

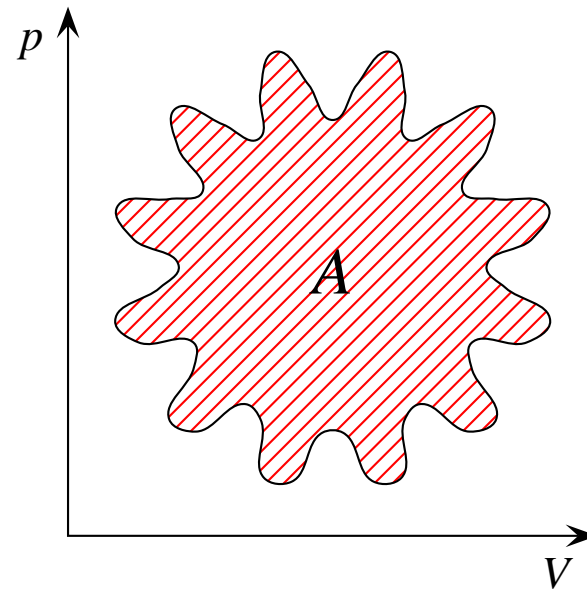
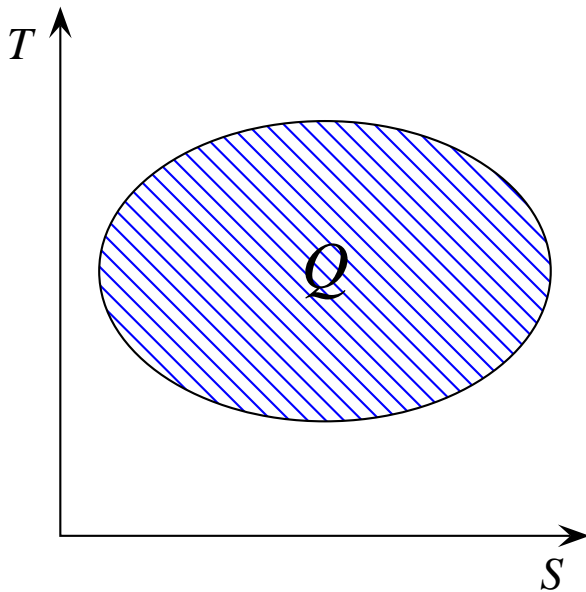
Strojevi (ponovo)

- ▷ Količina topline koju stroj primi u kružnom ciklusu (procesu) kroz koji prolazi:

$$Q = \oint d'Q = \oint T dS$$

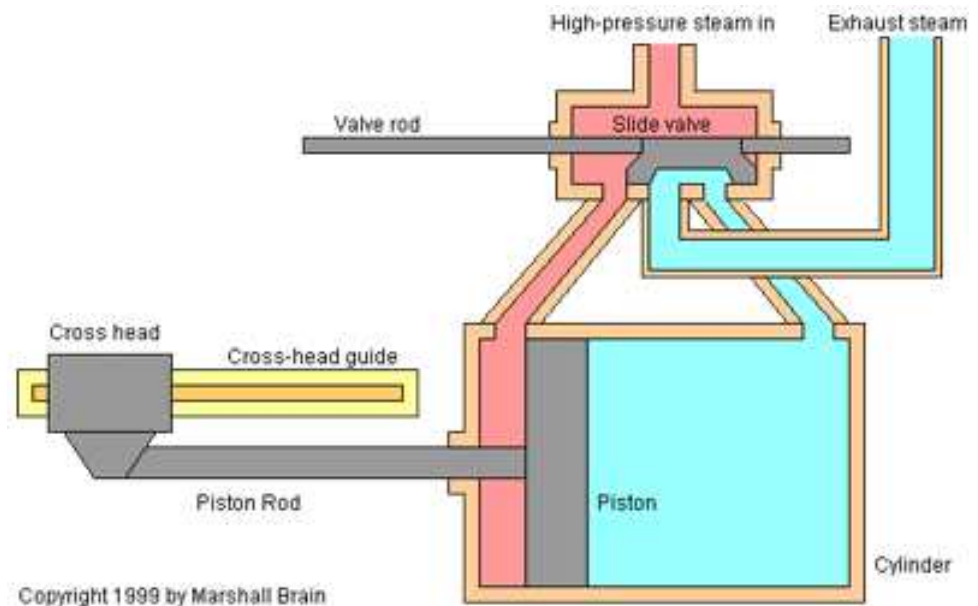
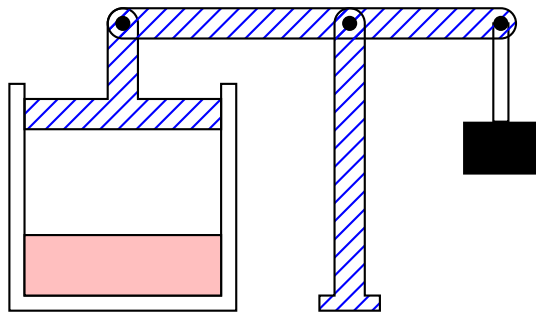
- ▷ Rad koji stroj izvrši u kružnom procesu:

