idealnog plina je tada:

$$U = \frac{i}{2} NkT$$

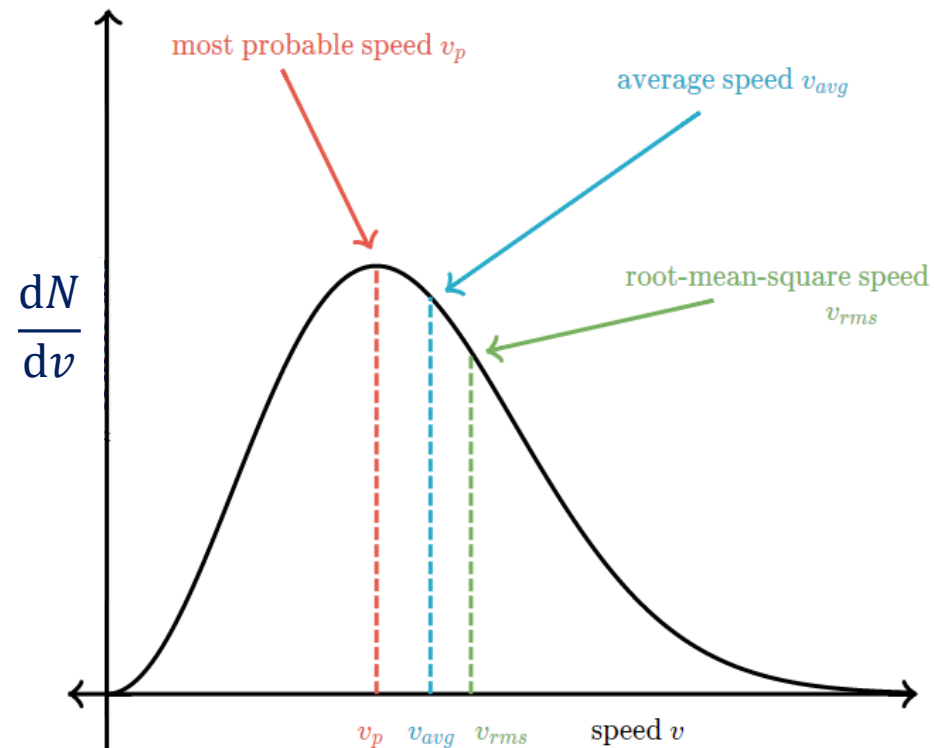
i – broj stupnjeva slobode

Raspodjela molekula plina po brzinama

- Nemaju sve molekule istu brzinu.
- Određivanje: - teorijski
- eksperimentalno (Otto Stern, 1920.)



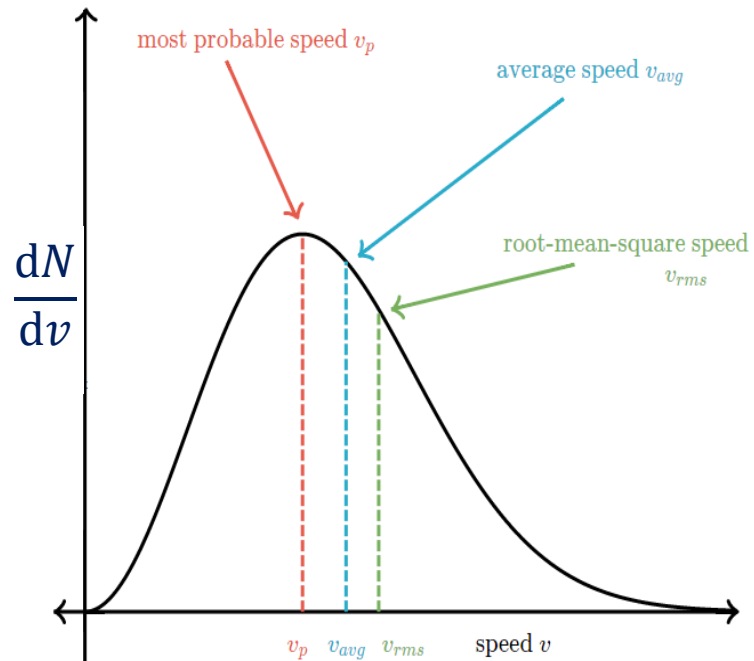
Maxwellova raspodjela molekula plina po brzinama



- $N_v = \frac{dN}{dv}$ – relativan broj molekula po jedinici brzine
- $N_v dv$ – broj molekula s brzinom u intervalu između v i $v + dv$

$$N_v = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m_m}{2kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-m_m v^2 / 2kT}$$

Maxwellova raspodjela molekula plina po brzinama



- **Najvjerojatnija brzina $v_m(v_p)$** – ona koju ima najveći broj molekula

$$\frac{dN_v}{dv} = 0 \quad \rightarrow \quad v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m_m}}$$

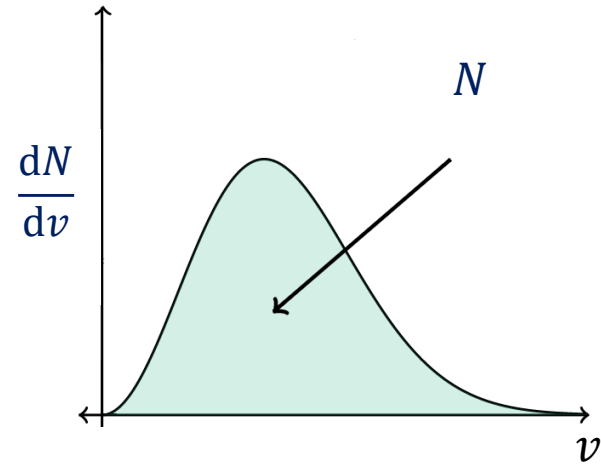
- **Srednja brzina $\bar{v}(v_{avg})$** – aritmetička sredina

$$\bar{v} = \frac{\int_0^\infty N_v v dv}{\int_0^\infty N_v dv} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{kT}{m_m}}$$

- **Srednja kvadratična brzina $v_{ef}(v_{rms})$** – efektivna brzina

$$v_{ef}^2 = \overline{v^2} = \frac{\int_0^\infty N_v v^2 dv}{\int_0^\infty N_v dv} = 3 \frac{kT}{m_m} \quad \rightarrow \quad v_{ef} = \sqrt{3 \frac{kT}{m_m}} = \sqrt{3 \frac{RT}{M}}$$

