

Uvod u termodinamiku

« Uvod u statističku fiziku »

Ivo Batistić
ivo@phy.hr

Fizički odsjek, PMF
Sveučilište u Zagrebu

predavanja 2006/2007

Uvod u termodinamiku

Ivo Batistić
ivo@phy.hr

Pregled predavanja

Osnovni pojmovi

Termodinamičko stanje

Termodinamički procesi

Funkcija stanja

Funkcije procesa

Jednadžba stanja

Koeficijenti

Van der Waalsova
jednadžba

Osnovni pojmovi

Termodinamičko stanje

Termodinamički procesi

Funkcija stanja

Funkcije procesa

Jednadžba stanja

Koeficijenti

Van der Waalsova jednadžba

Pregled predavanja

Osnovni pojmovi

Termodinamičko stanje

Termodinamički procesi

Funkcija stanja

Funkcije procesa

Jednadžba stanja

Koeficijenti

Van der Waalsova
jednadžba

Termodinamički sustav: Skup čestica ili određena količina tvari zatvorena/sadržana u nekom volumenu pod određenim uvjetima.

Termodinamički parametri: Skup fizikalnih veličina koje definiraju termodinamički sustav, odnosno njegovo stanje.

Tipično:

- ▶ volumen sustava, V .
- ▶ broj čestica, N (broj molova $z = N/N_A$, masa)
- ▶ tlak p (barometar)
- ▶ temperatura T (termometar)

Svaki termodinamički parametar može se izmjeriti mjernim uređajima, direktno ili posredno.

Pregled predavanja

Osnovni pojmovi

Termodinamičko stanje

Termodinamički procesi

Funkcija stanja

Funkcije procesa

Jednadžba stanja

Koeficijenti

Van der Waalsova
jednadžba

- ▶ Izmjereni (zadani) skup termodinamičkih parametara jednoznačno određuje **termodinamičko stanje** tog sustava.
- ▶ Ako dva sustava imaju iste vrijednosti termodinamičkih parametara onda se oni nalaze u istim termodinamičkom stanju.
- ▶ Ako se stanje nekog sustava spontano, samo do sebe vremenski ne mijenja kažemo da je to **ravnotežno stanje**. U suprotnom govorimo o neravnotežnom stanju.

Pregled predavanja

Osnovni pojmovi

Termodinamičko stanje

Termodinamički procesi

Funkcija stanja

Funkcije procesa

Jednadžba stanja

Koeficijenti

Van der Waalsova
jednadžba

- ▶ Isto termodinamičko stanje ne implicira isto **mikroskopsko stanje** (iste položaje i brzine čestica).
- ▶ Čestice međusobno se sudarajući i gibajući stalno mijenjaju mikroskopsko stanje sustava, pri čemu termodinamičko stanje može ostati nepromijenjeno (isti tlak, volumen, temperatura, ...).
- ▶ Svako termodinamičko stanja može se realizirati mnoštvom mikroskopskih stanja. Ukupni broj mikroskopskih stanja koja odgovaraju istom termodinamičkom stanju povezan je s definicijom entropije u statističkoj fizici.

- ▶ Sustav može promijeniti termodinamičko stanje bilo sam od sebe (spontano) ili pod utjecajem vanjskih prisila. Promjenu termodinamičkog stanja nazivamo **termodinamičkim procesom**.
- ▶ Postoje **reverzibilni** i **ireverzibilni procesi**.
- ▶ Reverzibilni procesi su oni u kojima sustav kontinuirano prolazi kroz niz ravnotežnih stanja i koji se međusobno infinitezimalno malo razlikuju.
- ▶ Reverzibilni proces povezuje dva ravnotežna stanja sustava.
- ▶ Reverzibilni proces je rezultat djelovanja vanjskih sila na sustav. Invertirajući djelovanje tih sila sustav možemo vratiti u početno ravnotežno stanje.

