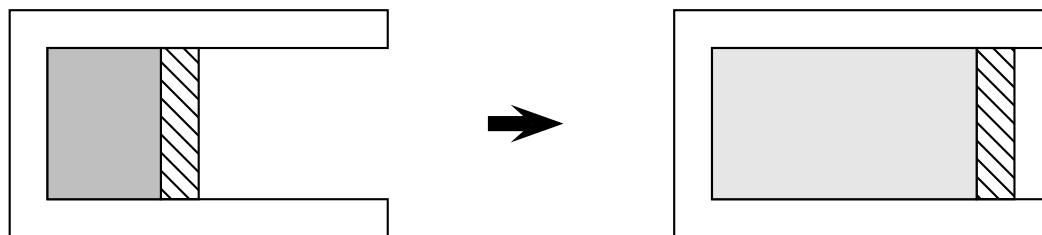


Izvršeni rad

- ▷ Termodinamički sustav može vršiti rad na račun unutrašnje energije.
- ▷ Smatramo da je rad **pozitivan** ako sustav vrši rad, odnosno da je **negativan** ako se rad vrši nad sustavom djelovanjem vanjskih sila.
- ▷ Plin u sustavu koristeći silu tlaka može pomaknuti klip u cilindru. Izvršeni rad je:

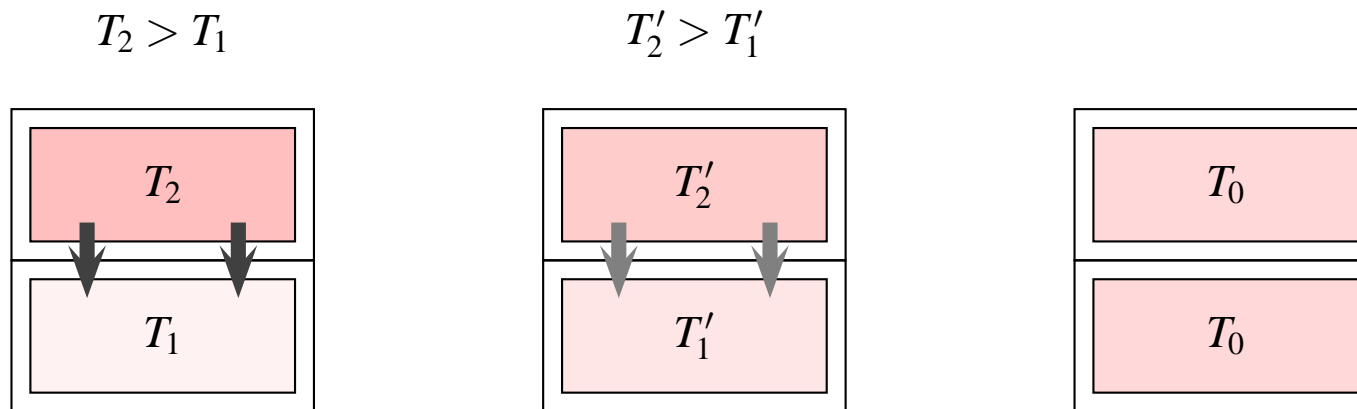
$$\Delta A = p \Delta V$$

- ▷ Za infinitezimalno malu promjenu volumena: $d'A = pdV$.
- ▷ Izvršeni rad je **funkcija procesa** - ovisi o načinu kojim se prelazi iz jednog stanja u drugo.

