# 4.1. TERMODINAMIKA

→ ravnotežna stanja → nema (termo) dinamike (tj vremenske promjene)

– termodinamički sustav = uglavnom idealni plin

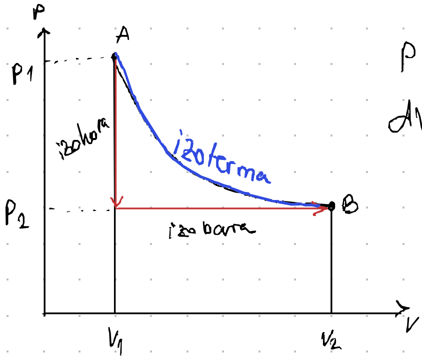
## Termodinamički procesi

reverzibilni (povratni) – moguće da se proces odvija u suprotnom smjeru preko istih ravnotežnih stanja

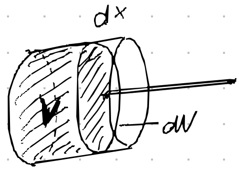
ireverzibilni (nepovratni) – sistem se ne može vratiti u isto početno stanje
↳ iz konačnog stanja više se ne može „rekonstruirati" početno stanje

↓ stvarni procesi

## Idealni reverzibilni proces: mehanički rad




$pV = NRT = NkT$




$dW = F \cdot dx$

$F = p \cdot S$

$dW = p \cdot S \cdot dx \longrightarrow dW = p\,dV \,/\!\int$

$$\boxed{W = \int_{V_1}^{V_2} p\,dV}$$

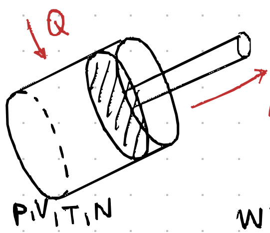
rad W ovisi o putu, ne samo o stanju

$dW \longrightarrow đW$ (nepravi diferencijal)
↳ označavamo da W NIJE funkcija stanja

Perpetuum mobile prve vrste
nemoguće napraviti stroj koji proizvodi više meh. rada nego što je primio toplinske energije

## PRVI ZAKON TERMODINAMIKE $\Delta U = Q - W$

- Ukupna promjena unutarnje energije sustava jednaka je toplini dodanoj u sustav (–) radu što ga sustav izvrši nad okolinom




$W = p\Delta V$

→ Unutarnja en. = funkcija stanja

$\longrightarrow dU = đQ - đW$

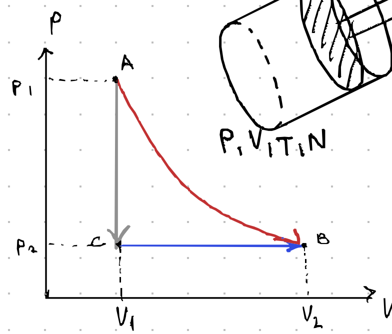
(razlika dva neprava diferencijala je pravi diferencijal)

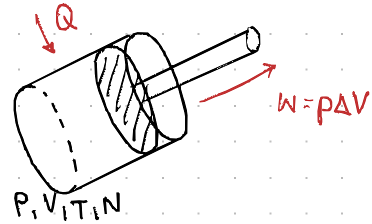
$W > 0$ (vrši sustav)

$Q > 0$ (prima sustav)

# RAD PRI PROMJENI STANJA IDEALNOG PLINA

- izohorna $\longrightarrow$ $V = konst$
  $đW = 0 \Rightarrow dU = đQ$
- izobarna $\longrightarrow$ $p = konst.$
  $W = p(V_2 - V_1)$
- izotermne $\longrightarrow$ $T = konst.$
  $p = \frac{nRT}{V} \Rightarrow W = nRT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$
  $W = nRT \cdot \ln \frac{p_1}{p_2}$




## Molarni toplinski kapacitet i Mayerova realcija

(Specifični) toplinski kapacitet nije jednoznačno definiran

$c = \frac{1}{m} \cdot \frac{đQ}{dT}$ jer $đQ$ ovisi o procesu

$\rightarrow$ za izohorno zagrijavanje potrebno je manje topline za porast temp. od 1K nego za izob.