Pregled predavanja

Osnovni pojmovi

Termodinamičko stanje

Termodinamički procesi

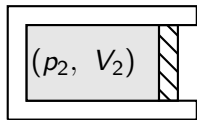
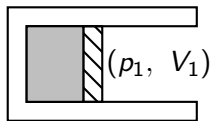
Funkcija stanja

Funkcije procesa

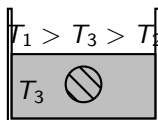
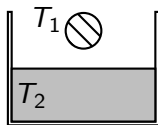
Jednadžba stanja

Koeficijenti

Van der Waalsova
jednadžba



reverzibilni proces



ireverzibilni proces

Procesi u kojima je:

- ▶ temperatura T konstantna zovu **izotermni** procesi.
- ▶ tlak p konstantan zovu **izobarni** procesi.
- ▶ volumen V konstantan zovu **izohorni** procesi.

Funkcija stanja - Unutrašnja energija

Uvod u termodinamiku

Ivo Batistić
ivo@phy.hr

- ▶ Unutrašnja energija nekog sustava je ukupna energija (kinetička, potencijalna i energija međudjelovanja) svih čestica koje ga čine. Označava se s U .
- ▶ Sustavi koji se nalaze u istom termodinamičkom stanju imaju istu unutrašnju energiju. Unutrašnja energija je **funkcija stanja** sustava.
- ▶ Unutrašnja energija ovisi o termodinamičkim parametrima koji definiraju stanje sustava. Tipično to su volumen V i temperatura T .

Pregled predavanja

Osnovni pojmovi

Termodinamičko stanje

Termodinamički procesi

Funkcija stanja

Funkcije procesa

Jednadžba stanja

Koeficijenti

Van der Waalsova
jednadžba

Promatrajmo *neku* termodinamičku veličinu koja je funkciju stanja, npr. $f(x, y)$, i koja ovisi o termodinamičkim parametrima x i y .

- ▶ Infinitezimalna mala promjena funkcije stanja zbog infinitezimalno malih promjena termodinamičkih parametara, dx i dy , može se prikazati kao:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy$$

- ▶ df je potpuni diferencijal te vrijedi:

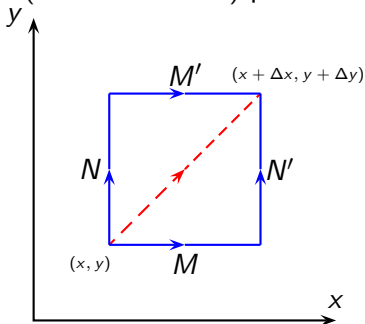
$$\left(\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \right)_x = \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \right)_y \quad \text{ili} \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

[Pregled predavanja](#)[Osnovni pojmovi](#)[Termodinamičko stanje](#)[Termodinamički procesi](#)[Funkcija stanja](#)[Funkcije procesa](#)[Jednadžba stanja](#)[Koeficijenti](#)[Van der Waalsova
jednadžba](#)

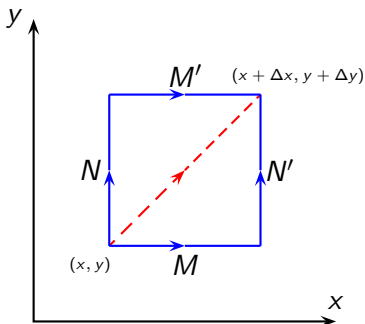
Funkcija stanja

Potpuni diferencijal znači ukupna promjena funkcije stanja **ne ovisi o načinu** na koji mijenjamo termodinamičke parametre (termodinamičkom procesu) nego **samo o početnom i konačnom stanju**.

Promatrajmo funkciju $f(x, y)$ koja ovisi od dva (termodinamička) parametra, x i y .



Čemu je jednaka promjena funkcije kada se stanje sustava promijeni: $(x, y) \rightarrow (x + \Delta x, y + \Delta y)$?