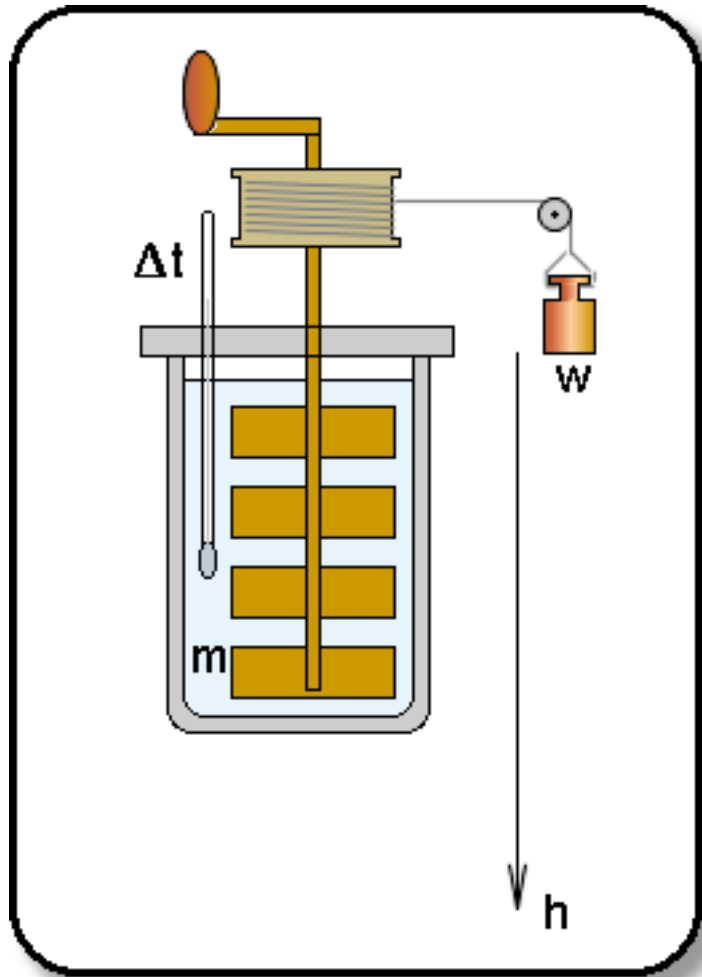


Količina topline

- ▷ Ako je sustav u kontaktu s nekim tijelom više temperature, doći će do procesa u kojem će se povećavati temperatura sustava. (I smanjivati temperatura tijela više temperature).
- ▷ Kažemo, da je u sustav dovedena određena **količina topline** koja je podigla temperaturu.
- ▷ Privođenje topline u sustav isto je što i povećavanje unutrašnje energije.



Joule-ov pokus



- ▷ J. P. Joule je 1847. napravio pokus s kojim je pokazao istovjetnost energije i količine topline.
- ▷ Našao je da količina topline od 1 cal odgovara energiji od $4,185 \cdot 10^7$ erga (4,185 J).
- ▷ Jedinica za mjerenje topline je kalorija (cal) koja je ona količina topline potrebna da se 1 gram vode, pri tlaku od 1 atm zagrije od 14°C do 15°C .

1. zakon termodinamike

H. Hemholtz (1847. god.)

Energija se ne može stvoriti ni iz čega, niti se može uništiti ni u što, jedino se jedan oblik energije može pretvoriti u drugi oblik.

- ▷ 1. zakon termodinamike je isto što i zakon sačuvanja energije.
- ▷ Zakon sačuvanja energije moguće je u termodinamici zapisati u obliku relacije:

$$Q = \Delta U + A.$$

(Privedena količina topline u sustav za vrijeme termodinamičkog procesa jednaka je zbroju promjene unutrašnje energije sustava i radu koji je taj sustav izvršio.)

- ▷ U diferencijalnom obliku (infinitezimalno male promjene):

$$d'Q = dU + d'A$$

Toplinski kapacitet

To je ona količina topline potrebna da se temperatura sustava podigne za jedan stupanj.

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad \left(\text{ili} \quad \frac{d'Q}{dT} \right).$$

- ▷ Potrebna količina topline, pa i toplinski kapacitet ovise o veličini sustava: veći sustav veća količina topline.
- ▷ Može se uvesti pojam toplinskog kapaciteta po jedinici mase, ili **specifični toplinski kapacitet**:

$$c = \frac{C}{M}.$$

- ▷ Također, postoji specifični toplinski kapacitet po molu:

$$c_{mol} = \frac{C}{z}.$$

Kako privedene količina toline ovisi o načinu na koji se mijenja termodinamičko stanje, tako i toliniski kapacitet ovisi o načinu mijenjanja termodinamičkog stanja.