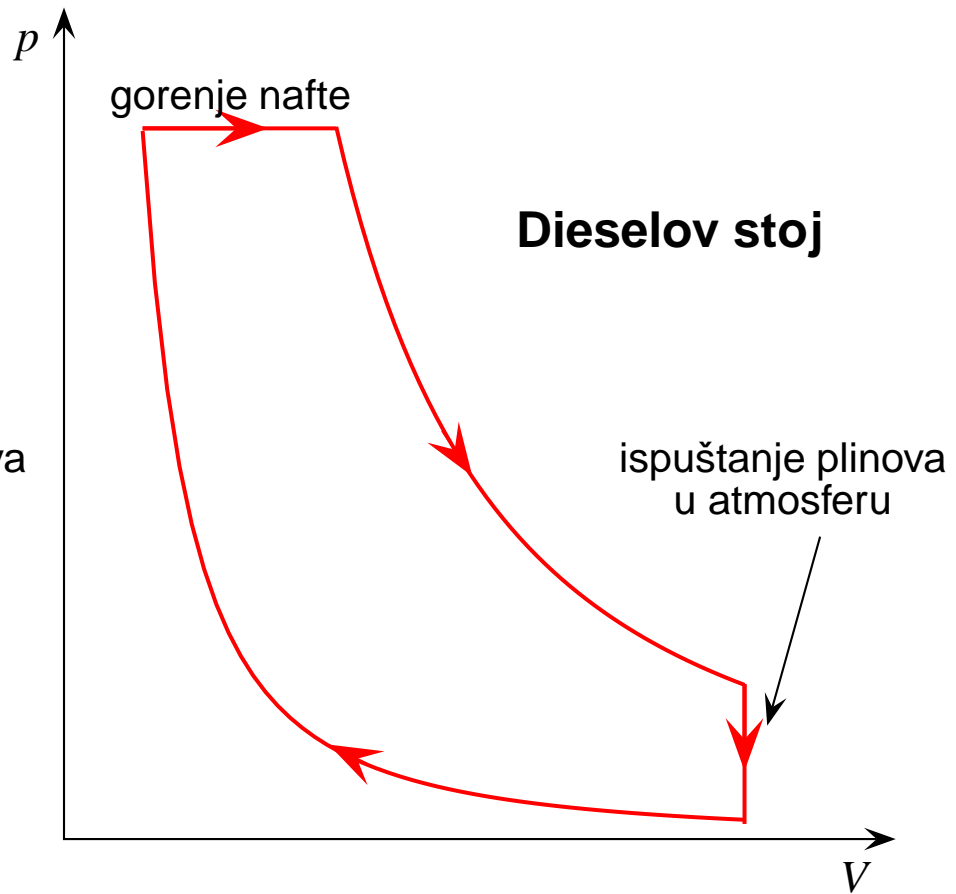
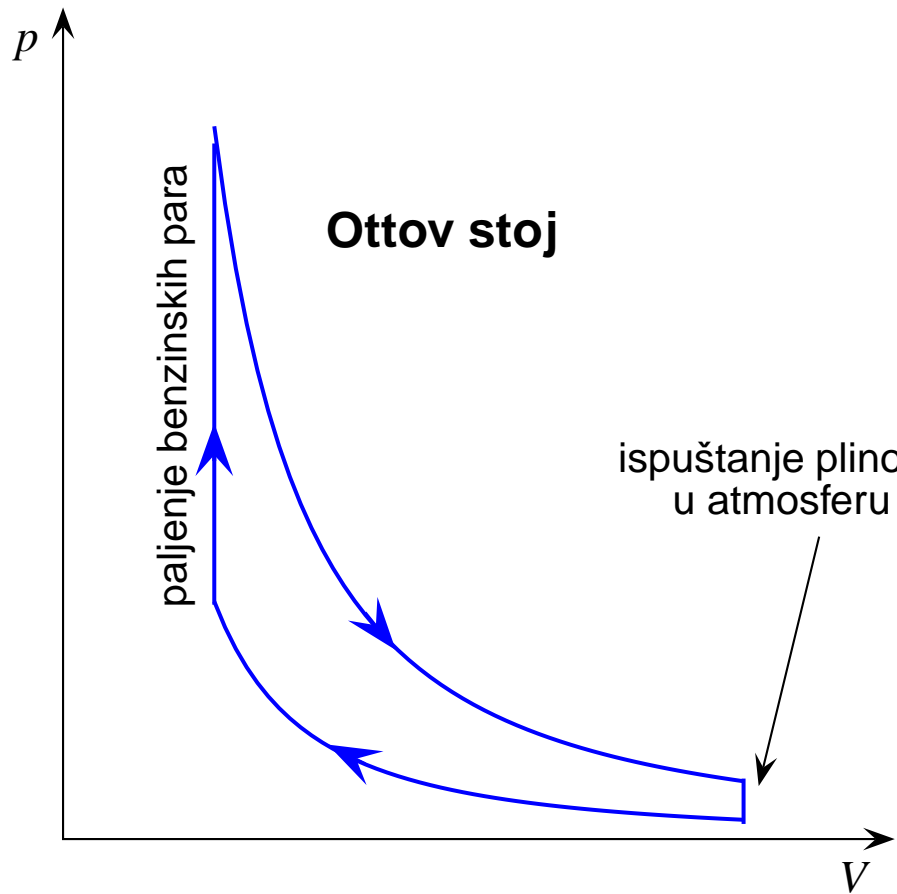
$$A = \oint d'A = \oint p dV$$