Uvodimo ove oznake:

$$M(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y$$

$$N(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x$$

$$f(x + \Delta x, y) - f(x, y) = M(x, y) \Delta x$$

$$f(x, y + \Delta y) - f(x, y) = N(x, y) \Delta y$$

$$f(x + \Delta x, y + \Delta y) - f(x, y + \Delta y) = M'(x, y) \Delta x$$

$$f(x + \Delta x, y + \Delta y) - f(x + \Delta x, y) = N'(x, y) \Delta y$$

$$M'(x, y) \equiv M(x, y + \Delta y)$$

$$N'(x, y) \equiv N(x + \Delta x, y)$$

Pregled predavanja

Osnovni pojmovi

Termodinamičko stanje

Termodinamički procesi

Funkcija stanja

Funkcije procesa

Jednadžba stanja

Koeficijenti

Van der Waalsova
jednadžba

Za funkciju stanja treba vrijediti:

$$\begin{aligned}\Delta f &= f(x + \Delta x, y + \Delta y) - f(x, y) \\ &= N(x, y) \Delta y + M'(x, y) \Delta x \\ &= N(x, y) \Delta y + \left[M(x, y) + \left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x \Delta y \right] \Delta x \\ &= M(x, y) \Delta x + N'(x, y) \Delta y \\ &= M(x, y) \Delta x + \left[N(x, y) + \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y \Delta x \right] \Delta y\end{aligned}$$

Odakle slijedi:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y$$

odnosno:

$$\left(\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \right)_x = \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \right)_y$$

[Pregled predavanja](#)[Osnovni pojmovi](#)[Termodinamičko stanje](#)[Termodinamički procesi](#)[Funkcija stanja](#)[Funkcije procesa](#)[Jednadžba stanja](#)[Koefficienti](#)[Van der Waalsova
jednadžba](#)

Napomena:

Ako neku funkciju $f(x, y)$ možete eksplicitno (matematički) prikazati preko pomoću varijabli x i y (parametara), onda je to funkcija stanja. Parametri x i y jednoznačno određuju stanje sustava, kao što jednoznačno određuju vrijednost funkcije $f(x, y)$

Npr.

$$f(x, y) = 100x^4y^4 + 50\frac{x}{y} \dots$$

Postoje termodinamičke veličine koje **ne ovise** o termodinamičkom stanju, nego su **funkcije procesa** između dva termodinamička stanja.

Primjeri:

- ▶ Dovedena/odvedena količina topline u sustav: ΔQ .
- ▶ Izvršeni rad nad sustavom / od strane sustava: ΔA .

Infinitezimalno male promjene funkcija procesa označavat ćemo s crticom iza d , ili oznakom δ :

$$\begin{array}{l} d'Q \quad \text{ili} \quad \delta Q \\ d'A \quad \text{ili} \quad \delta A, \end{array}$$

da bi ih razlikovali od potpunih diferencijala koji su funkcije stanja.

Pregled predavanja

Osnovni pojmovi

Termodinamičko stanje

Termodinamički procesi

Funkcija stanja

Funkcije procesa

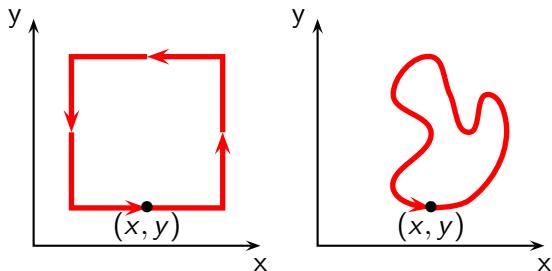
Jednadžba stanja

Koeficijenti

Van der Waalsova
jednadžba

Funkcije procesa

- ▶ U tzv. **kružnim procesima** početno i konačno stanje su isti.



- ▶ Promjenu termodinamičke veličine u kružnom procesu označavat ćemo s

$$\oint df$$

- ▶ Za funkcije stanja: $\oint df \equiv 0$.
- ▶ Za funkcije procesa: $\oint d'f \neq 0$.