- ▷ Ako je u procesu volumen konstantan, onda imamo toplinski kapacitet pri konstantnom volumenu:

$$C_V = \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_V$$

- ▷ Ako je u procesu dovođenja topline tlak konstantan, onda imamo toplinski kapacitet pri konstantnom tlaku:

$$C_p = \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_p$$

Veza između C_p i C_V

Neka su osnovni termodinamički parametri koji definiraju stanje sustava temperatura T i volumen V . Tada je: $U = U(V, T)$. Promjena unutrašnje energije je:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT.$$

a privedena količina topline u nekom termodinamičkom procesu je:

$$d'Q = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT.$$

Odavde izlazi da je:

$$C_V = \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

odnosno:

$$C_p = \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

a razlika je:

$$C_p - C_V = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p .$$

U idealnom plinu unutrašnja energija U ne ovisi o volumenu:

Unutrašnja energija idealnog plina je zbroj kinetičkih energija svih čestica, jer energije međudjelovanja čestica u idealnom plinu nema. Dakle:

$$U_{\text{idealni plin}} = U(T) \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \equiv 0.$$

U realnim plinovima ta ovisnost je vrlo blaga i povezana je s međudjelovanjem čestica koje je to manje što je gustoća čestica manja.

Izobarni toplinski kapacitet za idealni plin je:

$$C_p = C_V + p \frac{zR}{p} = C_V + zR.$$

Adijabatski procesi

Reverzibilni proces u kojem nema izmjene topline s okolinom (s drugim sustavima) zove se **adijabatski proces**.

Za idealni plin vrijedi:

$$d'Q = \underbrace{C_V dT}_{dU} + p dV = 0. \quad (1. \text{ zakon TD})$$

Uvrštavanjem jednadžbe stanja dobiva se diferencijalna jednadžba

$$C_V dT + \frac{zRT}{V} dV = 0 \Rightarrow \frac{dT}{T} + \frac{zR}{C_V} \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow \ln T + \frac{zR}{C_V} \ln V = \text{konst.}$$

čije je rješenje:

$$T \cdot V^{\kappa-1} = \text{konst.}, \quad (\text{uz uvjet da } C_V \text{ ne ovisi o } T)$$

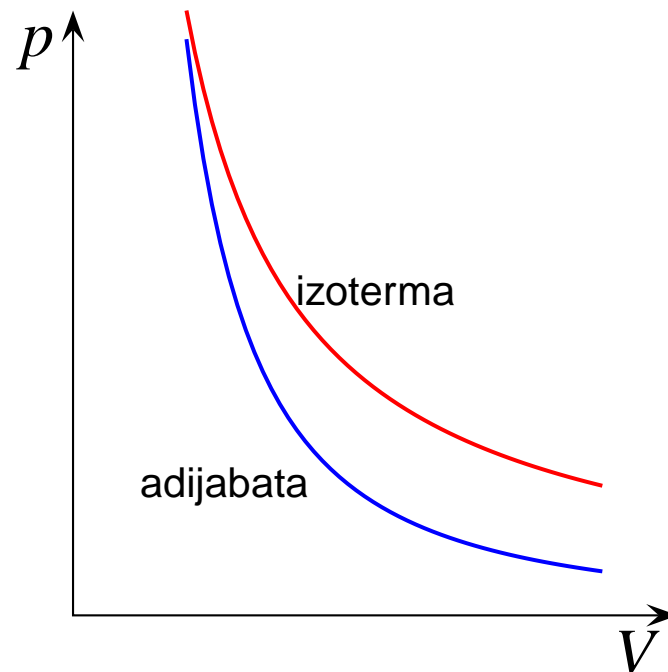
gdje je

$$\kappa = \frac{zR + C_V}{C_V} = \frac{C_p}{C_V}.$$

Uvrštavanjem jednadžbe stanja u relaciju za adijabatski proces:

$$T \cdot V^{\kappa-1} = \text{konst.} \quad \& \quad T = \frac{1}{\zeta R} pV \quad \Rightarrow \quad p \cdot V^{\kappa} = \text{konst.}$$

