

4. ФИЗИЧКИ ОСНОВИ ТЕРМОДИНАМИКЕ

Термодинамика је наука у којој се проучавају услови трансформације енергије из једног њеног облика у други у макроскопским системима као и квантитативни однос тих прелаза у различитим физичким појавама. Термодинамички метод проучавања природе не улази у структуру супстанције, већ се заснива на општим законима природе који се називају термодинамички принципи, а који су емпиријски потврђени. Термодинамички принципи нису проистекли из логичких разматрања, већ су последица експерименталног искуства. На основу термодинамичких принципа и одговарајућег математичког апарата може се одредити узајамна веза између различитих својстава супстанције. Са друге стране, недостатак термодинамичких проучавања што он омогућава само успостављање односа између различитих својствима супстанције, не улазећи у квантитативне карактеристике тих својстава.

4.1. Основни појмови и начела термодинамике

Физички објекат који се састоји од великог броја структурних елемената назива се макроскопски систем. Уколико је такав систем у стању термодинамичке равнотеже, назива се термодинамички систем. Тела која ограничавају термодинамички систем, а могу да интерагују са њим, називају се спољашња или окружујућа средина или околина. Ако термодинамички систем интерагује са околином, онда он са њом измењује енергију (у облику топлоте или рада), импулс, супстанцију и друге физичке величине. Та измена се назива контакт и он је најчешће механички (ако систем врши рад над околином или другим системом), топлотни (ако се измена енергије међу системима одвија провођењем топлоте или зрачењем) и честични или дифузиони (ако се врши прерасподела честица међу системима, нпр. дифузијом). Систем који не интерагује са околином назива се изолован. Ако између термодинамичког система и околине нема топлотне размене, такав систем је адијабатски изолован. Ако термодинамичког система са околином врши само топлотну измену, такав систем је изолован у односу на механичке интеракције. Термодинамички систем који са околином не врши размену супстанције је затворен.

Термодинамички системи се деле на хомогене и нехомогене. Термодинамички систем у чијој унутрашњости нема површина раздела тако да су његова физичка својства иста у свим деловима назива се хомоген (гас, смеша гасова, вода итд.).

Термодинамички систем у чијој унутрашњости постоје површине раздела или му се физичка својства непрекидно мењају од тачке до тачке назива се нехомоген.

Сваки термодинамички систем може се разматрати са макроскопског или микроскопског становишта. Макроскопско стање термодинамичког система карактерише се скупом физичких величина која су неопходне да окарактеришу макроскопска својства система и његов однос са околином. Ове величине се називају термодинамичким параметрима или промењиве система. У зависности од природе система, његово стање се одређује различитим бројем параметара. Најједноставнији термодинамички систем је гас који је толико разређен да се могу занемарити интеракције између његових молекула (идеалан гас.)

Најпогоднији параметри за одређивање макроскопског стања термодинамичког система су оне физичке величине које се могу непосредно одредити. Тако стања идеалног гаса је потпуно одређено параметрима: притиском p (Pa), запремином V (m^3), температуром T (K) и масом m (kg). У случају сложенијих система неопходно је познавати вредности и других физичких величина као што су: концентрација, електрична и магнетна својства честица, јачина магнетног поља и друге.

Термодинамички систем који се налази под константним спољашњим условима, или је изолован, спонтано прелази у стање у коме престају сви макроскопски процеси и који се не мења са временом. Такво стање се назива стање термодинамичке равнотеже. Из стања термодинамичке равнотеже систем не може изаћи спонтано. Ова тврдња назива се општи став термодинамике. Скаларна величина, која се назива температура, је таква особина свих термодинамичких система да је једнакост температуре потребан и довољан услов за топлотну равнотежу.

4.2. Температура

Температура, као физичка величина која је повезана са људским опажањима и непосредним искуством, гледано историјски појавила се веома рано. Првобитни појам температуре изведен је из физиолошких појмова “топло”, “хладно” (тело које осећамо као хладније има нижу температуру) и базиран је на перцепцији људским чулима, у првом реду чулима додир и вида. Међутим, због непоузданости људских чула и субјективности осећаја, људска рука није могла да се користи као поуздан термометар за одређивање степена загрејаности тела, односно његове температуре. Галилео Галилеј је 1597. године конструисао први термометар (термоскоп), уређај који се састојао од

дугачке стаклене цеви која је била потопљена у суд који је затопљен и који је садржао ваздух и воду. Када се суд загрева, гас се шири и гура воду у цеви. Ниво воде у цеви може директно да квантификује температуру. Неколико година касније италијански физичар Санторио је побољшао термоскоп додавањем нумеричке скале, што је довело до развоја течношћу пуњених термометара, који се и данас користе.

Прва систематизована научна схватања температуре појавила су се почетком осамнаестог века. Тада се појављују први радови Фаренхајта и Амонтоса. Фаренхајт је први направио поуздан стаклени термометар са живом, чију је скалу конструисао методом две фиксне тачке, док је Амонтос развио први гасни термометар са константном запремином. Даљи развој термометрије текао је у два правца, у развијању све прецизнијих термометара и развијању температурних скала заснованих на различитим фиксним тачкама температуре.

Егзактно заснивање појма температуре врши се помоћу топлоте. Топлота (по Хелмхолцу) је енергија која се преноси са једног тела на друго тело термичким путем (провођењем, струјањем и зрачењем). Два тела су у топлотној (термичкој) равнотежи ако се између њих не врши спонтана размена енергије (важи и за више тела). Значи, сва тела која се налазе у термичкој равнотежи имају једнаку неку величину која карактерише њихово термичко стање. Та величина се назива температура. За два тела која нису у топлотној равнотежи, по дефиницији, тело које предаје топлоту је на вишој температури.

4.2.1 Емпиријска температура

Из искуства је познато да се променом температуре мењају особине тела (физичка својства – агрегатно стање, запремина, густина, кристална структура, еластичност, тврдоћа, вискозност, магнетна својства итд.). Те промене могу бити континуалне и скоковите.

Скоковите промене особина тела настају код фазних прелаза I и II врсте (код фазних прелаза I врсте долази до промена агрегатног стања, а код фазних прелаза II врсте долази до преласка из једне кристалне структуре у другу). Код тела дефинисаног хемијског састава фазни прелази I и II врсте дешавају се на тачно одређеним, карактеристичним температурама и не мењају се док фазни прелаз траје.