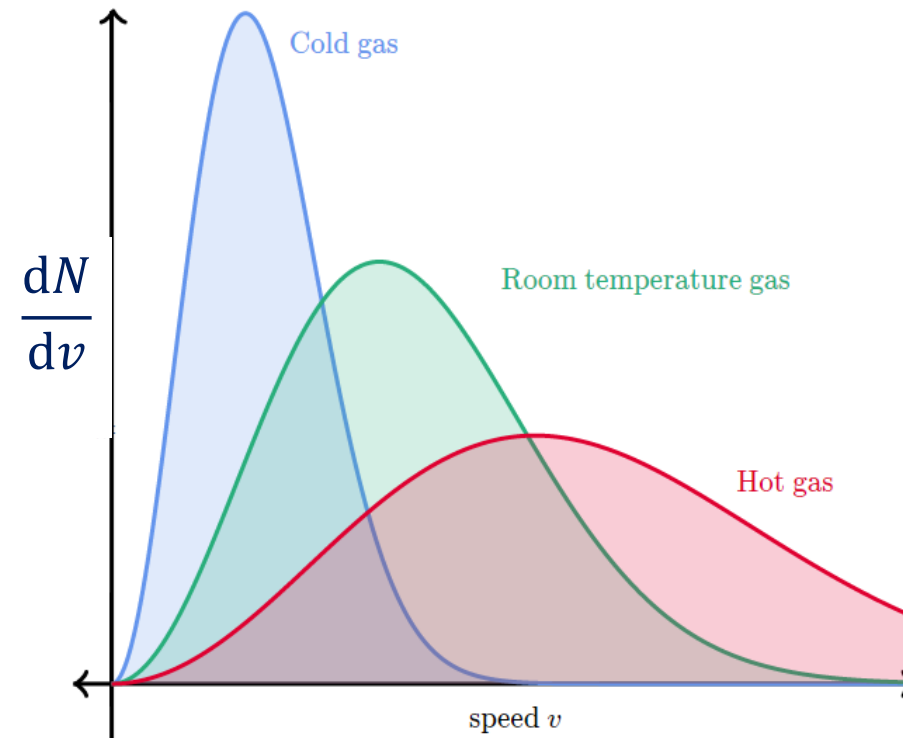
Maxwellova raspodjela molekula plina po brzinama



$$N = \int_0^{\infty} \frac{dN}{dv} dv$$

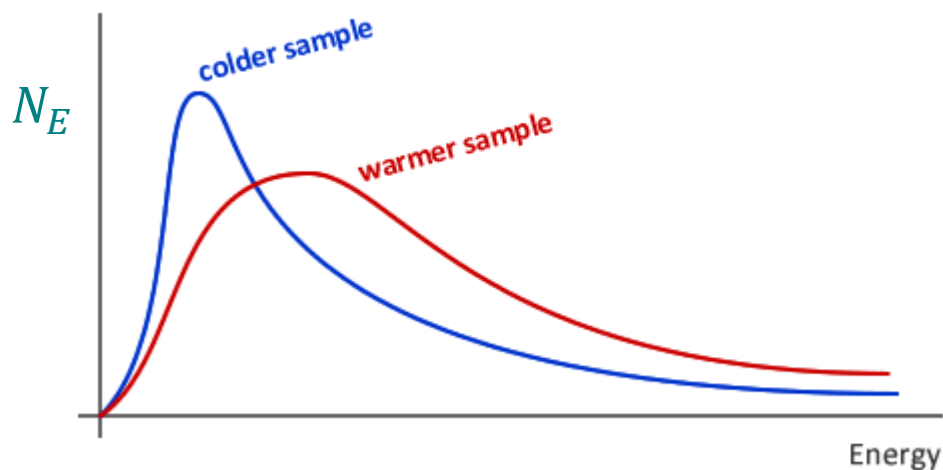
Površina ispod krivulje N_v jednaka je ukupnom broju molekula u plinu

- Kako grijemo plin, vrh grafa pomiče se udesno (jer se prosječna brzina molekula povećava)
- Površina ispod krivulje ostaje ista (N se ne mijenja) – visina krivulje se smanjuje



Maxwell-Boltzmannova raspodjela molekula plina po energijama

- Iz Maxwellove raspodjele molekula po brzinama, može se dobiti i energetska raspodjela



$$E_K = \frac{m_m v^2}{2} = E \quad \frac{dN}{dv} = \frac{dN}{dE} \frac{dE}{dv} = m_m v \frac{dN}{dE}$$

$$N_E = \frac{dN}{dE} = \frac{2N}{\sqrt{\pi} k^2 T^3} \sqrt{E} e^{E/kT}$$

Broj molekula dN kojima je energija u intervalu između E i dE

$$N = \int_0^{\infty} \frac{dN}{dE} dE$$

Površina ispod krivulje N_E jednaka je ukupnom broju molekula u plinu

$$\bar{E} = \int_0^{\infty} \frac{E N_E dE}{N} = \frac{3}{2} kT$$

Jednadžba stanja realnog plina. Van der Waalsova jednadžba

Idealni plinovi: $pV = nRT$

Za realne plinove uvode se dvije korekcije:

- I molekule imaju određeni volumen: $V \rightarrow V - nb$
- Međudjelovanje molekula uzrokuje porast tlaka: $p \rightarrow p + \frac{n^2 a}{V^2}$

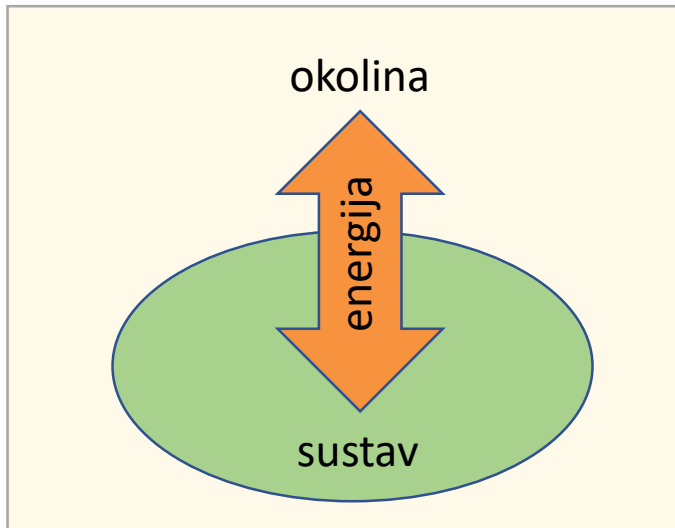
$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

van der Waalsova jednadžba

TERMODINAMIKA

= dio fizike koji proučava vezu između topline i drugih oblika energije, posebno uvjete pretvaranja topline u mehanički rad

- **Termodinamički sustav** = količina tvari određenih karakteristika unutar neke zatvorene površine (cjelina koja može izmjenjivati energiju s okolinom)