- ▷ Izotermni proces ($T = \text{konst.}$): $p \cdot V = \text{konst.}$
- ▷ Adijabatski proces ($S = \text{konst.}$): $p \cdot V^{\kappa} = \text{konst.}$



2. zakon termodinamike

Proces čiji je jedini konačni rezultat prenos topline s nekog tijela zadane temperature na tijelo više temperature nije moguć.

R. Clausius

Nije moguć periodični (ciklički) proces čiji je sveukupni konačni rezultat dobivanje korisnog rada uzimanjem topline iz jednog jedinog toplinskog spremnika.

Lord Kelvin

Nije moguće napraviti periodički stroj koji bi dizao neki teret uz hlađenje jednog toplinskog spremnika.

M. Plank

Nije moguć *perpetuum mobile* 2. vrste.

Sve ove formulacije 2. zakona TD se ekvivalentne. Ako vrijedi jedna, ostale se mogu dokazati.

Pretpostavimo da moguće napraviti stroj koji koristi toplinu samo jednog jedinog toplinskog spremnika za vršenje korisnog rada. Iskoristimo tako dobiveni rad sasvim za dobivanje topline u toplinskom spremniku više temperature. (npr. trenjem)

Kao konačni i jedini rezultat imali bi prenos topline s tijela manje temperature u tijelo više temperature, suprotno Clausiusovoj formulaciji 2. zakona termodinamike.

Stoga je:

Clausiusove formulacija 2. zakona TD \Rightarrow Kelvinova formulacija 2. zakona TD

Moguće je pokazati i obrnuto.

Clausiusova nejednakost

Za kružni proces vrijedi:

$$\oint \frac{d'Q}{T} \leq 0 \quad (\text{znak jednakosti za reverzibilne procese}).$$

U slučaju reverzibilnog kružnog procesa je:

$$\oint_{(R)} \frac{d'Q}{T} = 0$$

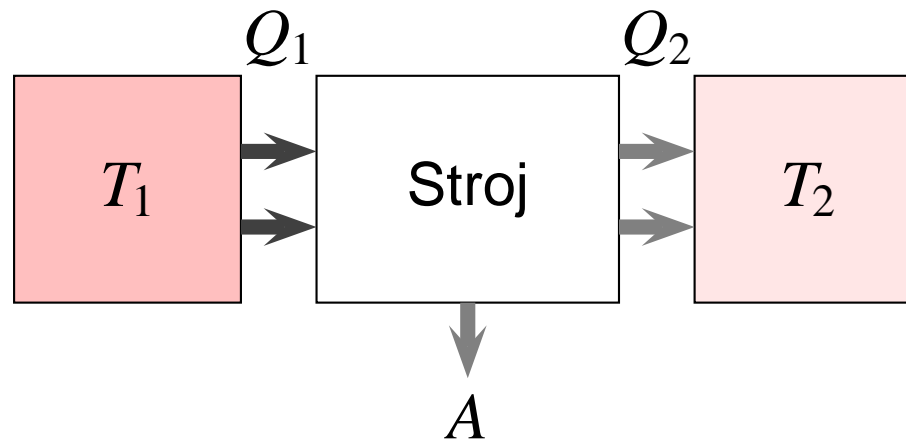
⇒ Podintegralna funkcija je funkcija stanja.

Ova podintegralna funkcija zove se **entropija**, a označava se sa znakom S . Dakle:

$$dS = \frac{d'Q}{T} \quad \text{te vrijedi} \quad \oint_{(R)} dS = 0.$$

Strojevi

Svaki se stroj može zamisliti kao uređaj koji ciklički uzima tolinu iz jednog termalnog spremnika temperature T_1 , dio te topline koristi za vršenje korisnog rada, a preostali dio vraća nekom toplinskom spremniku niže temperature T_2 .