Да би се температура квантитативно дефинисала (тј. омогућило њено мерење), одређеним фазним прелазима у чистим супстанцијама се по дефиницији приписује одређена температура (тзв. термометарске фиксне тачке). Такође је потребно још

дефинисати температуре између фиксних тачака, па се због тога дефинише функција $\Theta = f(t)$ која даје зависност промене одређене величине (за неку супстанцију) од температуре између две фиксне тачке (интерполација). Она мора бити једнозначна, а пожељно је да буде и проста (линеарна).

При првом квантитативном дефинисању температуре фиксне тачке и облик функције Θ се просто постулирају. Најшире прихваћена је целзијусова температурна скала. Јединица целзијусове температурне скале је степен целзијусов (ознака: °C). Ова скала има следеће фиксне тачке:

- лед који се топи (при нормалном притиску), температура 0 °C;
- вода која кључа (при нормалном притиску), температура 100 °C.

Температура између фиксних тачака одређује се на основу линеарне промене запремине живе са температуром.

$$V(t) = a + b \cdot t. \quad (4.1)$$

Из једначине (4.1) следи да је произвољна температура t између фиксних тачака:

$$t = \frac{V - V_0}{V_{100} - V_0} \cdot 100 \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (4.2)$$

Додатно се постулира да се ове релације могу применити и изван интервала од 0 °C до 100 °C (екстраполација).

На исти начин формулисана је и фаренхајтова температура. Јединица фаренхајтове температурне скале је степен фаренхајтов (ознака: °F). Ова скала има следеће фиксне тачке:

- лед који се топи (при нормалном притиску), температура 32 °F
- вода која кључа (при нормалном притиску), температура 212 °F

Поступци интерполације и екстраполације исти су као и код целзијусове скале. Веза између температуре у степенима целзијуса и степенима фаренхајта је:

$$t \text{ } ^\circ\text{C} = (1.8t + 32) \text{ } ^\circ\text{F}. \quad (4.3)$$

Овако дефинисане температуре називају се емпиријске, а одговарајуће скале емпиријске температурне скале. Принципијелни недостатак је што се једна фундаментала физичка величина везује за особине неке конкретне супстанције (жива) у одређеном агрегатном стању. Ипак, из историјских и практичних разлога, целзијусова скала је остала и данас у употреби, а све касније (универзалније и физички заснованије) дефиниције температуре изабране су тако да између ових двеју тачака буде тачно 100 јединица температуре.

4.2.2. Температура идеалног гаса

Под идеалним гасом подразумева се свака гасовита супстанција за коју важе следећи закони:

- Производ притиска и запремине одређене количине идеалног гаса је функција само температуре T :

$$PV = const. \cdot T \quad (4.4)$$

- Температура идеалног гаса који се шири у вакууму (тј. не врши рад против спољашњих сила) не мења се током експанзије.

Из једначине (4.4) дефинише се однос температура гаса:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{p_1 V_1}{p_2 V_2} \quad (4.5)$$

при чему се притисак p и запремина V непосредно мере у експерименту. Једној тачки се приписује одређена вредност температуре гаса, док се остале температуре одређују из једначине (4.5).

Ако се узме $T_1 = T_K$ (температура кључања воде) и $T_2 = T_L$ (температура леда) на нормалном притиску, тада се експериментално добија да је:

$$\frac{T_K}{T_L} = \frac{(pV)_K}{(pV)_L} = 1.3661 \quad (4.6)$$

Да би се обезбедило да јединица температуре има исту вредност као и код емпиријске скале, тј. размак (100 подеока), узима се да је:

$$T_K = T_L + 100 \quad (4.7)$$

односно:

$$\frac{T_L + 100}{T_L} = 1.3661 \quad (4.8)$$

Из једначине (4.8) следи да је $T_L = 273.15$ јединица температуре гаса. Тиме је успостављена температурна скала идеалног гаса, чија јединица по апсолутној вредности има исту вредност као емпиријски успостављен целзијусов степен, али тачка леда има температуру од 273.15 јединица температуре.

Предности дефиниције температуре гаса у односу на емпиријску температуру су:

- Њена дефиниција није везана за конкретну супстанцију већ за стање идеалног гаса (на високој температури и на ниском притиску може се наћи скоро свака супстанција).

- Температура гаса је идентична са тзв. термодинамичком температуром која се дефинише на најопштији начин. Јединица термодинамичке температуре је келвин (К)

Недостаци температуре гаса су:

- Мерења која су на овој дефиницији заснована (притисак и запремина) врше се помоћу реалних гасова (He, N₂, H₂), који се само приближно покорављају законима за идеалне гасове. За тачнија мерења треба користити емпиријски одређене корекције.
- Ова температура дефинисана је само у областима у којима могу да егзистирају идеални гасови, а екстраполација на друга подручја представља проблем принципијелне и практичне природе.

4.2.3. Ширење чврстих тела при загревању

Под ширењем чврстог тела подразумева се промена било које линеарне димензије (ширине, дужине или дебљине). Промена дужине тела l услед промене температуре за Δt је Δl . Експериментално је установљено линеарна зависност између Δl и Δt , за мале промене температуре:

$$\Delta l = \alpha l \Delta t, \quad (4.8)$$

где је α коефицијент линеарног ширења и зависи од врсте материјала. Једначина (4.8) може се написати у облику:

$$\alpha = \frac{\frac{\Delta l}{l}}{\Delta t}. \quad (4.9)$$

Из једначине (4.9) се види да α представља релативну промену дужине по јединици температурског интервала. Вредност α зависи од температуре тела и од температуре у односу на коју се рачуна промена промена. Уколико је на 0 °C почетна дужина l_0 , тада се промена дужине $\Delta l = l - l_0$ може написати у облику:

$$l = l_0(1 + \alpha t). \quad (4.10)$$

Коефицијент α слабо зависи од температуре и обично се узима да има константну вредност.

За изотропна тела промена дужине са променом температуре је иста у свим правцима. За равну плочу правоугаоног облика, димензија $a \cdot b$, при промени температуре долази до издужења по обе димензије тако да је:

$$a = a_0(1 + \alpha t), \quad (4.11)$$

$$b = b_0(1 + \alpha t), \quad (4.12)$$

тако да је промена површине $S = a \cdot b$:

$$S = a_0 b_0 (1 + \alpha t)^2 = S_0 (1 + 2\alpha t + \alpha^2 t^2). \quad (4.13)$$

Занемаривањем квадратног члана у односу на линеарни члан једначина (4.13) постаје:

$$S = S_0 (1 + \beta t), \quad (4.14)$$

где је $\beta = 2\alpha$ термички коефицијенат површинског ширења.