Povjest razvoja strojeva

- ▷ Heronova kugla
- ▷ Papinov atmosferski parni stroj
- ▷ Parni stroj Jamesa Watta (1788. god.)





Osnovna relacija termodinamike

Osnovna relacija termodinamike se dobiva kombinirajući 1. i 2. zakon TD:

$$\left. \begin{array}{l} d'Q = dU + p dV \\ dS \geq \frac{d'Q}{T} \end{array} \right\} \Rightarrow T dS \geq dU + p dV$$

Iz nje je moguće izvesti razne druge relacije i veličine.

Uvjeti stabilnosti termodinamičkog stanja

1. slučaj: Promatramo sustav u kojem su $T = \text{konst.}$ & $p = \text{konst.}$

Osnovna relacije termodinamike može se zapisati:

$$0 \geq d[\underbrace{-TS + U + PV}_{\substack{\text{smanjuje se} \\ \text{ili je konst.}}}]$$

- ▷ veličina $G = U + PV - TS$ zove se **Gibbsov potencijal**.
- ▷ Vrijedi $dG \leq 0$ (u sustavima gdje su T i $p = \text{konst.}$)
Gibbsov potencijal će se vremenom smanjivati sve dok sustav ne dođe u ravnotežno stanja.
- ▷ U ravnotežnom stanju Gibbsov potencijal je minimalan.