$C_V = \frac{1}{n}\left(\frac{đQ}{dT}\right)_{V=konst}$ (izohorno)

$C_p = \frac{1}{n}\left(\frac{đQ}{dT}\right)_{p=konst}$ (izobarno)

$đQ = dU + pdV$

$V = konst \rightarrow đQ = dU$

$C_V = \frac{1}{n} \cdot \frac{dU}{dT}$

$p = konst.$ $\quad đQ = dU + pdV$

$\Rightarrow đQ = C_p \cdot n \cdot dT = dU + pdV$

pri $p = konst$

$d(pV) = \cancel{Vdp} + pdV$

$d(pV) = nRdT$

$\rightarrow n C_p dT = \underbrace{n C_V dT}_{dU} + nRdT \;/ : ndT$

$C_p = C_V + R$

**Mayerova relacija: $C_p - C_V = R$**

## Adijabatska promjena stanja i Poissonove jednadžbe

- nema izmjene topline s okolinom $\quad đQ = 0 \Rightarrow dU = -đW$

- pri adijabatskoj promjeni $\Rightarrow$ $\Delta T$ je posljedica rada koji plin izvrši
  - adijabatska ekspanzija, hlađenje

ako je plin dobro izoliran ili ako je promjena stanja brza

$\Rightarrow \Delta T$ je posljedica rada koji je izvršen na plinu
  - adijabatska kompresija, grijanje

# Poissonove jednadžbe

$\kappa = \frac{C_p}{C_v}$ → adijabatska konstanta, uvrstimo Mayera

$\kappa C_v = C_p \Rightarrow \kappa C_v - C_v = R \rightarrow C_v = \frac{R}{\kappa - 1}$, $C_p = \frac{\kappa R}{\kappa - 1}$ $\quad dU = n C_v dT$

$$dU = \frac{nR\,dT}{\kappa - 1} = dQ - p\,dV \Rightarrow dU = \frac{nR\,dT}{\kappa - 1} = -\frac{nRT}{V}\,dV \rightarrow \frac{dT}{T} = -(\kappa-1)\frac{dV}{V} \Big/ \int$$

**T–V :** $\ln \frac{T_2}{T_1} = (1-\kappa) \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1-\kappa}$

$$T_2 \cdot V_2^{\kappa-1} = T_1 \cdot V_1^{\kappa-1} \Rightarrow \boxed{T \cdot V^{\kappa-1} = konst.}$$

**p–V :** $pV = nRT \Rightarrow$ uvrštavanjem u izraz za T–V dobiven izraz

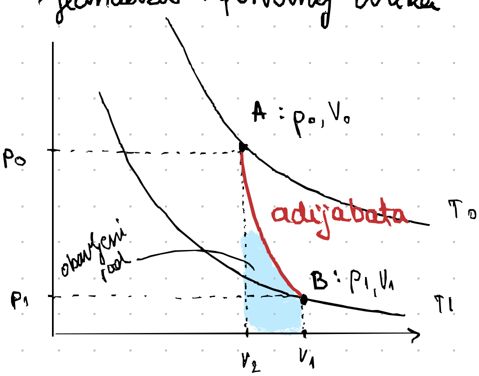
$$\frac{pV}{nR} \cdot V^{\kappa-1} = konst. \Rightarrow \boxed{p \cdot V^{\kappa} = konst!}$$

**T–p :** iz netom dobivene veze p–V izrazimo V i uvrstimo u izraz za T–V

$$V = (konst')^{\frac{1}{\kappa}} \cdot p^{-\frac{1}{\kappa}} = \quad T\left(p^{-\frac{1}{\kappa}}\right)^{\kappa-1} = konst \cdot (konst'')^{\frac{1}{\kappa}(\kappa-1)} \Big/^{\kappa}$$

$$\Rightarrow \boxed{T^{\kappa} \cdot p^{1-\kappa} = konst.''}$$

→ jednadžbe hiperbolnog oblika




→ vidimo da su jednadžbe hiperbolnog oblika

rad pri adijabatskoj promjeni stanja

$$dU = -p\,dV = -dW$$

*općenito rad plina: $W = \int_1^2 p\,dV$

no za adijabatsku promjenu je $dU = -p\,dV$

a $dU = n C_v dT$

$$\Rightarrow W = -\int_1^2 n C_v dT = \int_1^2 \frac{nR\,dT}{1-\kappa} = \frac{nR}{1-\kappa}(T_2 - T_1) \Rightarrow \boxed{W = \int_1^2 p\,dV = \frac{nR}{\kappa - 1}(T_1 - T_2)}$$