На аналоган начин се долази до израза за запреминско ширење изотропног тела.

За паралелопипед страница a , b , и c промена запремине је:

$$V = a_0 b_0 c_0 (1 + \alpha t)^3 = V_0 (1 + 3\alpha t + 3\alpha^2 t^2 + \alpha^3 t^3). \quad (4.15)$$

Занемаривањем чланова вишег реда, једначина (4.15) постаје:

$$V = V_0 (1 + \gamma t), \quad (4.16)$$

где је $\gamma = 3\alpha$ термички коефицијенат запреминског ширења.

Уколико се при загревању тела механички онемогући ширења у њему ће се јавити термичка напрезања. Загревањем штапа дужине l (слика 4.1) за Δt , долази његовог релативног издужења за:

$$\frac{\Delta l}{l} = \alpha \Delta t, \quad (4.17)$$

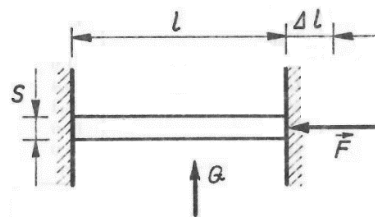
што значи да је дошло до механичког сабијања штапа дејством неког нормалног напона F/S (Хуков закон), и релативно скраћење штапа је:

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{1}{E} \frac{F}{S}, \quad (4.18)$$

Из једначина (4.17) и (4.18) добија се:

$$\frac{F}{S} = E \alpha \Delta t, \quad (4.19)$$

односно, напон F/S је проузрокован повишењем температуре за Δt укљештеног штапа.



Слика 4.1. Термичко напрезање штапа

4.2.4. Ширење течних тела при загревању

Како облик флуида није дефинисан, једино су промене запремине са температуром значајне. Промена запремине течности са температуром иста је као и код чврстих тела и дата је једначином;

$$V = V_0(1 + \gamma t), \quad (4.20)$$

где је γ термички коефицијент запреминског ширења течности.

Промена запремине са температуром изазива промену густине. Нека је на 0°C густина неке течности ρ_0 , а на температури t густина течности ρ . Густина течности је:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{V_0(1+\gamma\Delta t)} = \frac{\rho_0}{1+\gamma\Delta t}, \quad (4.21)$$

где је m маса течности. Ова једначина служи за одређивање термичког коефицијента запреминског ширења течности γ . Течност се ставља у цев као на слици 4.2, чија је температура једног краја t_0 , а другог t . Како су стубови течности у статичкој равнотежи, мора бити задовољена једначина:

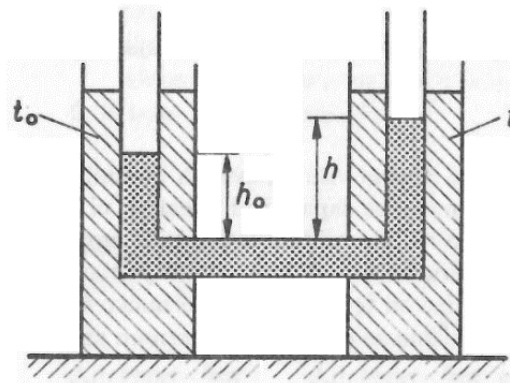
$$p_0 + \rho_0 g h_0 = p_0 + \rho g h, \quad (4.22)$$

где је p_0 атмосферски притисак. Из једначине (4.22) следи да је:

$$\frac{\rho_0}{\rho} = \frac{h}{h_0} = 1 + \gamma\Delta t, \quad (4.23)$$

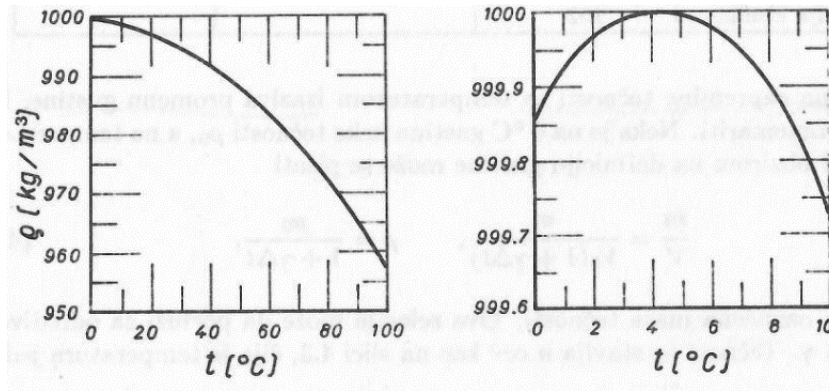
односно;

$$\gamma = \frac{1}{\Delta t} \left(\frac{h}{h_0} - 1 \right). \quad (4.24)$$



Слика 4.2. Метода мерења термичког коефицијента запреминског ширења течности

Вода као најраспостранија течност се специфично понаша. На слици 4.3 приказана је зависност густине воде од температуре. Изнад 4°C вода се шири нелинеарно са повећањем температуре. При снижењу температуре од 4°C до 0°C , вода се такође шири уместо да се скупља. Слично је уочено и код материјала сличних гуми и код неких чврстих кристала у ограниченом опсегу температура. Густина воде на 4°C је 1000 kg/m^3 , на на свим осталим температурама је мања. Због оваквог понашања вода се смрзава само на површини.



Слика 4.3. Зависност густине воде од температуре при атмосферском притиску

4.2.5. Ширење гасовитих тела при загревању

Са повећењем температуре гасови се знатно више шире од чврстих и течних тела. За разлику од слабо стишљивих течних тела са повећањем притиска, код гасовитих тела се мора одржавати константан притисак при загревању да би се одредила зависност запремине од температуре. Термичко ширење гасовитих тела одвија се приближно по линеарном закону:

$$V = V_0(1 + \gamma t), \quad p = \text{const.} \quad (4.25)$$

где је V_0 запремина гаса на $0 \text{ }^\circ\text{C}$, а γ коефицијент запреминског ширења гаса при константном притиску.