- Najjednostavniji primjer – idealni plin u cilindru s klipom
- Stanje sustava – određeno parametrima p, V, T
- Ravnotežno stanje – u svim točkama sustava tlak i temperatura su jednaki – može se primijeniti jednačina stanja idealnog plina

Termodinamički procesi

= promjena stanja nekog sustava ($A \rightarrow B$)

- Kružni procesi (toplinski strojevi)

Reverzibilni (povratni) procesi

- Sustav prolazi kroz niz ravnotežnih stanja – vraćanjem kroz ravnotežna stanja u početno stanje proces se može odvijati i u suprotnom smjeru
- Svako to ravnotežno stanje može se prikazati točkom u $p - V$ dijagramu;
- Čitav proces je krivulja u $p - V$ dijagramu
- Kako bi u svakom trenu sustav bio u ravnotežnom stanju, proces se mora odvijati sporo

Ireverzibilni (nepovratni) procesi

- Pri nagloj promjeni sustav prolazi kroz niz neravnotežnih stanja od početnog do konačnog stanja – nepovratni proces
- Ne može se prikazati u $p - V$ dijagramu

Termodinamički parametri

Funkcije stanja - T, p, V, U - ne ovise o procesima koji su doveli do stanja

Male promjene:

$$T \rightarrow dT$$

$$V \rightarrow dV$$

$$p \rightarrow dp$$

$$U \rightarrow dU$$

(matematički: totalni diferencijali)

Funkcije procesa - W, Q - ovise o procesima (o putu) kojim se dolazi od početnog do konačnog stanja

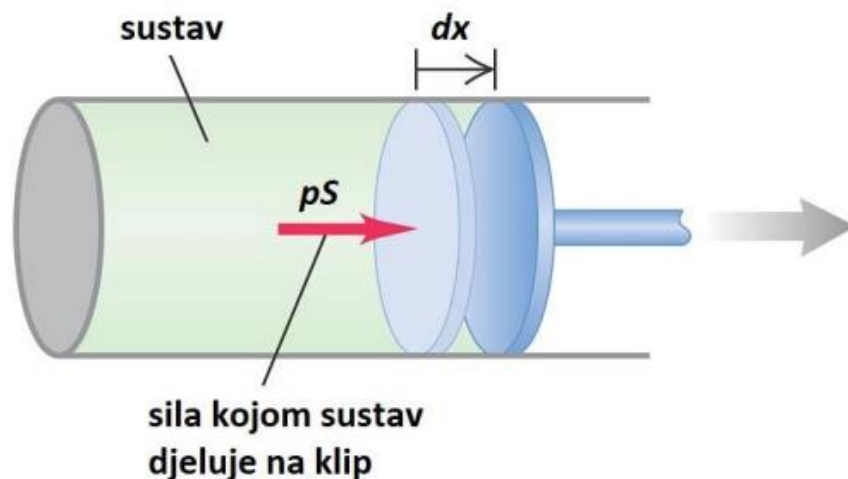
$$W \rightarrow \delta W$$

$$Q \rightarrow \delta Q$$

(matematički: NISU totalni diferencijali, jer W i Q nisu jednoznačno definirani)

Rad plina

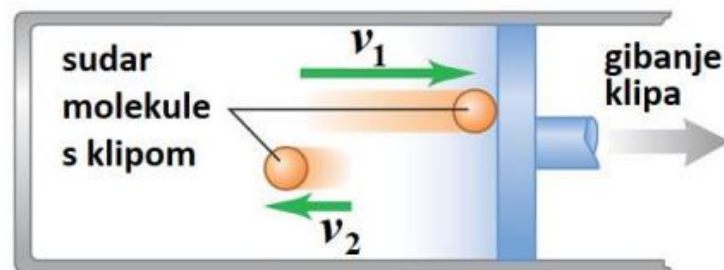
- primjer jednostavnog termodinamičkog sustava: ekspanzija plina u cilindru s pomičnim klipom