2. slučaj: Promatramo sustav u kojem su $T = \text{konst.}$ & $V = \text{konst.}$

Iz osnovne relacije termodinamike $T dS \geq dU + p dV$ slijedi:

$$0 \geq d[\underbrace{-TS + U}_{\substack{\text{smanjuje se} \\ \text{ili je konst.}}}]$$

- ▷ veličina $F = U - TS$ zove se **slobodna energija sustava**.
- ▷ Vrijedi $dF \leq 0$ (u sustavima gdje su T i $V = \text{konst.}$)
Slobodna energija će se vremenom smanjivati sve dok sustav ne dođe u ravnotežno stanje.
- ▷ U ravnotežnom stanju slobodna energija je minimalna.

3. slučaj: Promatramo sustav u kojem su $S = \text{konst.}$ & $V = \text{konst.}$

Iz osnovne relacije termodinamike $T dS \geq dU + p dV$ slijedi:

$$0 \geq d[\underbrace{U}_{\substack{\text{smanjuje se} \\ \text{ili je konst.}}}]$$

▷ Vrijedi $dU \leq 0$ (u sustavima gdje su S i $V = \text{konst.}$)

Unutrašnja energija će se vremenom smanjivati sve dok sustav ne dođe u ravnotežno stanje.

▷ U ravnotežnom stanju unutrašnja energija bit će minimalna.

4. slučaj: Promatramo sustav u kojem su $S = \text{konst.}$ & $p = \text{konst.}$

Iz osnovne relacije termodinamike ~~$T dS$~~ $\geq dU + p dV$ slijedi:

$$0 \geq d[\underbrace{U + PV}_{\text{smanjuje se ili je konst.}}]$$

- ▷ veličina $H = U + PV$ zove se **entalpija**.
- ▷ Vrijedi $dH \leq 0$ (u sustavima gdje su S i $p = \text{konst.}$)
Entalpija će se vremenom smanjivati sve dok sustav ne dođe u ravnotežno stanje.
- ▷ U ravnotežnom stanju će entalpija biti minimalna.

Sumarni prikaz

	S	T
V	U	$F = U - TS$
p	$H = U + pV$	$G = U + pV - TS$

- ▷ Veličine U , F , G i H zovu se **termodinamički potencijali**.
- ▷ Termodinamički potencijali su ekstenzivne veličine i imaju dimenziju energije.
- ▷ Iz termodinamičkog potencijala moguće je izračunati ostale termodinamičke veličine uključujući i druge termodinamičke potencijale.

Ako pođemo od osnovne relacije termodinamike:

$$dU = T dS - p dV \quad (\text{ravnotežno stanje})$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p \end{array} \right\} \Rightarrow U = U(S, V).$$

Ako poznajemo unutrašnju energiju i kako ona ovisi o entropiji i volumenu možemo izračunati tlak i temperaturu.

▷ Iz unutrašnje energije se može izračunati slobodna energija:

$$F = U - TS = U - S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$$

▷ Deriviranjem slobodne energije:

$$\begin{aligned} dF &= d[U - TS] = dU - S dT - T dS \\ &= \underbrace{(T dS - p dV)}_{dU} - S dT - T dS = -S dT - p dV \end{aligned}$$

▷ Prema tome

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V &= -S \\ \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T &= -p \end{aligned} \right\} \Rightarrow F = F(T, V).$$

▷ Iz unutrašnje energije se može izračunati Gibbsov potencijal:

$$G = U - TS + pV = U - S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V - V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

▷ Deriviranjem Gibbsovog potencijala:

$$\begin{aligned} dG &= d[U - TS + pV] = dU - S dT - T dS + p dV + V dp \\ &= \underbrace{(TdS - pdV)}_{dU} - SdT - TdS + pdV + Vdp = -SdT + Vdp \end{aligned}$$

▷ Prema tome

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p &= -S \\ \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T &= +V \end{aligned} \right\} \Rightarrow G = G(T, p).$$

▷ Iz unutrašnje energije se može izračunati entalpija:

$$H = U + pV = U - V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

▷ Deriviranjem entalpije:

$$\begin{aligned} dH &= d[U + pV] = dU + p dV + V dp \\ &= \underbrace{(T dS - p dV)}_{dU} + p dV + V dp = T dS + V dp \end{aligned}$$

▷ Prema tome

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p &= T \\ \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S &= V \end{aligned} \right\} \Rightarrow H = H(S, p).$$

Ako poznajemo jedan termodinamički potencijal i kako on ovisi o termodinamičkim parametrima onda je lako iz njega izračunati ostale termodinamičke parametre i bilo koji drugi termodinamički potencijal.