- ▶ Svi realni procesi u prirodi su ireverzibilni.
- ▶ Ni jedan sustav nije moguće apsolutno izolirati od okruženja pa uvijek postoje toplinski gubici.
- ▶ Proces koji smatramo da su reverzibilni su *približno* reverzibilni.

Pregled predavanja

Osnovni pojmovi

Termodinamičko stanje

Termodinamički procesi

Funkcija stanja

Funkcije procesa

Jednadžba stanja

Koeficijenti

Van der Waalsova
jednadžba

Vrste termodinamičkih veličina

Uvod u termodinamiku

Ivo Batistić
ivo@phy.hr

Za termodinamičke parametre koji su srazmjerni veličini sustava (veći su za veći sustav) nazivamo **ekstenzivnim veličinama**.

Termodinamičke parametre koji ne ovise o dimenzijama sustava zovemo **intenzivnim veličinama**.

ekstenzivne veličine: volumen V , broj čestica N , entropija S , unutrašnja energija U , ...

intenzivne veličine: temperatura T , tlak p , koncentracija n , kemijski potencijal μ , ...

Pregled predavanja

Osnovni pojmovi

Termodinamičko stanje

Termodinamički procesi

Funkcija stanja

Funkcije procesa

Jednadžba stanja

Koeficijenti

Van der Waalsova
jednadžba

Primjer:

Promatrajmo jedan sustav koji ćemo podijeliti na dva dijela, dva podsustava.

Parametri prvog podsustava:

$$p, T, V_1, N_1, \dots$$

Parametri drugog podsustava:

$$p, T, V_2, N_2, \dots$$

Parametri cjelokupnog sustava:

$$p, T, V = V_1 + V_2, N = N_1 + N_2, \dots$$

Pregled predavanja

Osnovni pojmovi

Termodinamičko stanje

Termodinamički procesi

Funkcija stanja

Funkcije procesa

Jednadžba stanja

Koeficijenti

Van der Waalsova
jednadžba

Termodinamički parametri koji određuju neko termodinamičko stanje nisu sasvim nezavisni. Poznavajući samo dio termodinamički parametara, one ostale možemo izračunati. Funkcija koja povezuje termodinamičke parametre zove se **jednadžba stanja**.

- ▶ **jednadžba stanja idealnog plina:**

$$pV = zRT,$$

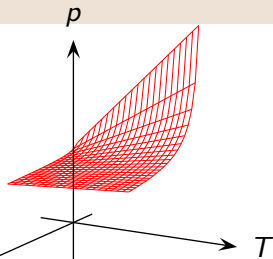
povezuje tlak p , volumen V , broj molova z i temperaturu T .

- ▶ Općenito jednadžba stanja se može zapisati:

$$p = f(V, T, N)$$

Jednadžba stanja

Jednadžba stanja je 2d-ploha u 3d-prostoru termodinamičkih parametara (p , V , T).



Ako postoji jednadžba stanja onda je:

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

U slučaju izobarnih promjena je: $p = \text{konst.}$, $dp = 0$ slijedi:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V (dT)_p = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T (dV)_p \quad \text{odnosno}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = -1$$

- ▶ Koeficijent toplinskog rastezanja:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

S porastom temperature tijela (većina) se rastežu, povećavaju svoj volumen.

- ▶ Toplinski koeficijent tlaka:

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

U zatvorenoj posudi (fiksno volumena) s porastom temperature raste i tlak.

Pregled predavanja

Osnovni pojmovi

Termodinamičko stanje

Termodinamički procesi

Funkcija stanja

Funkcije procesa

Jednadžba stanja

Koeficijenti

Van der Waalsova
jednadžba

- Izotermni koeficijent kompresije:

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

Pod utjecajem tlaka tijela smanjuju volumen.