$$W = \int_1^2 \vec{F} \cdot d\vec{x} = \int_1^2 pS dx$$

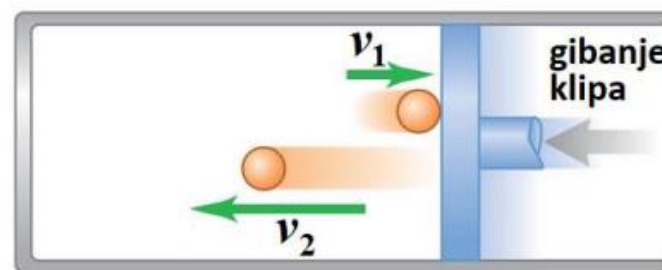
$$W = \int_1^2 p dV$$

$$W > 0$$



kinetička energija molekule se smanjuje
njen rad na klip je pozitivan

$$W < 0$$

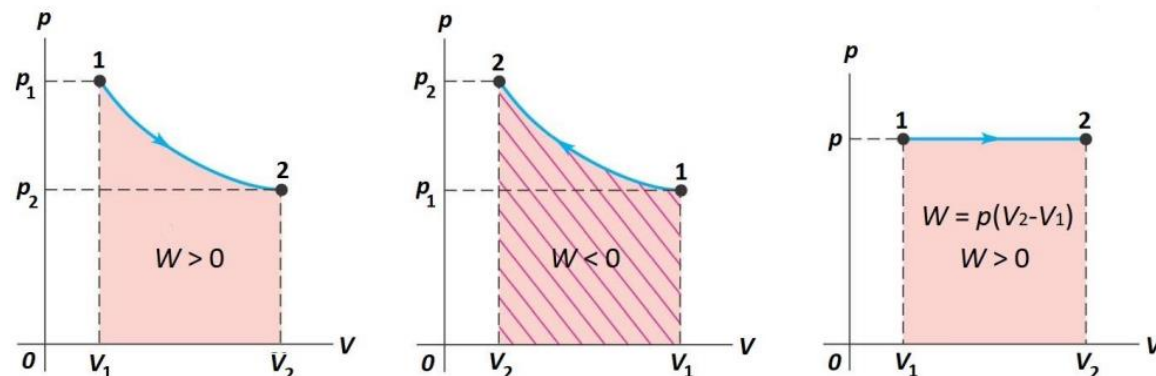


kinetička energija molekule se povećava
njen rad na klip je negativan

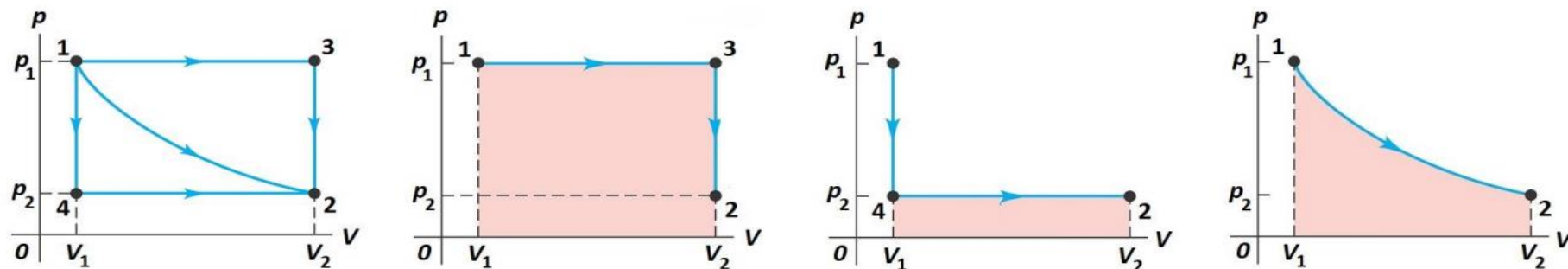
Rad plina

- površina ispod krivulje u $p - V$ dijagramu
- može biti i pozitivan i negativan

$$W = \int_1^2 p dV$$



- Rad plina pri prijelazu iz jednog u drugo stanje ovisi o načinu promjene stanja tj. ovisi o putanji u $p - V$ dijagramu $\rightarrow$ funkcija procesa



Prvi zakon termodinamike

Zakon očuvanja energije

$$Q = \Delta U + W$$
$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U + \mathrm{d}W$$

Diferencijalni oblik

toplina Q

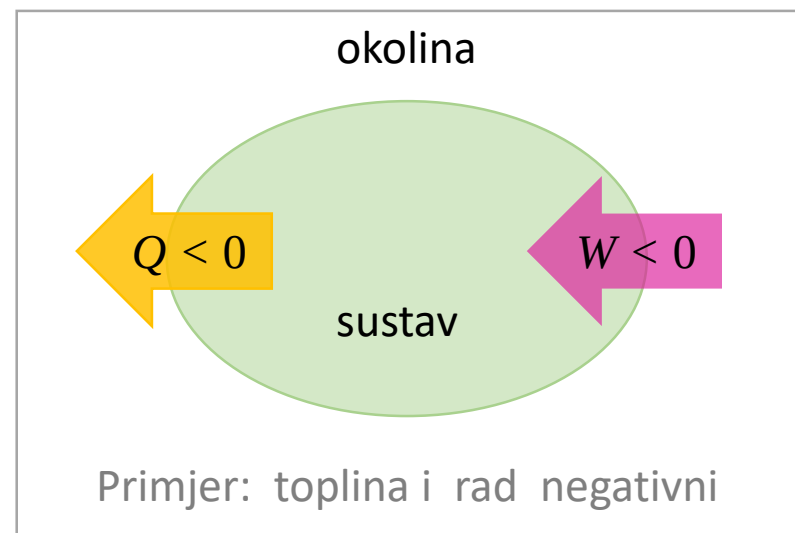
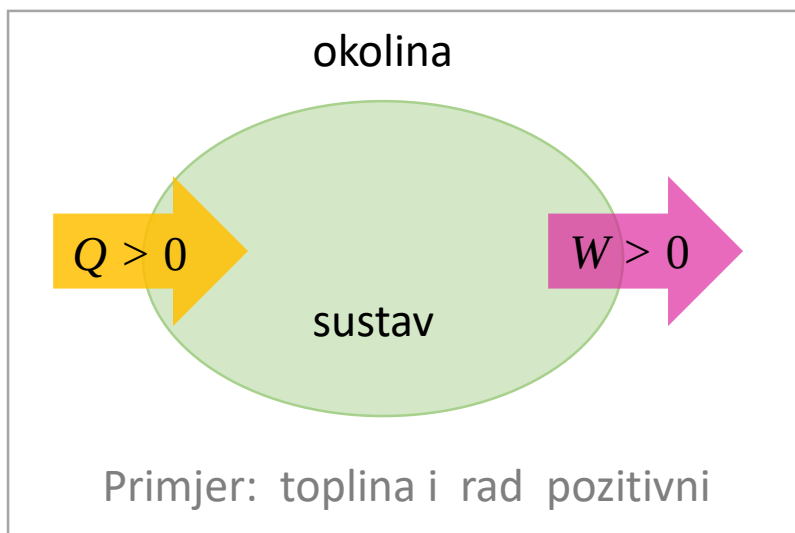
mehanički rad W

$Q > 0$ - dovođenje topline sustavu

$Q < 0$ - odvođenje topline iz sustava

$W > 0$ - plin vrši rad (ekspanzija)

$W < 0$ - okolina vrši rad nad sustavom



Prvi zakon termodinamike

$$Q = \Delta U + W$$

Zakon očuvanja energije: u izoliranom sustavu ukupna energija je očuvana, bez obzira na procese koji se događaju u sustavu. → Nemoguće je konstruirati stroj koji bi davao više energije u obliku rada nego što je apsorbirao u obliku topline (nemoguće je stvoriti energiju ni iz čega)
→ perpetuum mobile prve vrste nije moguć

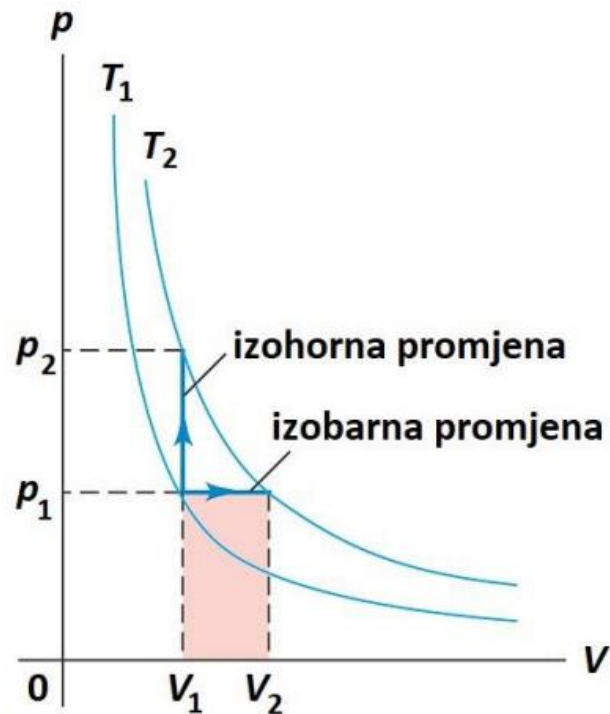
Izoliran sustav = sustav koji ne međudjeluje s okolinom