Уколико се запремина гаса одржава константном приликом загревања, тада се притисак повећава приближно по истом линеарном закону:

$$p = p_0(1 + \gamma t), \quad V = \text{const.} \quad (4.26)$$

где је p_0 притисак гаса на $0 \text{ }^\circ\text{C}$, а γ је пораст притиска по јединици температуре и назива се термички коефицијент притиска гаса. За идеалне гасове термички коефицијент запреминског ширења и термички коефицијент притиска су исти и износе:

$$\gamma = \frac{1}{273.15 \text{ }^\circ\text{C}}. \quad (4.27)$$

Из једначина (4.25) и (4.26) следи да је:

$$pV = p_0V_0(1 + \gamma t), \quad (4.28)$$

што представља Геј – Лисаков закон. Овај закон важи за идеалне гасове. Идеални гас је сваки гас чије честице (атоми или молекула) имају укупно занемарљиво малу сопствену запремину и између њих не постоје међумолекулске везе, па се идеални гас не може превести у течно или чврсто стање. Идеални гас је теоријски концепт, а реални гасови му се приближавају тек при ниским притисцима и високим температурама, јер

потенцијална енергија услед интермолекулских сила постаје мање значајна у односу на кинетичку енергију честица, а величина молекула постаје мање значајна у односу на празан простор између њих. При стандардном притиску и температури, већина реалних гасова понаша се као идеални гас. Гасови као што су ваздух, азот, кисеоник, водоник, племенити гасови, укључујући и неке теже, као што је угљен диоксид, могу се сматрати идеалним гасовима, унутар разумних одступања.

Водећи рачуна о вези која постоји између апсолутне и целзијусове температурске скала, после преласка на апсолутну температурску скалу једначина (4.28) постаје:

$$pV = p_0 V_0 \frac{273.15+t}{273.15} = p_0 V_0 \frac{T}{273.15} = p_0 V_0 \frac{T}{T_0}, \quad (4.29)$$

односно:

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0}, \quad (4.30)$$

што представља општу једначину стања идеалних гасова, односно Клапејронову једначину.

При изобарском процесу, тј. без промене притисака ($\Delta p = 0$), једначина (4.30) постаје:

$$\frac{V}{T} = \text{const.} \quad \Delta p = 0. \quad (4.31)$$

При изохорском процесу, тј. без промене запремине ($\Delta V = 0$), једначина (4.30) постаје:

$$\frac{p}{T} = \text{const.} \quad \Delta V = 0. \quad (4.32)$$

Уколико се процес одвија изотермски, тј. без промене температуре ($\Delta T = 0$), једначина (4.23) постаје:

$$pV = p_0 V_0 = \text{const.}, \quad \Delta T = 0. \quad (4.33)$$

што представља Бојл – Мариотов закон.

Константа $\frac{p_0 V_0}{T_0}$ у једначини (4.30) пропорционална је маси и зависи од хемијске врсте гаса. Увођењем специфичне запремине или запремине јединице масе V_s :

$$V_s = \frac{V}{m}, \quad (4.34)$$

Клајперонова једначина постаје:

$$pV = \left(\frac{p_0 V_s}{T_0} \right) mT = R_g mT, \quad (4.35)$$

где је:

$$R_g = \frac{p_0 V_s}{T_0} = \text{const.} \quad (4.36)$$

R_g је гасна константа за дати гас и зависи од врсте гаса. Да би се Клајперова једначина учинила инваријантном у односу на врсту гаса, применимо Аворгадов закон који важи за све гасове и гласи: У једнаким запреминама различитих идеалних гасова при истом притиску и температури налази се исти број молекула. Како су молекули различити, на пример H_2 и O_2 онда маса та два гаса истих запремина под нормалним условима је пропорционална молекулским масама гасова:

$$m_{H_2} = kM_{H_2} \text{ и } m_{O_2} = kM_{O_2}. \quad (4.37)$$

Уколико се уместо произвољне масе узме маса по једном молу гасова на нормалним условима, онда они по Аворгадовом закону имају исту запремину, тј. 2 g H_2 и 32 g O_2 под нормалним условима имају једнаку моларну запремину V_m , односно:

$$V_o = nV_m = \frac{m}{M}V_m, \quad (4.38)$$

где су: n – број молова, m – маса и M – моларна маса гаса. На основу једначине (4.38)

Клајперова једначина постаје:

$$pV = \left(\frac{p_o V_o}{T_o}\right)T = p_o \frac{m}{M} \frac{T}{T_o} V_m, \quad (4.39)$$

односно:

$$pV = \frac{m}{M}RT = nRT, \quad (4.40)$$

где је:

$$R = \frac{p_o V_m}{T_o} = \frac{101325 \text{ Pa} \cdot 0.0224 \text{ m}^3/\text{mol}}{273.15 \text{ K}} = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad (4.41)$$

моларна универзална гасна константа која не зависи од врсте гаса. Физички смисао гасне константе се може добити из једначине (4.40) за један мол гаса при константном притиску. Диференцирањем се добија:

$$pdV = RdT. \quad (4.42)$$

Како је $pdV = dA$ елементарни рад, из једначине (4.42) следи да је:

$$R = \left(\frac{dA}{dT}\right)_p, \quad (4.43)$$

бројно једнака раду који изврши један мол идеалног гаса изобарним ширењем при промени температуре за 1 K.

Укупан притисак смеше идеалних гасова који међусобно не интерагују једнака је збиру притисака њених компонената:

$$p_s = p_1 + p_2 + \dots + p_i + \dots = \sum_{i=1}^n p_i. \quad (4.44)$$

Једначина (4.44) представља Далтонов закон. Притисци $p_1, p_2, \dots, p_i, \dots$, називају се парцијални притисци гасова који сачињавају смешу. За сваку компоненту смеше

парцијални притисак p_i означава њен притисак као да се само она налази у запремини смеше V , на температури T . За сваку компоненту смеше на основу једначине (4.40) може се написати једначина:

$$p_i V = \frac{m_i}{M_i} RT, \quad (4.45)$$

где су m_i и M_i маса и моларна маса i – те компоненте. Сумирањем леве и десне стране једначине (4.45) за све компоненте добија се:

$$\sum_{i=1}^n p_i = \frac{RT}{V} \sum_{i=1}^n \frac{m_i}{M_i}, \quad (4.46)$$

односно:

$$p_s V = RT \sum_{i=1}^n \frac{m_i}{M_i}. \quad (4.47)$$

Једначина (4.39) представља једначину стања смеше идеалних гасова.

4.3. Унутрашња енергија система

Сваки термодинамички систем састоји се из огромног броја честица. Енергија ових честица која потиче од њиховог непрекидног кретања и деловања између себе или са спољашњим пољима сила назива се укупна енергија система. Она се дели на спољашњу и унутрашњу. Спољашња енергија система обухвата енергију кретања система као целине и потенцијалну енергију система у пољу спољашњих сила. Остали део енергије назива се унутрашња енергија. У термодинамици се разматра само унутрашња енергија система.