Ovi koeficijenti nisu nezavisni već su povezani relacijom:

$$\alpha = \beta \kappa p$$

Pregled predavanja

Osnovni pojmovi

Termodinamičko stanje

Termodinamički procesi

Funkcija stanja

Funkcije procesa

Jednadžba stanja

Koeficijenti

Van der Waalsova
jednadžba

U slučaju idealnog plina, $pV = zRT$, vrijedi:

- ▶ Koeficijent toplinskog rastezanja:

$$\alpha = \frac{1}{T}.$$

- ▶ Toplinski koeficijent tlaka:

$$\beta = \frac{1}{T}.$$

- ▶ Izotermni koeficijent kompresije:

$$\kappa = \frac{1}{p}.$$

Pregled predavanja

Osnovni pojmovi

Termodinamičko stanje

Termodinamički procesi

Funkcija stanja

Funkcije procesa

Jednadžba stanja

Koeficijenti

Van der Waalsova
jednadžba

Koeficijenti

Koristeći izraze za α , β mogu se naći izrazi kako volumen i tlak ovise o temperaturi:

- ▶ Neka je $T = T_0 + t$, gdje su $T_0 = 273,15 \text{ K}$ i t temperatura izražena u stupnjevima Celzijusa. Tada je:

$$V(t) = V_0 (1 + \alpha_0 \cdot t), \quad (p = \text{konst.})$$

gdje su

$$V_0 = V(t = 0^\circ\text{C}), \quad \alpha_0 = \frac{1}{273,15 \text{ K}}$$

- ▶ Slično tome:

$$p(t) = p_0 (1 + \alpha_0 \cdot t), \quad (V = \text{konst.})$$

gdje je $p_0 = p(t = 0^\circ\text{C})$.

- ▶ Jednadžba stanja za idealne plinove može se koristiti za *realne plinove* samo za dovoljno niske tlakove.
- ▶ Kod idealnog plina ništa se posebno ne događa bilo smanjivanjem temperature ili povećanjem tlaka.
- ▶ U realnim plinovima na niskim temperaturama i visokim tlakovima dolazi do fazne transformacije: plin prelazi u tekućinu.
- ▶ Da bi se objasnila promjena agregatnog stanja potrebno je uzeti u obzir međudjelovanje čestica u plinu.

Pregled predavanja

Osnovni pojmovi

Termodinamičko stanje

Termodinamički procesi

Funkcija stanja

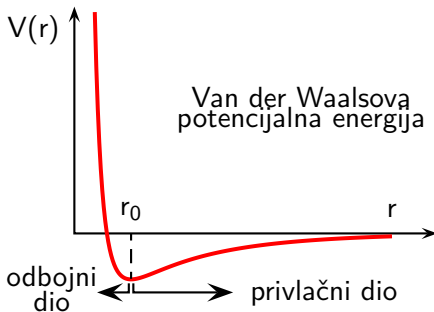
Funkcije procesa

Jednadžba stanja

Koeficijenti

Van der Waalsova
jednadžba

- ▶ I između neutralnih čestica postoji međudjelovanje koje nazivamo Van der Waalsove sile.
- ▶ Van der Waalsova sila ima odbojni (male udaljenosti) i privlačni dio (veće udaljenosti).



Pregled predavanja

Osnovni pojmovi

Termodinamičko stanje

Termodinamički procesi

Funkcija stanja

Funkcije procesa

Jednadžba stanja

Koeficijenti

Van der Waalsova
jednadžba

Zašto se neutralne čestice privlače ?

Neutralni atomi (molekule) sastoje se od pozitivne jezgre oko koje se brzo gibaju elektroni. Svaki atom se može smatrati kao električni dipol koji brzo mijenja smjer. Usrednjeno preko vremena dipolni moment je jednak nuli. Međutim ako se takva dva dipolna momenta približe, utjecat će jedan drugom na gibanje, te će se početi privlačiti.

Zašto se neutralne čestice odbijaju ?