$$Q = W = 0 \rightarrow \Delta U = 0 \rightarrow U = \text{konst.}$$

Kružni proces = proces koji počinje i završava u istoj točki

$$\Delta U = 0 \rightarrow Q = W$$

Rad pri promjeni stanja plina



- IZOHORNA promjena: $V = \text{konst.}$

$$W_{izoh} = \int_1^2 p dV = 0 \quad Q = \Delta U$$

- IZOBARNA promjena: $p = \text{konst.}$

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

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

Mijenja se $T \rightarrow$ mijenja se U

$$Q = \Delta U + W$$

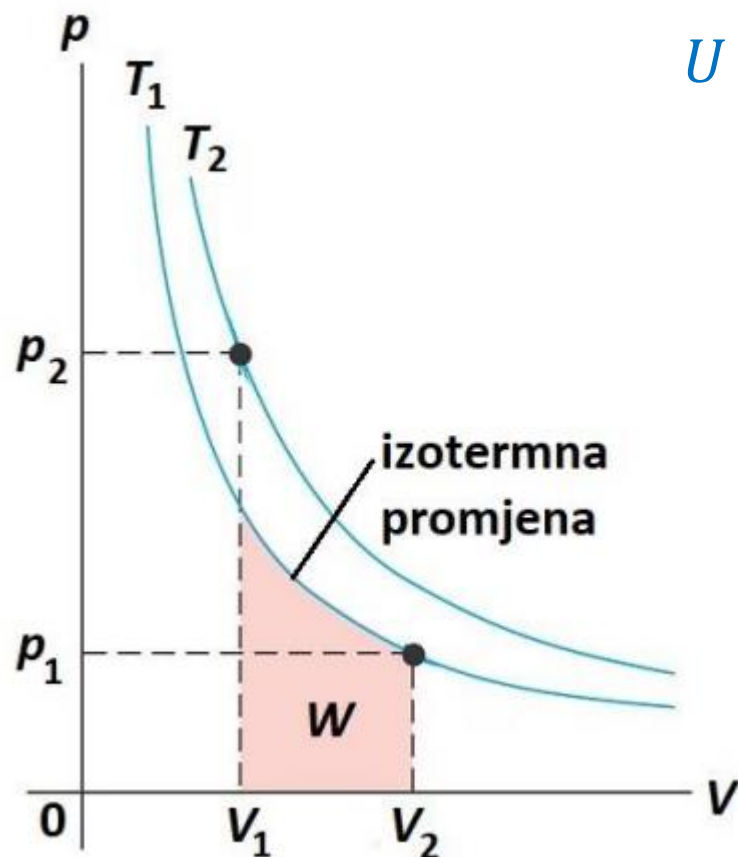


$$Q = \frac{i}{2} nR(T_2 - T_1) + p(V_2 - V_1)$$

Rad pri promjeni stanja plina

- IZOTERMNA promjena: $T = \text{konst.}$

↓
 $U = \text{konst.}$



Jednadžba stanja plina: $pV = nRT$

$$W_{\text{izot}} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

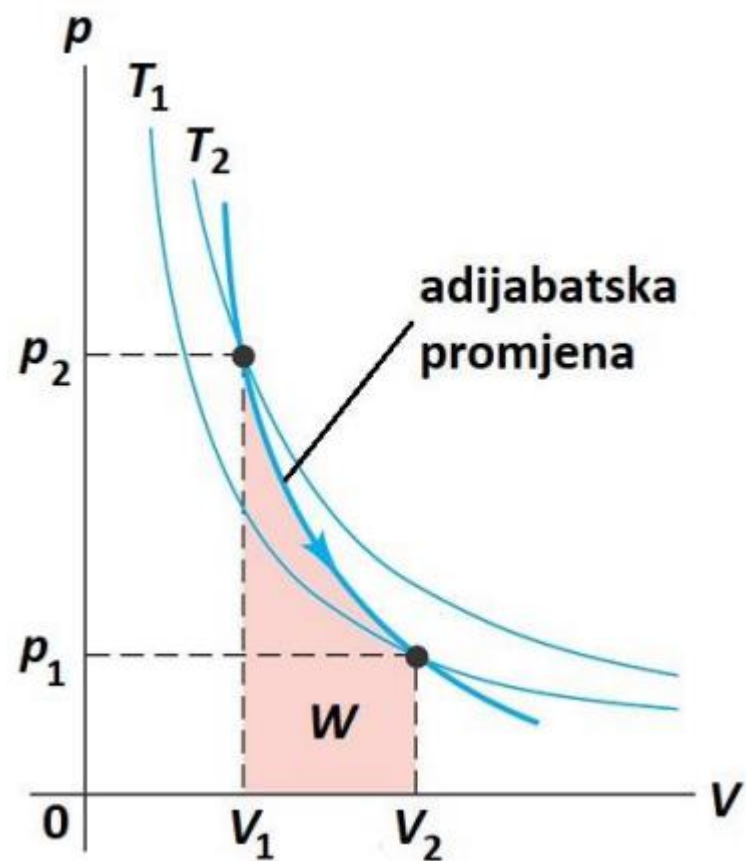
$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{p_1}{p_2} \quad \longrightarrow \quad W = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$Q = \Delta U + W$$

$$\Delta U = 0 \quad \rightarrow \quad Q = W$$

Rad pri promjeni stanja plina

- ADIJABATSKA promjena: $Q = 0$ nema izmjene topline s okolinom



- Adijabata je strmija od izoterme

$$Q = \Delta U + W; \quad Q = 0 \rightarrow \Delta U = -W$$

Adijabatska ekspanzija – unutarnja energija se smanjuje
(T sustava se smanjuje)

Adijabatska kompresija - unutarnja energija se povećava
(T sustava se povećava)

$$TV^{\kappa-1} = \text{konst}$$

$$pV^{\kappa} = \text{konst}$$

Poissonove jednačbe

κ - adijabatski koeficijent

$$W_{adij} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT dV}{V} = \frac{nR}{\kappa - 1} (T_2 - T_1)$$

Toplinski kapaciteti plinova

Molarne toplinske kapacitete definiramo relacijama:

$$C_V = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} \quad V = \text{konst}$$

$$C_p = \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT} \quad p = \text{konst}$$

$$\kappa = \frac{C_p}{C_V} \left(= \frac{c_p}{c_V} \right) > 1 \quad \text{adijabatski koeficijent}$$