Под унутрашњом енергијом система U подразумева се укупна енергија свих делића система под условом да он мирује у односу на инерцијални систем у коме га посматрамо:

$$U = U_k + U_p = \sum_{j=1}^n U_{kj} + U_p, \quad (4.48)$$

где су: U_k сума кинетичких енергија молекула и енергије његових унутрашњих кретања, а U_p потенцијална енергија молекуларног узајамног деловања.

Унутрашња енергија система је непрекидна, једнозначна и коначна функција стања, тј. параметара који карактеришу стање. Вредност унутрашње енергије карактерише стање без обзира на претходну историју система. Тако је промена унутрашње енергије, када систем прелази из једног стања у друго, увек једнака разлици између унутрашњих енергија ових стања, без обзира на начин преласка од првог до

другог стања, односно не зависи од процеса којим систем прелази из првог у друго стање.

4.4. Рад и топлота

При контакту два термодинамичка система услед њиховог узајамног деловања, они могу размењивати енергију у различитим облицима, Та размена се карактерише увођењем појмова рада A и топлоте Q . Рад као физички термин има двоструки смисао. Он може означавати како процес вршења рада тако и квантитативну меру тог процеса, тј. извршен рад у току процеса. Вршење рада дешава се за време деловања једног тела на друго неком силом, при чему долази до промене стања кретања оба тела. У току тог процеса енергија се предаје од једног тела другом. Са друге стране, рад је и квантитативна мера предате механичке енергије. Дакле, рад није облик енергије већ квантитативна мера предате енергије.

Аналогно механичком раду постоји и топлота, као форма предавања енергије од једног система другом. Механички рад је праћен променом спољашњих параметара система, док је топлота праћена само променом унутрашњих параметара или температуре. Разликују се три врсте предавања топлотне енергије: провођењем (врши се у телима без њиховог кретања, носиоци су молекули), конвекцијом (врши се струјањем флуида, носиоци су цело тело) и зрачењем (врши се посредством електромагнетног зрачења). Мера предате топлоте назива се количина топлоте.

При преласку система из стања A у стање B систем ће вршити рад. Термодинамички системи код којих се рад извршен над системом своди само на механички рад, а истовремено се сматра да је $dA = -pdV$ (тј. да се механички рад само при промени запремине) зову се термомеханички системи. Елементарни рад при промени запремине термомеханичког система за dV је:

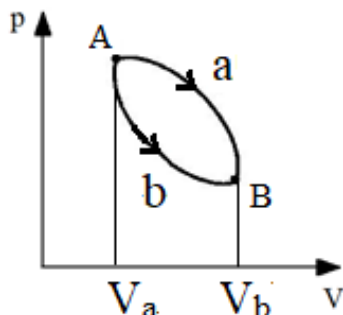
$$dA = pdV, \quad (4.49)$$

док је рад извршен при преласку система из стања A у стање B :

$$A_{A \rightarrow B} = \int_{V_A}^{V_B} pdV. \quad (4.50)$$

Геометријски, рад извршен при промени стања од A до B бројно се изражава површином $AaBV_bV_aA$ (слика 4.4). Уколико би услови ширења били другачији, променио би се облик криве $A-a-B$, на пример, у облику $A-b-B$ (слика 4.4). Тада би рад извршен при прелазу система по $A-b-B$ био изражен површином $AbBV_bV_aA$.

Рад који изврши систем при прелазу из једног стања у друго, зависи од пута (начина) прелаза, односно једначина (4.50) се не може интегралити ако се зна почетно и крајње стање, зато што је притисак p функција не само запремине V већ и температуре T .



Слика 4.4. Рад извршен при прелазу из једног стања у друго

4.5. Први закон термодинамике

Унутрашња енергија система може да се мења вршењем рада (од стране система или над системом) и разменом количине топлоте између система и околине (довођењем из околине система или одвођењем топлоте од система околини). Нека се стање система мења од почетног стања 1 до крајњег 2 на различите начине, и нека је при томе систем апсорбовао количину топлоте Q и извршио рад A . Иако Q и A зависе од путање прелаза из почетног стања 1 у крајње стање 2, разлика $Q - A$ не зависи од путање већ само од тим равнотежних стања 1 и 2. Разлика доведене топлоте и извршеног рада једнака је промени унутрашње енергије:

$$U_2 - U_1 = Q - A. \quad (4.51)$$

Једначина (4.51) представља први закон термодинамике, на коме се заснива термодинамика. Q се сматра позитивним када се топлота доводи систему, рад A је позитиван када систем врши рад. Први закон термодинамике може се применити на сваки процес у природи који се одвија између равнотежних стања.

4.6. Унутрашња енергија и топлотни капацитет идеалног гаса

Експериментално је показано да унутрашња енергија идеалног гаса зависи само од температуре:

$$U = VT, \quad (4.52)$$

где је B коефицијенат пропорционалности који је константан у широком опсегу температура.

Топлотни капацитет тела се дефинише као количина топлоте потребна да загреје тело за један келвин. Ако се са dQ' обележи количина топлоте потребна да загреје тело за dT , топлотни капацитет тела је:

$$C_{\text{тела}} = \frac{dQ'}{dT}. \quad (4.53)$$

Јединица за топлотни капацитет је J/K. Топлотни капацитет мола супстанце је моларни топлотни капацитет (C), а његова јединица је J/mol·K. Топлотни капацитет јединице масе супстанце назива се специфични топлотни капацитет (c), а његова јединица је J/kg·K. Између моларног топлотног капацитета и специфичног топлотног капацитета постоји веза:

$$c = \frac{C}{M}, \quad (4.54)$$

где је M моларна маса.

Вредност топлотног капацитета зависи од услова при којима се тело загрева. Од највеће важности је топлотни капацитет при загревању при константној запремини (C_V) или при константном притиску (C_p).

Када се систем загрева при константној запремини, систем не врши рад, и целокупна доведена количина топлоте се користи за повећење унутрашње енергије:

$$dQ' = dU. \quad (4.55)$$

Топлотни капацитет било ког тела при константној запремини је:

$$C_{\text{тела},V} = \frac{dQ'}{dT} = \left(\frac{dU}{dt} \right)_V. \quad (4.56)$$

У случају идеалног гаса, U зависи само од T , и једначина (4.56) постаје:

$$C_{00V} = \frac{dU_m}{dT}, \quad (4.57)$$

где је dU_m промена унутрашње енергије једног мола идеалног гаса. Из једначина (4.52) и (4.57) следи да је $C_V = B_m$, тако да за унутрашњу енергију једног мола идеалног гаса важи:

$$U_m = C_V T, \quad (4.58)$$

где је C_V моларни специфични топлотни капацитет гаса при константној запремини. Унутрашња енергија идеалног гаса масе m биће једнака броју молова помноженом са унутрашњом енергијом једног мола:

$$U = \frac{m}{M} C_V T. \quad (4.59)$$

Ако се загревање гаса врши при константном притиску он ће се ширити и при томе вршиће рад. Зато је потребно веће количина топлоте да се повиси температура гаса за један степен, него у случају када се загревање врши при константној запремини. Део топлотне енергије троши се на рад који врши гас.