Elektroni koji okružuju jezgre su čestice polovičnog spina, tj. *fermioni*. Fermionske čestice ne dopuštaju jedna drugoj da se nalaze u istom kvantnom stanju, pa tako ne dopuštaju i da se gibaju u istom dijelu prostora.

Približavanjem dvaju atoma, elektroni jednog atoma počinju smetati gibanju elektrona drugog atoma što rezultira u odbojnoj sili.

Dimenzije atoma (10^{-10} m) puno su veće od dimenzija elektrona ili jezgre. Atomi su pretežno prazni prostor a ipak ne može jedan proći kroz drugoga.

Pregled predavanja

Osnovni pojmovi

Termodinamičko stanje

Termodinamički procesi

Funkcija stanja

Funkcije procesa

Jednadžba stanja

Koeficijenti

Van der Waalsova
jednadžba

Izvod Van der Waalsove jednadžbe

Koristeći izraz za potencijal moguće je izračunati jednadžbu stanja realnog plina. Matematički formalizam je dosta složen.

Naš pojednostavljeni izvod bazirat će se na jednadžbi stanja idealnog plina, koju ćemo modificirati tako da se uzmu u obzir efekti odbojnog i privlačnog dijela potencijala.

- Efekt odbojnog dijela potencijala. Efektivni volumen sustava je umanjen za volumen koji molekule (atomi) čvrste kuglice zauzimaju:

$$V \longrightarrow V_{eff} = V - z b,$$

gdje je z broj molova, a b konstanta koja fizikalno predstavlja volumen svih atoma/molekula jednog mola plina.

- ▶ Efekt privlačnog dijela potencijala. Privlačni dio potencijala djeluje tako da efektivno umanjuje raspoloživi broj čestica. Dvije čestice se mogu vezati, pa je efektivni broj čestica manji za broj stvorenih vezanih parova. Efekt povezivanja je to manji što je temperatura veća, odnosno gustoća manja:

$$N \longrightarrow N_{\text{eff}} = N \left(1 - C \frac{z}{TV} \right)$$

Jednadžba stanja realnog plina je približno jednaka:

$$pV_{\text{eff}} = N_{\text{eff}} k_B T \quad \text{ili} \quad p(V - zb) = zRT \left(1 - C \frac{z}{TV} \right)$$

Pregled predavanja

Osnovni pojmovi

Termodinamičko stanje

Termodinamički procesi

Funkcija stanja

Funkcije procesa

Jednadžba stanja

Koeficijenti

Van der Waalsova
jednadžba

Van der Waalsove jednadžba

Vrijedi:

$$1 - C \frac{z}{TV} \approx \frac{1}{1 + C \frac{z}{TV}} \quad \text{ako je} \quad C \frac{z}{TV} \ll 1,$$

pa se jednadžba stanja realnog plina može napisati:

$$\left(p + a \frac{z^2}{V^2} \right) (V - zb) = zRT$$

Van der Waalsova jednadžba (1873)

ili

$$p = \underbrace{\frac{zRT}{V - zb}}_{\text{odbijanje povećava tlak}} - \underbrace{a \frac{z^2}{V^2}}_{\text{privlačenje smanjuje tlak}}$$

Pregled predavanja

Osnovni pojmovi

Termodinamičko stanje

Termodinamički procesi

Funkcija stanja

Funkcije procesa

Jednadžba stanja

Koeficijenti

Van der Waalsova
jednadžba

Van der Waalsova se jednadžba može prikazati kao:

$$\frac{pV}{zRT} = \underbrace{1}_{\substack{\text{idealni} \\ \text{plin}}} + \underbrace{\frac{z}{V} \left(b - \frac{a}{RT} \right)}_{1. \text{ korekcija}}$$

Što je u stvari samo 1. dio općeg izraza u razvoju po gustoći:

$$\frac{pV}{zRT} = 1 + n B(T) + n^2 C(T) + n^3 D(T) \dots$$

(Virijalni razvoj)