- $\kappa = 1,67$ za jednoatomne plinove
- $\kappa = 1,4$ za dvoatomne plinove

$$dQ = dU + dW \rightarrow C_p - C_V = R \quad \text{Mayerova relacija}$$

$$C_V = \frac{R}{\kappa - 1} \quad C_p = \frac{\kappa R}{\kappa - 1}$$

Entalpija

- Funkcija stanja termodinamičkog sustava

$$H = U + pV \quad [\text{J}]$$

Za infinitezimalni proces: $dH = dU + d(pV)$

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

- Za izobarni proces ($p=\text{konst}$):

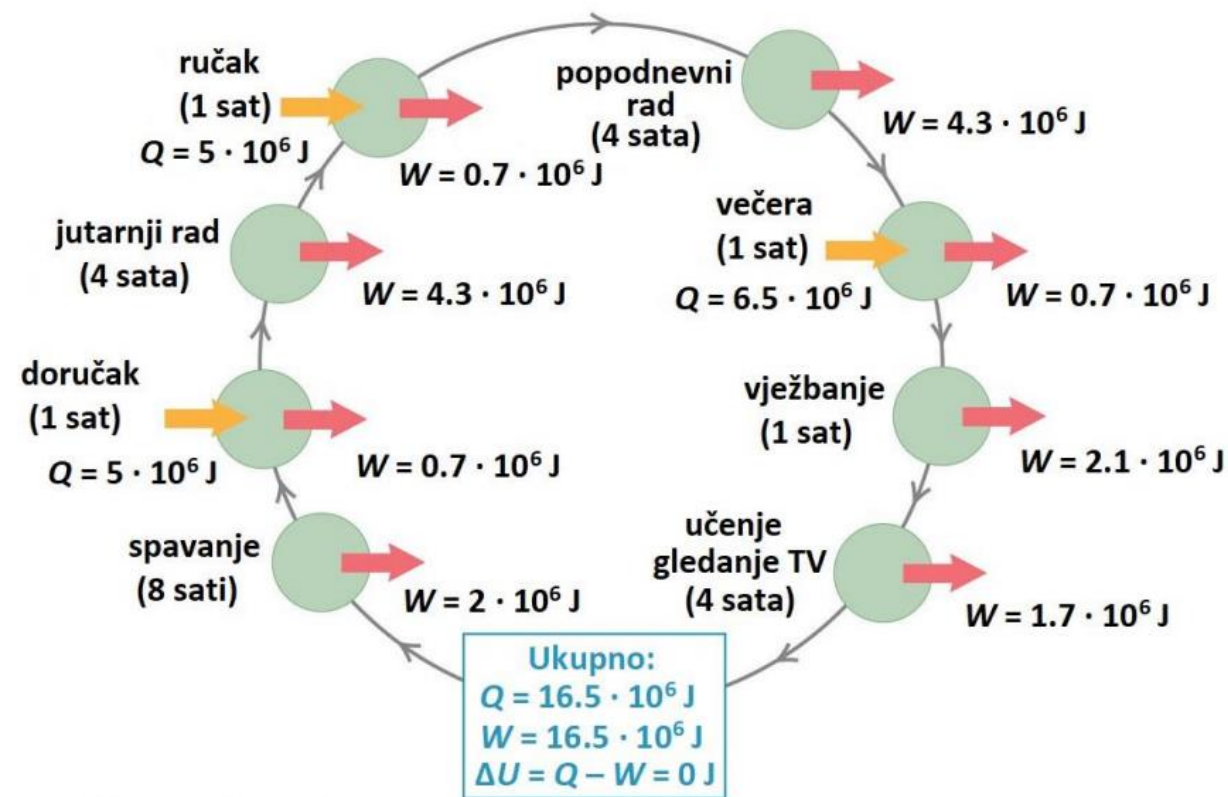
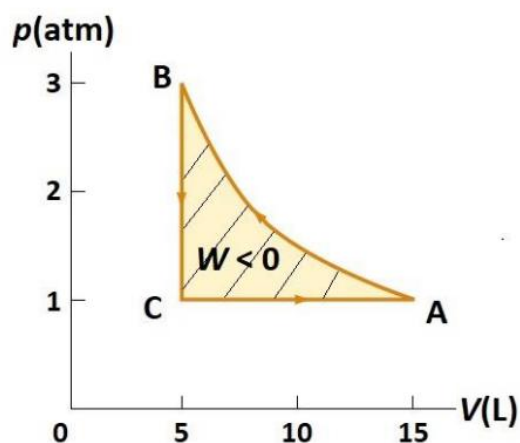
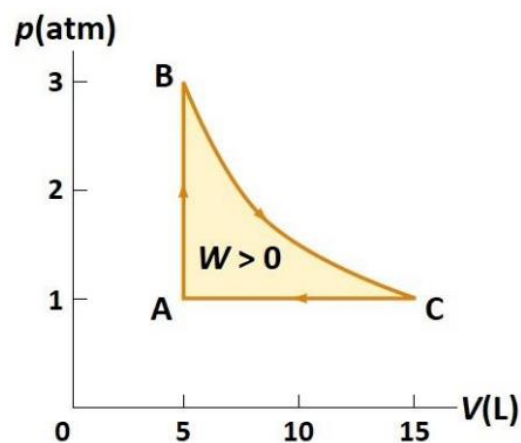
$$dH = dU + pdV$$

$$dH = \delta Q$$

Apsorbirana ili oslobođena toplina iz sustava jednaka je promjeni entalpije.

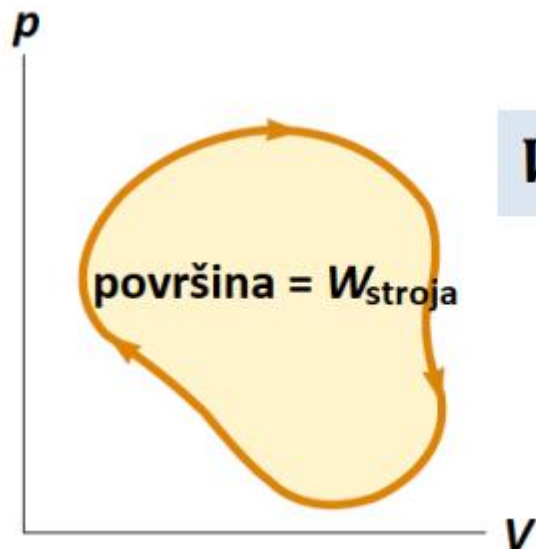
Kružni procesi

- Konačno stanje = početno stanje $U_1 = U_2 \rightarrow \Delta U = 0 \rightarrow Q = W$