Zadatak (2016 / A)

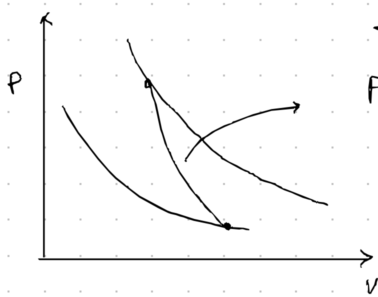
$n = 2 mol$ $\kappa = 1.4$

$N = 2$ adijabatski $1 atm = 1{,}013 \times 10^5 Pa$

$\Downarrow$

$P = 1.2 atm$

$V_1 = 30 L$ $V_2 = \frac{1}{3} V_1 = 10 L$ $\Delta U = ?$ $T\downarrow$ ili $T\uparrow$ ?



$T \cdot V^{\kappa-1} = konst$

$P \cdot V^{\kappa-1} = konst$

$T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR}$

$T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR}$ ne znamo $p_2$ ali moramo ga dobiti jer NIJE izobarno

$p_1 V_1^{\kappa} = p_2 V_2^{\kappa}$

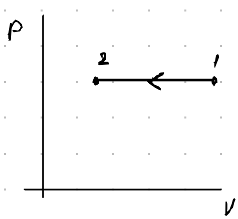
$p_1 \cancel{V_1^{\kappa}} = p_2 \cdot \left(\frac{1}{3}\right)^{\kappa} \cdot \cancel{V_1^{\kappa}} \rightarrow p_2 = \frac{p_1 \cdot 3^{\kappa} \cdot \frac{1}{3} V_1}{nR}$

$\Delta U = dQ^{=0} - dW$

$\Delta U = -dW = \frac{-nR}{1-\kappa}(T_2 - T_1) = \frac{-\cancel{nR}}{1-\kappa}\left(\frac{p_1 V_1 \cdot 3^{\kappa-1}}{\cancel{nR}} - \frac{p_1 V_1}{\cancel{nR}}\right)$

$$\boxed{\Delta U = \frac{p_1 V_1}{\kappa - 1}\left(3^{\kappa-1} - 1\right)}$$

Konceptualno 2016/17:



izobarno

$\Delta U = Q - \Delta W$

$Q \neq 0 \rightarrow$ nije adijabatski

$dU \sim kT$

$U \sim T$

$T\downarrow$ jer se smanjuje $V$

$U < 0$

$Q = \underbrace{\Delta U}_{<0} + \underbrace{\Delta W}_{<0}$ smanjuje se volumen

$\Rightarrow Q < 0$

# Molarni toplinski kapaciteti plinova: molekularno kinetički opis

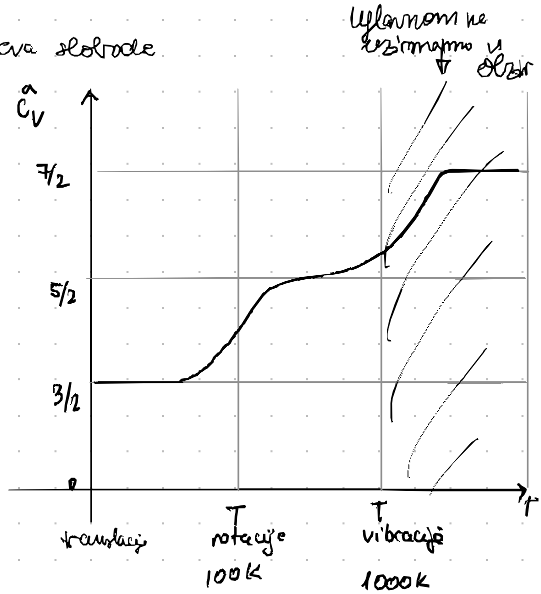
$$U = \frac{i}{2} NkT = \frac{i}{2} nRT$$