Primjeri: Zadan je $G(T, p)$:

$$U = G + TS - pV = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - p \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$$

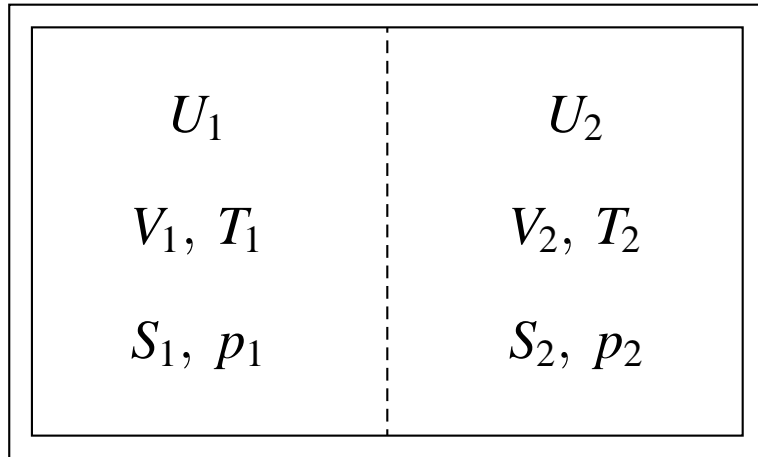
$$F = G - pV = G - p \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$$

$$H = G + TS = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

Nije svaki termodinamički potencijal relevantan za termodinamički sustav. Relevantnost termodinamičkog potencijala ovisi o vanjskim uvjetima koji su nametnuti sustavu, tj. koja kombinacija termodinamičkih parametara je fiksirana i ne može se spontano mijenjati.

Dva tijela u termičkom kontaktu

Zajednički sustav opisan je s parametrima:



$$U = U_1 + U_2$$

$$S = S_1 + S_2$$

$$V = V_1 + V_2$$

$$\left. \begin{array}{l} dS = dS_1 + dS_2 \\ T_1 dS_1 = dU_1 + p_1 dV_1 \\ T_2 dS_2 = dU_2 + p_2 dV_2 \end{array} \right\} \Rightarrow dS = \frac{dU_1 + p_1 dV_1}{T_1} + \frac{dU_2 + p_2 dV_2}{T_2}$$

Kako sustavi nisu izolirani nego u kontaktu:

$$\left. \begin{array}{l} dU = dU_1 + dU_2 = 0 \\ dV = dV_1 + dV_2 = 0 \\ dS \geq 0 \end{array} \right\} \Rightarrow$$

$$dS = \underbrace{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) dU_1}_{\text{oba faktora moraju biti ili veća ili manja od nule}} + \underbrace{\left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right) dV_1}_{\text{oba faktora moraju biti ili veća ili manja od nule}} \geq 0$$

▷

$$\left. \begin{array}{l} \text{Ako je } T_1 > T_2, \text{ tada je } dU_1 < 0 \\ \text{Ako je } T_2 > T_1, \text{ tada je } dU_1 > 0 \end{array} \right\} \Rightarrow$$

Podsustav veće temperature gubi energiju (toplinu), a podsustav manje temperature je dobiva.

▷ Neka je $T_1 = T_2$.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Ako je } p_1 > p_2, \text{ tada je } dV_1 > 0 \\ \text{Ako je } p_2 > p_1, \text{ tada je } dV_1 < 0 \end{array} \right\} \Rightarrow$$

Podsustav većeg tlaka povećava volumen, dok podsustav manjeg tlaka smanjuje volumen.