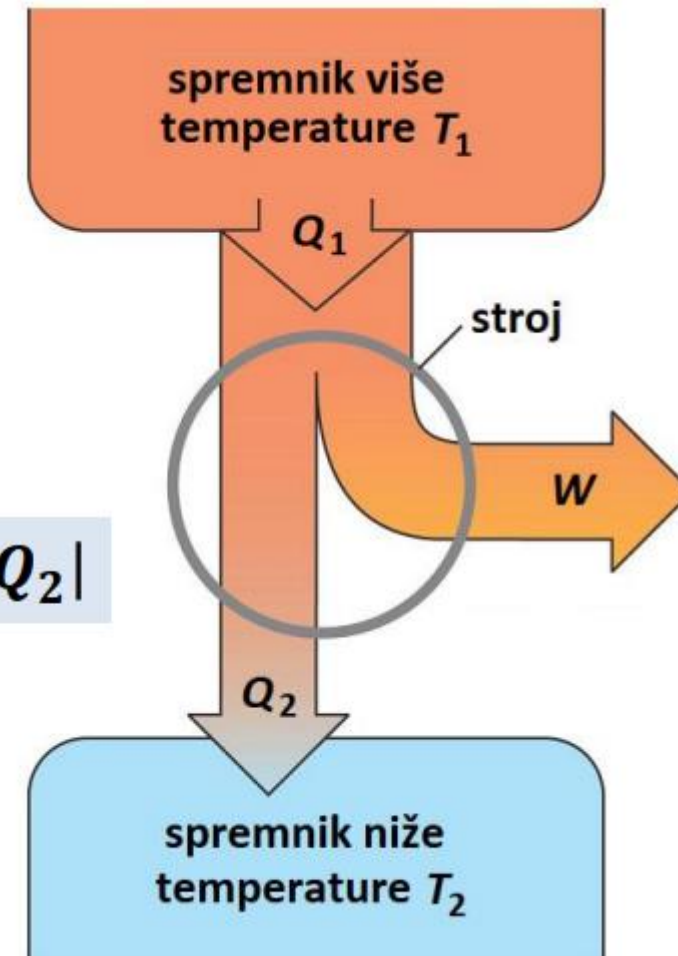


Toplinski stroj

- toplinski stroj pretvara toplinu u koristan rad u kružnom procesu



$$W_{\text{stroja}} = |Q_1| - |Q_2|$$



Drugi zakon termodinamike

Govori o uvjetima u kojima se iz topline može dobiti mehanički rad:

➤ Kelvin, Planck

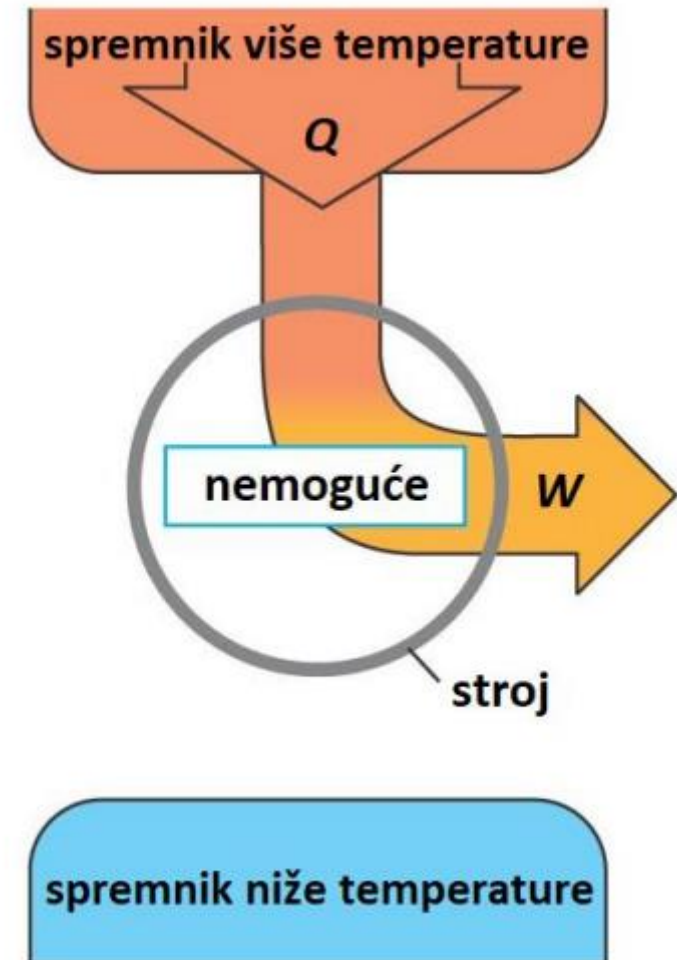
Ne može se konstruirati toplinski stroj koji bi obavljao rad crpeći toplinu samo iz jednoga spremnika.

➤ Clausius

Toplina ne može sama od sebe prelaziti s hladnijega na toplije tijelo, ni posredno ni neposredno.

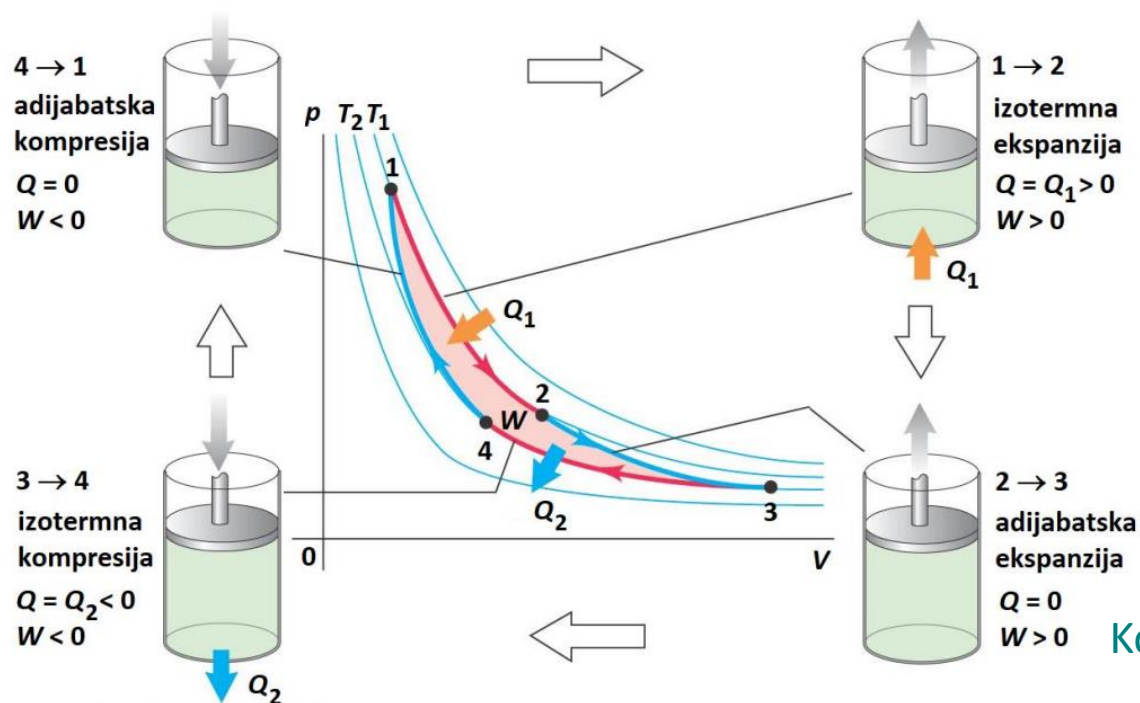
➤ Ostwald

Nije moguć perpetuum mobile druge vrste.