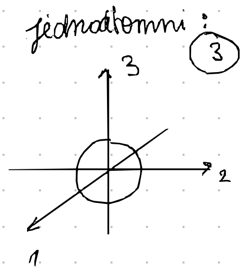
$i$ – broj stupnjeva slobode

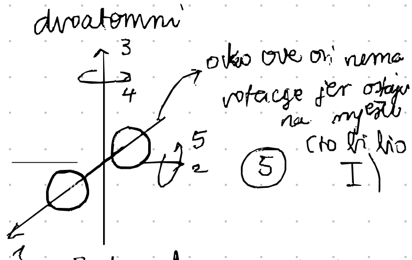
$$C_V = \frac{R}{\kappa - 1} = \frac{1}{n}\frac{dU}{dT}$$

$$C_p - C_V = R$$

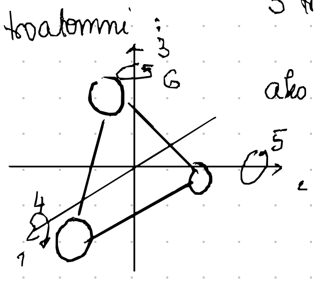
| broj stupnjeva slobode | $C_V$ | $C_p$ | $\kappa$ |
|---|---|---|---|
| jednoatomni, 3 | $\frac{3}{2}R$ | $\frac{5}{2}R$ | 1,667 |
| dvoatomni, 5 | $\frac{5}{2}R$ | $\frac{7}{2}R$ | 1,4 |
| troatomni, 6 | $3R$ | $4R$ | 1,33 |



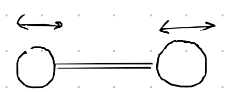




3 translacije + 2 rotacije




ako se uzmemo u obzir vibracijska stanja: 6



u realnim slučajevima dolazi i do vibracije jer sudaranjem se veza sabija/rasteže pa njena duljina nije fiksna

(pobuđena vibracijska stanja bi bila još +2)

# Molarni toplinski kapaciteti krutih tijela: molekularno kinetički opis

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

atomski molarni kapaciteti su približno jednaki za sve krute tvari, pri temp bliskoj sobnoj vrijede

Dulong-Petitovo pravilo

$C_V \approx C_p \Rightarrow$ nema $\Delta V$, u tekućini su male, u krutim tijelima $\approx 0$

$$C_p \approx C_V = \frac{1}{n}\cdot\frac{dU}{dT} = \frac{1}{n}\frac{d\left(\frac{i}{2}NkT\right)}{dT} = \frac{i}{2}R \xrightarrow[\text{(kruto tijelo)}]{i=6} \boxed{3R = C_p \approx C_V}$$

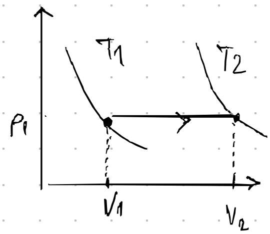
Zadatak 2014/2015 )

$m = 10g$ $\quad \xrightarrow[p=konst]{+Q} \quad V_2 = 10L$ $\quad Q = ?$

$p_1 = 3 \times 10^5 \, Nm^{-2}$

$t_1 = 12°C \Rightarrow 285K$

---



$\Delta Q = p\Delta V + \Delta U \; = ?$

$T_2 > T_1 \quad \downarrow \quad > 0 \quad (jer \; U \sim T)$

$V_2 > V_1$

$> 0$

možemo:

$\Delta U$ preko $C_V = \frac{1}{n}\frac{dU}{dT}$

$dQ$ preko $C_p = \frac{1}{n}\frac{dQ}{dT}$

$\Rightarrow \Delta Q = p\overset{>0}{\Delta V} + \overset{>0}{\Delta U}$

$\Delta Q = n C_p \int dT$

$n = \frac{m}{M} = \frac{10g}{32 g/mol} = \underline{0{,}3125 mol}$

$T_2 ? \rightarrow$

$p_1 V_1 = nRT_1$

$p_2 V_2 = nRT_2 \rightarrow$

konst $= p$

$T_2 = \frac{p V_2}{nR}$

$T_2 = \frac{3 \times 10^5 N/m^2 \cdot 10^{-2} m^3}{0{,}3125 \cdot 8{,}314} = \underline{\underline{1154{,}7K}}$

$C_V = \frac{1}{n}\frac{dU}{dT}$ , $U = \frac{i}{2} nRT \Rightarrow \frac{5}{2}$ za dvoatomni plin (bez vibracija)

$C_p = R + C_V \rightarrow \frac{7}{2}$

$\Delta Q = n C_p (T_2 - T_1) = \boxed{7907 J}$