Koeficijent iskorištenja:

$$\eta = \frac{\text{korisni rad}}{\text{iskorištena toplina}} = \frac{A}{Q_1}.$$

Budući da stroj kao termodinamički sustav za vrijeme rada prolazi kroz kružni ciklus, za njega vrijedi Clausiusova nejednakost. Ako je stroj primao toplinu kada je bio na temperaturi T_1 , a otpuštao toplinu dok je bio na temperaturi T_2 , tada je:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{|Q_2|}{T_2} \leq 0.$$

Koeficijent iskorištenja je:

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

Znak jednakosti vrijedi ako je kružni ciklus reverzibilan: stroj cijelo vrijeme prolazi iz jednog ravnotežnog stanja u drugo ravnotežno stanje putem reverzibilnih procesa.

Carnotov ciklus

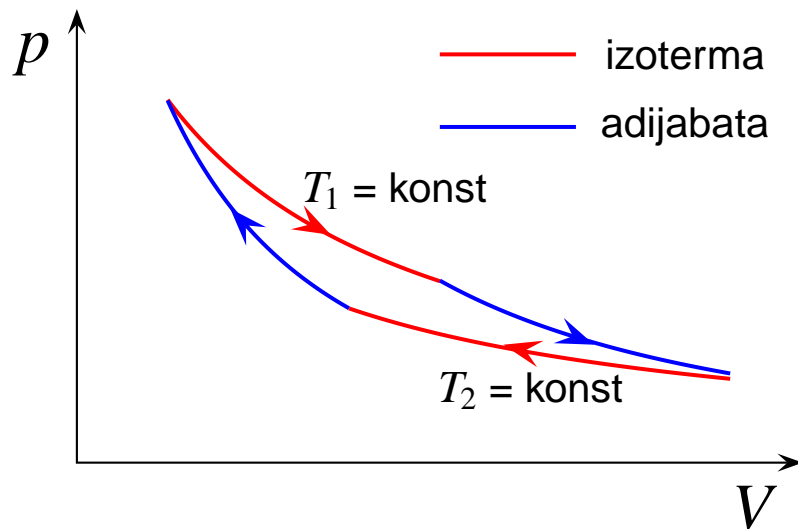
Primjer reverzibilnog stroja zamislio je Sadi Carnot 1824. god. Periodični (ciklički) rad stroja sastoji se od 4 procesa.

izotermalno širenje Plin u cilindru s klipom izotermalno ($T_1 = \text{konst.}$) se širi uzimajući toplinu (ukupno Q_1) od temperaturnog spremnika na temperaturi T_1 za izvršeni rad.

adijabatsko širenje Kontakt sa termalnim spremnikom se prekida pa se plin u cilindru nastavlja širiti adijabatski smanjujući temperaturu zbog vršenja rada.

izotermalno skupljanje Kada se temperatura plina izjednači s temperaturom drugog toplinskog spremnika, temperature T_2 ($< T_1$), volumno širenje se zaustavlja te započinje izotermalno skupljanje, pri čemu plin predaje dio topline (ukupno Q_2) termalnom spremniku.

adijabatsko skupljanje Prekida se kontak između cilindra i termalnog spremnika, a nastavlja se adijabatska kompresija sve dok plin ne dođe u svoje početno stanje u kojem je imao temperaturu T_1 .



Koeficijent iskorištenja je:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

jer se radi o reverzibilnom procesu.

Ako se smjer ciklusa izokrene, može se prenositi tolina iz hladnijeg topliskog spremnika u topliji, ulažući određeni rad (energiju) u rad stroja.