Први закон термодинамике за један мол гаса, код кога је доведена количина топлоте при константном притиску dQ_p , је:

$$dQ_p = dU_m + pdV_m. \quad (4.60)$$

Ако једначину (4.60) поделимо са dT , добија се једначина за моларни специфични топлотни капацитет при сталном притиску:

$$C_p = \frac{dU_m}{dT} + p \left(\frac{dV_m}{dT} \right)_p = C_V + p \left(\frac{dV_m}{dT} \right)_p. \quad (4.61)$$

Члан $\frac{dV_m}{dT}$ представља повећање запремине једног мола идеалног гаса при повећању температуре за један степен, добијено при константном притиску. Из опште једначине стања идеалног гаса (4.40) за један мол ($n = 1$) добија се:

$$V_m = \frac{RT}{p}. \quad (4.62)$$

Диференцирањем једначине (4.62) по T , под условом да је $p = \text{const.}$ добија се да је:

$$\left(\frac{dV_m}{dT} \right)_p = \frac{R}{p}. \quad (4.63)$$

Из једначина (4.61) и (4.63) добија се:

$$C_p = C_V + R. \quad (4.64)$$

Ова једначина се назива Мајеровом једначином. Физички смисао ове једначине је да је рад који изврши мол идеалног гаса на околину при његовом загревању за 1 К при константном притиску једнак универзалној гасној константи. Однос специфичних топлотних капацитета при константном притиску и константној запремини:

$$\chi = \frac{C_p}{C_V}, \quad (4.65)$$

је величина која карактерише сваки гас. Она зависи од броја степени слободе j :

$$\chi = \frac{j+2}{j}. \quad (4.66)$$

4.7. Адијабатска промена стања

Процес који се одиграва без размене топлоте са околином ($\Delta Q = 0$) назива се адијабатски. Из првог закона термодинамике:

$$dQ = \frac{m}{M} C_V dT + p dV, \quad (4.67)$$

за адијабатски процес се добија:

$$\frac{m}{M} C_V dT + p dV = 0. \quad (4.68)$$

Ако из једначине стања идеалног гаса p изразимо преко T и V :

$$pV = \frac{m}{M} RT, \quad (4.69)$$

и унесемо у једначину (4.68) добијамо:

$$C_V dT + RT \frac{dV}{V} = 0. \quad (4.70)$$

односно:

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} = 0. \quad (4.71)$$

Једначина (4.71) може се написати у облику:

$$d \left(\ln T + \frac{R}{C_V} \ln V \right) = 0. \quad (4.72)$$

Из једначине (4.72) следи да је:

$$\ln T + \frac{R}{C_V} \ln V = \text{const.} \quad (4.73)$$

Како је из једначина (4.64) и (4.65) следи да је:

$$\frac{R}{C_V} = \chi - 1, \quad (4.74)$$

једначина (4.73) постаје:

$$TV^{\chi-1} = \text{const.} \quad (4.75)$$

Ово је један облик једначине за адијабатски процес код идеалних гасова изражен преко T и V . Елиминацијом T из једначине (4.75) помоћу једначине стања идеалног гаса добија се:

$$pV^\chi = \text{const.} \quad (4.76)$$

односно, елиминацијом V из једначине (4.76) помоћу једначине стања идеалног гаса добија се:

$$Tp^{\frac{1-\chi}{\chi}} = \text{const.} \quad (4.77)$$

4.8. Политропска промена стања

Процес у коме је специфични топлотни капацитет гаса константан је политропски процес. Тако при изобарном и изохорном процесима специфичне топлоте су C_p и C_V , при изотермичком процесу ($dT = 0$) специфична топлота је бесконачна ($C_T = \pm\infty$), а при

адијабатском процесу ($dQ = 0$), специфична топлота је нула ($C = 0$). Услов за политропски процес је:

$$dC = 0. \quad (4.78)$$

Први принцип термодинамике за један мол гаса може се написати у облику:

$$CdT = C_V dT + pdV. \quad (4.79)$$

Једначина садржи све три промењиве стања p , T и V . Једна од промењивих може се елиминисати из једначине стања за један мол ($pV = RT$). Елиминацијом T добија се једначина политропе у функцији промењивих p и V . Диференцирањем једначине стања добија се:

$$pdV + Vdp = RdT. \quad (4.80)$$

Из једначине (4.79) следи да је:

$$dT = \frac{p}{C - C_V} dV, \quad (4.81)$$

и заменом у једначину (4.80) добија се:

$$pdV + Vdp = R \frac{p}{C - C_V} dV. \quad (4.82)$$

односно:

$$(C - C_V - R)pdV + (C - C_V)Vdp = 0. \quad (4.83)$$

Из једначине (4.64) и (4.83) се добија:

$$(C - C_p) \frac{dV}{V} + (C - C_V) \frac{dp}{p} = 0, \quad (4.84)$$

чијом се интеграцијом добија:

$$(C - C_p) \ln V + (C - C_V) \ln p = \text{const}. \quad (4.85)$$

односно:

$$pV^n = \text{const.}, \quad (4.86)$$

где је:

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_V}. \quad (4.87)$$

Једначина (4.87) представља једначину политропе и може се написати и у облику:

$$TV^{n-1} = \text{const.}, \quad (4.88)$$

$$Tp^{\frac{1-n}{n}} = \text{const.}, \quad (4.89)$$

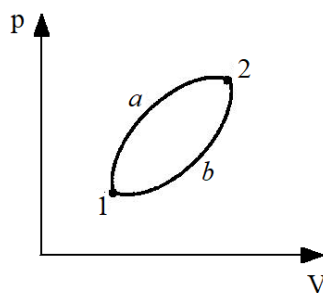
Варирањем вредности n односно C у једначини (4.87) могу се добити сви политропски процеси. За $n = 0$, односно $C = C_p$, из једначине (4.86) следи да је $p = \text{const.}$ што одговара изобарном процесу. За $n = 1$, односно $C \rightarrow \infty$, из једначине (4.86) следи да је $pV = \text{const.}$, што представља изотермски процес. За $n = \chi = \frac{C_p}{C_V}$, односно $C = 0$, из

једначине (4.86) следи да је $pV^\chi = \text{const.}$, што представља адијабатски процес. За $n \rightarrow \infty$, односно $C = C_V$, из једначине (4.86) за два стања гаса имамо $p_1 V_1^n = p_2 V_2^n$, односно $p_1^{1/n} V_1 = p_2^{1/n} V_2$ и за $n \rightarrow \infty$ следи да је $V_1 = V_2$, што представља изохорни процес.