- ▷ Dok god su temperature podsustava različite, iz podsustava veće temperature prelazit će toplina u podsustav manje temperature, i tako sve dok im se temperature ne izjednače.
- ▷ Dok god su tlakovi različiti, volumen podsustava većeg tlaka će se povećavati a volumen podsustava manjeg tlaka će se smanjivati, i tako sve dok im se tlakovi ne izjednače.
- ▷ Stanje ravnoteže postiže se izjednačavanjem temperatura i tlakova.
- ▷ A ako je sustav postigao ravnotežno stanje, entropija više neće rasti jer je dosegla svoju maksimalnu (i ravnotežnu) vrijednost.

Ako je postignuto ravnotežno stanje, onda:

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_1 \equiv 0$$

za proizvoljnu malu promjenu U_1 . To je zadovoljeno ako je:

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{T_1 = T_2}$$

Promjena entropije mora biti jednaka nuli i za proizvoljnu malu promjenu volumena V_1 , a to će biti zadovoljeno ako je:

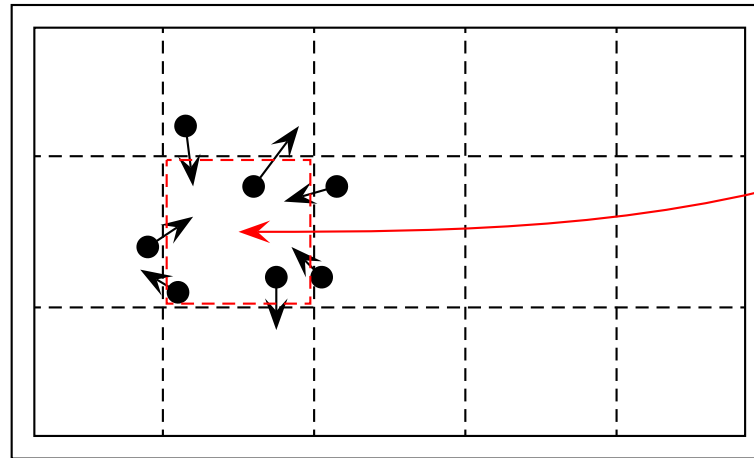
$$\left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{p_1 = p_2}$$

Ako je cijeli sustav u ravnotežnom stanju onda njegovi podsustavi imaju istu temperaturu i isti tlak.

Sustavi promjenjivog broja čestica

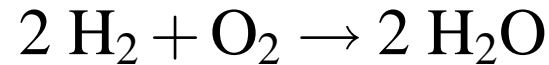
Sustavi koji su u kontaktu mogu razmjenjivati ne samo toplinu već i čestice.

- ▷ Volumen V možemo podijeliti s zamišljenim pregradama u veći broj manjih podsustava. Kako između podsustava ne postoje stvarne prepreke, čestice mogu prelaziti iz jednih podsustava u druge. U podsustavnima nemamo fiksiran broj čestica, nego je on promjenjiv.



$V = \text{konst.}$
 $N \neq \text{konst.}$

- ▷ Sustavi u kojima se događa kemijska reakcija nemaju konstantan broj čestica:



Podsustav plina vodika i podsustav plina kisika gube čestice, dok ih podsustav vodene pare dobiva.

- ▷ Vodena para može se kondenzirati ili isparavati s površine vode pa se broj čestica u vodenoj pari (zraku) i vodi stalno mijenja.
- ▷ Ako se dva različita metala nalaze u kontaktu, elektroni iz jednog mogu preći u drugi te stvoriti razliku (pad) napona između njih. (termočlanak).
- ▷ Užareno tijelo zrači svjetlost pa podsustav fotona (kvanti EM zračenja) mijenja broj čestica.

- ▷ Prikažimo ekstenzivne veličine u osnovnoj relaciji termodinamike preko njihovih koncentracija po jednoj čestici. Uvodimo:

$$u = \frac{U}{N} \quad \text{unutrašnja energija po čestici}$$
$$s = \frac{S}{N} \quad \text{entropija po čestici}$$
$$v = \frac{V}{N} \quad \text{volumen po čestici}$$

- ▷ Osnovna relacija termodinamike po čestici glasi:

$$T ds = du + pdv$$

Zašto ? Jer je N konstantan:

$$T \frac{dS}{N} = \frac{dU}{N} + p \frac{dV}{N} \quad \Rightarrow \quad T d \left(\frac{S}{N} \right) = d \left(\frac{U}{N} \right) + p d \left(\frac{V}{N} \right)$$