- ▷ Reverzibilni stroj ima najveći (i najbolji) koeficijent iskorištenja. To izlazi iz Clausiusove relacije. Pa prema tome reverzibilni stroj je **idealni stroj**: svi drugi strojevi imaju manji koeficijent iskorištenja.
- ▷ Postojanje boljeg stroja od reverzibilnog je u suprotnosti 2. zakonu TD: (reverz. stroj+*bolji stroj*) čine zajedno stroj koji za vršenje rada može koristiti toplinu samo jednog jedinog toplinskog spremnika.
- ▷ Clausiusova nejednakost je alternativna formulacija 2. zakona TD!

Promatrajmo kružni proces koji u sebi sadrži reverzibilni komad između stanja 1 i stanja 2. Vrijedi:

$$\begin{aligned} 0 \geq \oint \frac{d'Q}{T} &= \int_1^2 \frac{d'Q}{T} + \int_{2(R)}^1 \frac{d'Q}{T} = \int_1^2 \frac{d'Q}{T} + \int_{2(R)}^1 dS \\ &= S(1) - S(2) + \int_1^2 \frac{d'Q}{T}. \end{aligned}$$

Oдавде se dobiva:

$$S(2) - S(1) \geq \int_1^2 \frac{d'Q}{T}$$

U slučaju infinitezimalno malih procesa:

$$dS \geq \frac{d'Q}{T}$$

Ako je sustav izoliran, nije u termalnom kontaktu s okolinom:

$$d'Q = 0 \quad \Rightarrow \quad dS \geq 0.$$

U izoliranom sustavu entropija raste ili je konstantna! To je posljedica 2. zakona termodinamike.

Clausiusova relacija se može iskoristiti za definiranje entropije. Entropija bilo kojeg termodinamičkog stanja, npr. b , može se prikazati preko entropije nekog unaprijed zadanog stanja, npr a :

$$S(b) = S(a) + \int_{a(R)}^b \frac{d'Q}{T}$$

U ovoj definiciji entropija je zadana do na nepoznatu konstantu koja predstavlja entropiju stanja a .

U statističkoj fizici se entropija definira kao:

$$S = k_B \ln B,$$

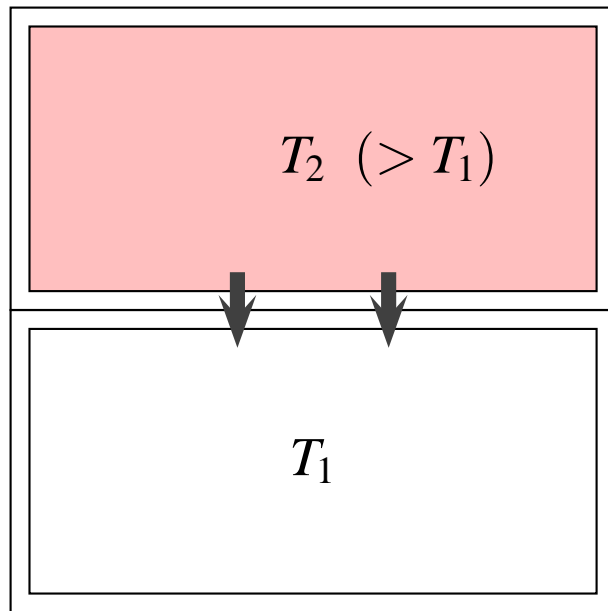
L. Boltzmann (1866)

gdje je k_B Boltzmannova konstanta ($=1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), a B je tz. **termodinamička vjerojatnost**. Termodinamička vjerojatnost je broj mikroskopskih stanja koja odgovaraju jednom termodinamičkom stanju.

Stanje ravnoteže izoliranog sustava odgovara stanju maksimalne entropije, pa prema tome i najveće termodinamičke vjerojatnosti, B .

Primjer:

Ako toplije i hladnije tijelo dovedemo u kontakt, kolika je ukupna promjena entropije ?



Q - prenesena količina topline.