4.9. Други закон термодинамике

Кружни реверзибилни циклус или процес назива се непрекидан низ узастопних равнотежних стања термодинамичког система који из почетног стања после узастопних промена, опет доведен у почетно стање. Основна карактеристика реверзибилног процеса је бесконачно лагано мењање термодинамичких параметара који одређују равнотежно стање система, односно брзина процеса тежи нули. Реверзибилни процеси се називају и квазистационарни. Њихова реверзибилност заснива се на томе да било које међустање процеса одговара стање термодинамичке равнотеже, и услед тога не зависи од смера процеса. Сви реални процеси одвијају се коначном брзином и праћени су трењем, дифузијом итд. тако да нису равнотежни и реверзибилни. Под одређеним условима реални процеси се могу приближавати реверзибилним процесима. Многи термодинамички процеси могу бити реверзибилни и иреверзибилни у зависности од услова у којима се одвијају. Класична термодинамика проучава само равнотежна стања и реверзибилне процесе.

Да би се формулисао други закон термодинамике, потребно је разматрати рад топлотне машине, односно система који непрестано врши промену стања (термодинамички циклус), при чему радна супстанца (на пример гас) најпре врши експанзију до запремине V_2 , а потом се поново сабија до почетне запремине V_1 (1-a-2-b-1), као на слици 4.5. Да би извршен рад у току циклуса био позитиван, притисак (а стога и температура) у току експанзије мора да буде виши него при компресији. Зато је радној супстанци приликом експанзије потребно доводити топлоту, а узимати јој топлоту приликом компресије.



Слика 4.5. Циклус топлотне машине

После завршеног циклуса радна супстанца се враћа у почетно стање и зато је промена унутрашње енергије у току циклуса једнака нули. Количина топлоте доведена у току циклуса је $Q_1 - Q_2$, где је Q_1 количина топлоте коју је систем (радна супстанца) примио у току експанзије, а Q_2 је количина топлоте која је систему одузета при компресији. Извршен рад у току циклуса (једнак површини између кривих a и b) је:

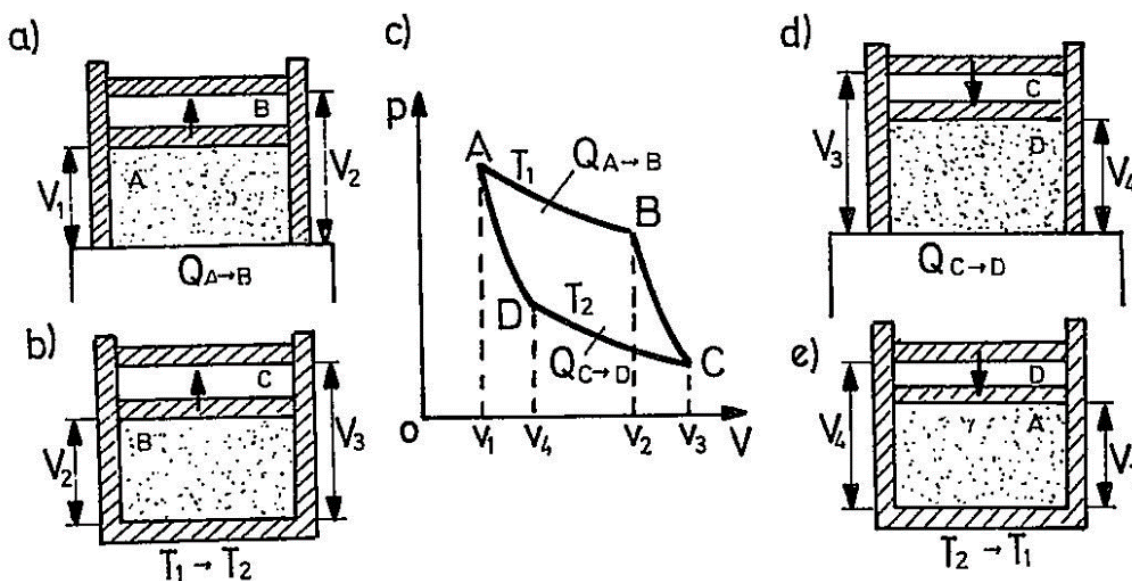
$$A = Q_1 - Q_2. \quad (4.90)$$

Из једначине (4.90) следи да сва количина топлоте Q_1 примљена од спољашњег извора није потрошена на вршење рада. Код топлотних машина које раде по неком термодинамичком циклусу део енергије Q_2 мора се вратити околинџ. Машина потпуније користи топлотну енергију ако се већи део доведене количине топлоте Q_1 претвара у користан рад. Топлотне машине карактерише коефицијенат корисног дејства η који представља однос рада извршеног у току циклуса A и примљене количине топлоте Q_1 :

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (4.91)$$

Ако се циклус приказан на слици 4.5 врши у супротном смеру (1- b-2-a-1) добиће се циклус расхладне машине. Оваква машина одводи количину топлоте Q_2 из резервоара на нижој температури, доводи количину топлоте Q_1 резервоару на вишој температури. Ефикасност расхладне машине карактерише фактор хлађења β који се дефинише као однос количине топлоте Q_2 одведене са тела које се хлади и рада који машина изврши:

$$\beta = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}. \quad (4.92)$$



Слика 4.6. Карноов циклус

За разматрање претварања топлоте у рад, Карно се послужио реверзибилним кружним процесом који се састоји из две изотерме и две адијабате, а за радно тело узео је један мол идеалног гаса. Машина у којој се одвија овакав кружни процес назива се идеална, односно реверзибилна топлотна машина. Да би се остварио овај циклус неопходно је имати цилиндар са клипом који се помера без трења и у коме се налази радно тело смештено између два велика термостата са температурама T_1 и T_2 , и нека је $T_1 > T_2$ (слика 4.6).

Нека је радно тело доведено у контакт са топлотним резервоаром температуре T_1 . Како је топлотни капацитет резервоара много већи од топлотног капацитета једног мола гаса, може се сматрати да је систем успоставио температуру T_1 и да се налази стању А које се карактерише параметрима стања p_1, V_1, T_1 .