Koefijenti $B(T)$, $C(T)$, ... su virijalni koeficijenti. Prvi u nizu je:

$$B(T) = b - \frac{a}{RT}$$

[Pregled predavanja](#)[Osnovni pojmovi](#)[Termodinamičko stanje](#)[Termodinamički procesi](#)[Funkcija stanja](#)[Funkcije procesa](#)[Jednadžba stanja](#)[Koeficijenti](#)[Van der Waalsova
jednadžba](#)

Van der Waalsove jednadžba

Koeficijenti a i b u van der Waalsovoj jednadžbi za neke plinove:

Plin	a (Pa m ⁶ /mol ²)	b (10 ⁻⁵ m ³ /mol)
Zrak	0,1358	3,64
O ₂	0,1380	3,18
N ₂	0,1361	3,85
CO ₂	0,3643	4,27
H ₂	0,0247	2,65
Voda	0,5507	3,04
He	0,00341	2,34
Ar	0,1360	3,22
H ₂	0,0247	2,65
Cl ₂	1,41	1,20

Pregled predavanja

Osnovni pojmovi

Termodinamičko stanje

Termodinamički procesi

Funkcija stanja

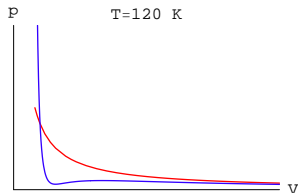
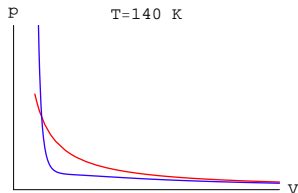
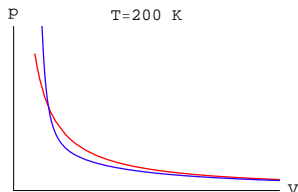
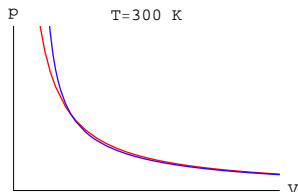
Funkcije procesa

Jednadžba stanja

Koeficijenti

Van der Waalsova
jednadžba

Tlak kao funkcija volumena za 1 mol zraka



Na visokim temperaturama tlak kao funkcija volumena je monotono opadajuća funkcija. Kod neke kritične temperature ta funkcija ima infleksiju koja na još nižim temperaurama prerasta u lokalni minimum.

Pregled predavanja

Osnovni pojmovi

Termodinamičko stanje

Termodinamički procesi

Funkcija stanja

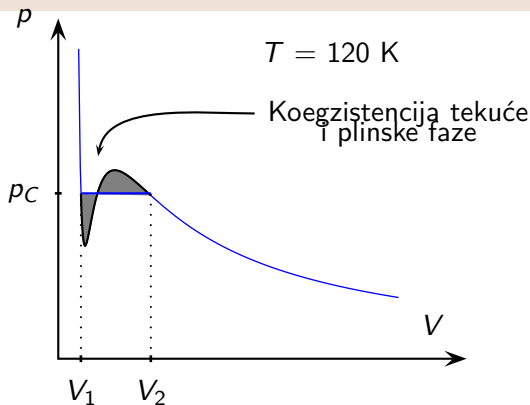
Funkcije procesa

Jednadžba stanja

Koeficijenti

Van der Waalsova
jednadžba

Fazna transformacija - prelazak plina u tekućinu



Područje na van der Waalsovoj jednadžbi stanja gdje je tlak raste s porastom volumena nije fizikalno. To je područje koegzistencije tekućine i plina. Smanjivanjem volumena s V_2 na V_1 plinska faza se konvertira u tekuću pri konstantnom tlaku P_C .

Uvod u termodinamiku

Ivo Batistić
ivo@phy.hr

Pregled predavanja

Osnovni pojmovi

Termodinamičko stanje

Termodinamički procesi

Funkcija stanja

Funkcije procesa

Jednadžba stanja

Koeficijenti

Van der Waalsova
jednadžba