Promjene entropije:

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 \\ &\geq \frac{Q}{T_1} + \frac{-Q}{T_2} \\ &\geq Q \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0.\end{aligned}$$

Toplinski kapacitet (ponovo)

Pokazali smo da je:

$$C_p - C_V = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p .$$

Ovaj izraz može se pretransformirati koristeći izraz za entropiju:

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV$$

Budući da je entropija potpuni diferencijal (funkcija stanja), vrijedi:

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right\}_T = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \right\}_V$$

Oдавде slijedi:

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

Pa se dobiva izraz koji vrijedi općenito:

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

Dakako, u slučaju idealnog plina dobiva se odmah:

$$C_p - C_V = zR$$

Poznavajući temperaturnu ovisnost toplinskog kapaciteta može se odrediti entropija:

$$dS = C(T) \frac{dT}{T} \quad \Rightarrow \quad S = \int dT \frac{C(T)}{T}$$

Različite formulacije 2. zakona TD

- ▷ Proces čiji je jedini konačni rezultat prenos topline s nekog tijela zadane temperature na tijelo više temperature nije moguć. (R. Clausius)
- ▷ Nije moguć *perpetuum mobile* 2. vrste (Lord Kelvin, M. Planck, ...)
- ▷ Clausiusova nejednakost

$$\oint \frac{d'Q}{T} \leq 0$$

- ▷ Za termalno izolirani sustav:

$$dS \geq 0.$$

3. zakon termodinamike

Entropija svakog sustava opada snižavanjem temperature i u granici apsolutne nule ima minimalnu (i konačnu) vrijednost.

M. Plank

Inače 3. zakon TD formulirao je W. Nernst 1905. godine.

3. zakon TD zahtijeva da je toplinski kapacitet na apsolutnoj nuli jednakoj nuli.

Neka je:

$$C(T) \approx C_0 + C_1 T + C_2 T^2 + \dots \quad (\text{Taylorov razvoj za malu } T)$$

Kako je:

$$\begin{aligned} S &= \int dT \frac{C(T)}{T} = \int dT \left(\frac{C_0}{T} + C_1 + C_2 T + \dots \right) \\ &= S_0 + C_0 \ln T + C_1 T + \frac{C_2}{2} T^2 + \dots \end{aligned}$$

Da bi entropija imala minimum (konačne vrijednost) na apsolutnoj nuli, potrebno je da je $C_0 \equiv 0$. Tako da je:

$$\lim_{T \rightarrow 0} C(T) = 0$$

(alternativna formulacija 3. zakona TD)

DODATAK - Entropija

Termodinamika

za idealni plin vrijedi:

$$U = N \cdot \left\langle \frac{m v^2}{2} \right\rangle = \frac{3N}{2} k_B T, \quad P = N \frac{k_B T}{V}$$

$$dS = \frac{d'Q}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{p dV}{T} \quad \Rightarrow$$

$$S = \frac{3Nk_B}{2} \int \frac{dT}{T} + Nk_B \int \frac{dV}{V}$$

$$= S_0 + Nk_B \left[\frac{3}{2} \ln T + \ln V \right]$$

$$= S_0 + Nk_B \ln (T^{\frac{3}{2}} V)$$

DODATAK - Entropija

Statistička fizika (Boltzmann)

za idealni plin vrijedi:

$$U = N \cdot \left\langle \frac{m v^2}{2} \right\rangle = \frac{3N}{2} k_B T$$

$$S = k_B \ln B \quad (B = \text{broj mikroskopskih stanja})$$

$$B \sim \int d^3 r_1 d^3 r_2 \dots d^3 r_N \int d^3 p_1 d^3 p_2 \dots d^3 p_N \delta(\sum E_i - U)$$

$$\sim V^N \underbrace{\int d^3 p_1 d^3 p_2 \dots d^3 p_N \delta(\vec{p}_1^2 + \vec{p}_2^2 \dots \vec{p}_N^2 - 2mU)}_{\text{površina sfere u } 3N\text{-dim prostoru radijusa } \sqrt{2mU}}$$

$$\sim V^N (2mU)^{\frac{3N}{2}} \sim V^N T^{\frac{3N}{2}} \quad \Rightarrow \quad S = S_0 + Nk_B \ln(T^{\frac{3}{2}} V)$$