а) *Изотермски процес ширења.* У стању А систему је омогућено да се изотермски шири при константној температури T_1 . Систем ће при експанзији да пређе у ново стање В чији су параметри стања p_2, V_2, T_1 . Како је при изотермском процесу $dU = 0$, према првом принципу термодинамике количина топлоте узета из термостата на температури T_1 трошиће се на спољашњи рад система:

$$Q_{A \rightarrow B} = A_{A \rightarrow B} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = RT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (4.93)$$

б) *Адијабатски процес ширења.* Уклањањем цилиндра са радним телом са термостата на температури T_1 и изоловањем његовог дна гас се адијабатски шири од запремине V_2 до запремине V_3 и док његова температура не падне на вредност T_2 . Радно тело ће доћи у ново стање С чији ће параметри бити p_3, V_3, T_2 . Према карактеристикама адијабатског процеса ($dQ = 0$), а на основу првог закона термодинамике следи:

$$A_{B \rightarrow C} = \int_{V_2}^{V_3} p dV = p_2 V_2^\chi \int_{V_2}^{V_3} \frac{dV}{V^\chi} = \frac{p_2 V_2}{\chi - 1} \left[1 - \left(\frac{V_2}{V_3} \right)^{\chi - 1} \right] = \frac{RT_1}{\chi - 1} \left[1 - \left(\frac{V_2}{V_3} \right)^{\chi - 1} \right], \quad (4.94)$$

$$A_{B \rightarrow C} = -U_{B \rightarrow C} = -C_V \int_{T_1}^{T_2} dT = C_V (T_1 - T_2). \quad (4.95)$$

ц) *изотермски процес компресије.* Сабијањем тела изотермички дејством спољашњих сила до запремине V_4 потребно је одвести од система количину топлоте $Q_{C \rightarrow D} = A_{C \rightarrow D}$. У овом процесу рад које су извршиле спољашње силе по изотермском процесу на температури T_2 биће:

$$A_{C \rightarrow D} = -RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}. \quad (4.96)$$

д) *адијабатски процес компресије.* Адијабатским сабијањем гас се враћа у почетно стање А, чији су параметри p_1, V_1, T_1 . Експериментално се то дешава скидањем цилиндра са термостата на температури T_2 , изоловањем његовог дна и адијабатском компресијом

гаса, доводећи га у стање А. Адијабатско сабијање гаса захтева утрошак рада спољашњих сила, које ће бити еквивалентан порасту унутрашње енергије система по првом принципу термодинамике:

$$A_{D \rightarrow A} = - \int_{V_4}^{V_1} p dV = \frac{RT_2}{\chi-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_4} \right)^{\chi-1} \right], \quad (4.97)$$

$$A_{D \rightarrow A} = U_{D \rightarrow A} = C_V \int_{T_2}^{T_1} dT = C_V (T_1 - T_2). \quad (4.98)$$

Рад који је вршио систем при ширењу једнак је збиру радова при изотермском и адијабатском ширењу:

$$A_1 = A_{A \rightarrow B} + A_{B \rightarrow C} = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{RT_1}{\chi-1} \left[1 - \left(\frac{V_2}{V_3} \right)^{\chi-1} \right], \quad (4.99)$$

или:

$$A_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + C_V (T_1 - T_2). \quad (4.100)$$

Рад спољашњих сила на сабијању систему једнака је збиру радова при изотермској и адијабатској компресији:

$$A_2 = A_{C \rightarrow D} + A_{D \rightarrow A} = RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} + \frac{RT_2}{\chi-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_4} \right)^{\chi-1} \right], \quad (4.101)$$

или:

$$A_2 = RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} + C_V (T_1 - T_2). \quad (4.102)$$

Користан рад при овом кружном процесу једнак је разлици радова при експанзији и компресији:

$$A = A_1 - A_2 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + C_V (T_1 - T_2) - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} - C_V (T_1 - T_2). \quad (4.103)$$

Како је рад при адијабатском ширењу гаса једнак утрошеном раду на његовом адијабатском сабијању, користан рад при Карновоом циклусу је:

$$A = A_1 - A_2 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}. \quad (4.104)$$

Коефицијент корисног дејства при Карновоом циклусу је:

$$\eta = \frac{A}{A_{A \rightarrow B}} = \frac{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}. \quad (4.105)$$

Како запремине V_2 и V_3 , односно запремине V_4 и V_1 леже на одговарајућим адијабатама, за њих важе следећи односи:

$$T_1 V_2^{\chi-1} = T_2 V_3^{\chi-1}, \quad (4.106)$$

$$T_1 V_1^{\chi-1} = T_2 V_4^{\chi-1}, \quad (4.107)$$

дељењем ових једначина добија се да је:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}. \quad (4.108)$$

Заменом једначине (4.108) у једначину (4.105) добија се:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (4.109)$$

Дакле, коефицијенат корисног дејства η Карноовог циклуса је:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (4.110)$$

где су T_1 и T_2 температуре грејача и хладњака и оне су константне, а Q_1 количина топлоте која је дата радном телу на температури T_1 и Q_2 количина топлоте која је систем предао хладњаку на температури T_2 . Коефицијенат η не зависи од природе гаса, већ само од апсолутних температура грејача и хладњака. Коефицијенат η тежи јединици кад T_2 тежи нули (апсолутној нули) и тежи нули када T_2 тежи T_1 .

На основу реверзибилних директних и обрнутих процеса произилазе одређене тврдње које називају Карноове теореме:

1. Не постоји топлотна машина која има већи коефицијенат корисног дејства од реверзибилне Карноове машине, а ради користећи исти грејач и хладњак.
2. Коефицијенат корисног дејства свих реверзибилних машина које раде по Карноовом циклусу са истим грејачем и хладњаком, једнаки су међусобно и не зависе од природе радног тела нити од конструкције машине,
3. Коефицијенат корисног дејства иреверзибилне машине увек је мањи од коефицијента корисног дејства реверзибилне машине, при коришћењу истог грејача и хладњака.
4. Коефицијенат корисног дејства реверзибилне машина које ради по Карноовом циклусу је мањи од јединице.

Докази ових теорема се заснивају на Томпсоновој формулацију другог принципа термодинамике: Немогуће је остварити кружни процес чији би се једини ефекат састојао у апсорбовању топлоте из неког система константне температуре и њеног потпуног трансформисања у рад, а да се при томе не дешавају никакве промене у околини.