Carnotov kružni proces

Carnotov kružni stroj je idealni stroj u reverzibilnom (Carnotovom) ciklusu i kao takav je najučinkovitiji stroj koji se može zamisliti.



1-2 izotermna ekspanzija

$$W_{12} = \frac{nRT_1}{\gamma - 1} \ln \frac{V_2}{V_1} = Q_1$$

Dovođenje topline
Sustav obavlja rad

2-3 adijabatska ekspanzija

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

$Q=0$
Hlađenje s T_1 na T_2
Sustav obavlja rad

3-4 izotermna kompresija

$$W_{34} = \frac{nRT_2}{\gamma - 1} \ln \frac{V_4}{V_3} = Q_2$$

Odvođenje topline
Rad se obavlja na sustavu

4-1 adijabatska kompresija

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

$Q=0$
Zagrijavanje T_2 na T_1
Rad se obavlja na sustavu

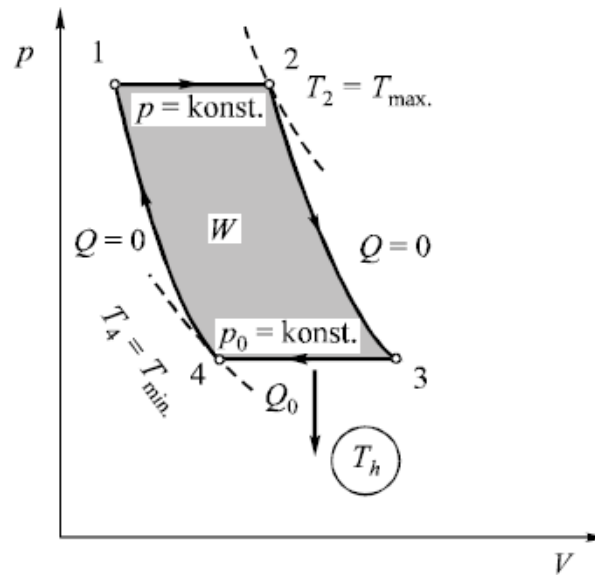
$$W = W_{12} + W_{34} = Q_1 + Q_2 = |Q_1| - |Q_2|$$

Korisnost procesa

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

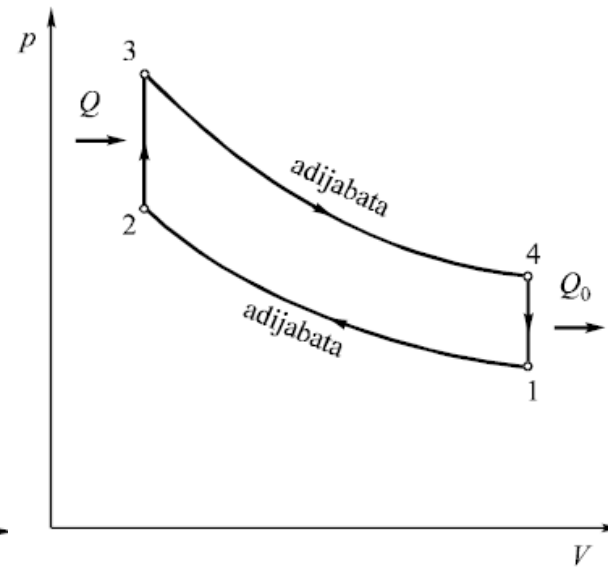
Kružni procesi -primjeri

JOULEOV



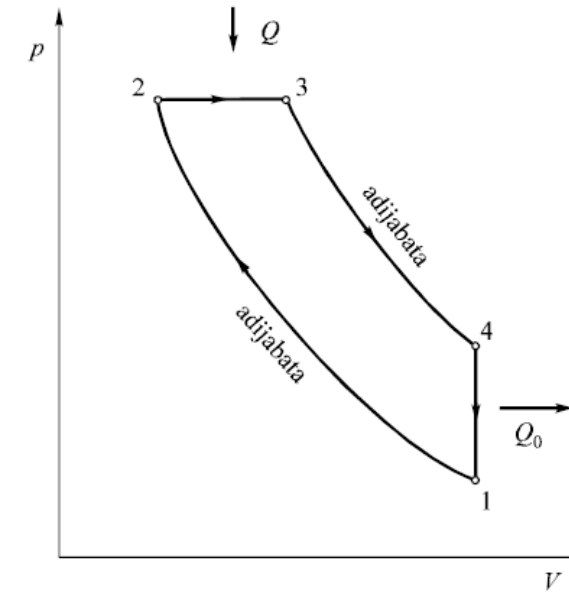
- 1-2 Izobarno zagrijavanje
- 2-3 Adijabatska ekspanzija
- 3-4 Izobarno hlađenje
- 4-1 Adijabatska kompresija

OTTOV



- 1-2 Adijabatska kompresija
- 2-3 Izohorno zagrijavanje
- 3-4 Adijabatska ekspanzija
- 4-1 Izohorno hlađenje

DIESELOV



- 1-2 Adijabatska kompresija
- 2-3 Izobarno zagrijavanje
- 3-4 Adijabatska ekspanzija
- 4-1 Izohorno hlađenje

Entropija

Toplina nije funkcija stanja, ali reducirana toplina $\left(\frac{Q}{T}\right)$ je, tj. ne ovisi o procesu

Entropija je funkcija stanja:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Promjena entropije pri prijelazu između dva stanja, u reverzibilnom procesu:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

Ukupna promjena entropije u svakom **reverzibilnom** kružnom procesu je nula:

$$S_R = \int \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Ukupna promjena entropije u svakom **ireverzibilnom** kružnom procesu je veća od nule:

$$S_I = \int \frac{\delta Q}{T} > 0$$

Drugi zakon termodinamike
pomoću entropije:
Nemoguć je svaki proces u
kojem se ukupna entropija
smanjuje:

$$S = \int \frac{\delta Q}{T} \geq 0$$

Entropija svemira stalno raste.