Ista osnovna relacija termodinamike mora vrijediti i u sustavima promjenjivog broja čestica. Dakle:

$$T ds = du + pdv$$

vrijedi generalno i kada je broj čestica konstantan i kada se on mijenja. Ako se broj čestica mijenja, tada je:

$$\begin{aligned}
 T d \left(\frac{S}{N} \right) &= \frac{T dS}{N} - \frac{T S dN}{N^2} = \\
 d \left(\frac{U}{N} \right) + p d \left(\frac{V}{N} \right) &= \frac{dU}{N} - \frac{U dN}{N^2} + \frac{p dV}{N} - \frac{P V dN}{N^2} \\
 &\Rightarrow \\
 T dS &= dU + p dV + \underbrace{\frac{TS - U - PV}{N}}_{-\mu \text{ kemijski potencijal}} dN
 \end{aligned}$$

U sustavima promjenjivog broja čestica vrijedi:

$$TdS = dU + pdV - \mu dN.$$

Pri tome je:

$$\mu N = U + PV - TS = G \quad (\text{Gibbsov potencijal})$$

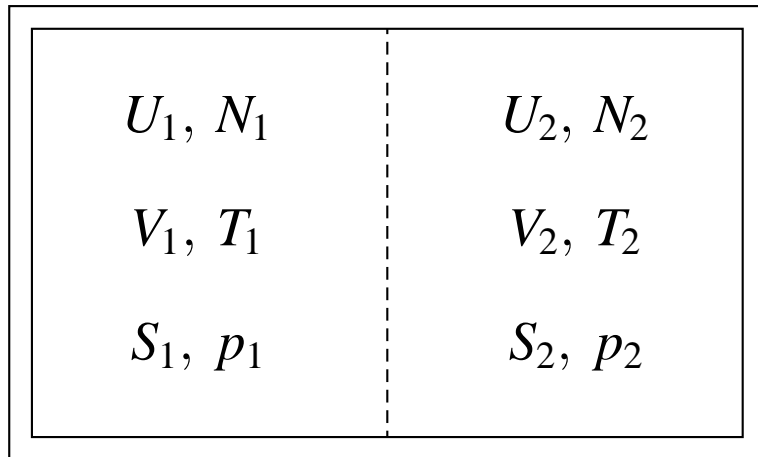
U neravnotežnim sustavima:

$$TdS \geq dU + \underbrace{pdV - \mu dN}_{d'A}$$

U sustavima promjenjivog broja čestica rad ima dva doprinosa, pdV mehanički rad, te tz. **kemijski rad** $-\mu dN$. Kemijski je rad onaj koji je potrebno učiniti da bi se čestica prebacila iz jednog podsustva u drugi.

Sustavi promjenjivog broja čestica u kontaktu

Zajednički sustav opisan je s parametrima:



$$U = U_1 + U_2$$

$$S = S_1 + S_2$$

$$V = V_1 + V_2$$

$$N = N_1 + N_2$$

Promjena entropije:

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_1 - \underbrace{\left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right)}_{\text{jedan faktor mora biti veći od nule, a drugi manji od nule}} dN_1 \geq 0$$

jedan faktor mora biti veći od nule, a drugi manji od nule

▷ Uz pretpostavku da je $T_1 = T_2$ i $p_1 = p_2$:

$$\text{ako je } \mu_1 > \mu_2 \Rightarrow dN_1 < 0$$

$$\text{ako je } \mu_2 > \mu_1 \Rightarrow dN_1 > 0$$

Sustav koji ima veći kemijski potencijal gubi čestice, a sustav manjeg kemijskog potencijala ih dobiva, i tako sve dok im se kemijski potencijali ne izjednače.

▷ U stanju ravnoteže:

$$dS = \dots - \underbrace{\left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right)}_{\text{mora biti } \equiv 0} dN_1 = 0$$

▷ U stanju ravnoteže svi sustavi imaju isti kemijski potencijal.

▷ Kemijski potencijal je intenzivna veličina (kao T i p).