Termodinamika za osnovnu školu

Duje Jerić-Miloš 27. svibnja 2024.

1 Materija je građena od atoma

Uzmimo jabuku i presijecimo je napola. Sada polovicu jabuke opet presijecimo napola. Nastavimo sjeći dobivene kriške svaki put napola. Dokle možemo ovako? Očigledno koliko oštrica noža dozvoljava. No pretpostavimo da imamo po volji oštri nož, možemo li na ovaj način materiju (=tvari) sjeći unedogled ili proces mora stati nakon nekog koraka? Drugim riječima, postoji li nekakav nedjeljivi dio materije od kojeg je sve sačinjeno?

Grčki filozof Demokrit je vjerovao da postoji. Takav nedjeljivi dio materije je nazvao **atomos** (nedjeljivo, nerezivo) ¹

Dugo se raspravljalo o tome što bi atomska pretpostavka točno značila i kako bi se točno odrazila na fenomene oko nas. Raspravljalo se u Grčkoj, u Indiji, u Islamskom svijetu... Kasnije, u Europi, svoj doprinos atomskoj teoriji su, među ostalima, dali Galileo Galilei, René Descartes, Willhelm von Leibniz i Isaac Newton.

Prvi matematički opis atomske teorije je dao Ruđer Bošković, a John Dalton je proslavio atomsku teoriju u kontekstu kemije formulirajući svoj zakon jednakih proporcija. Materiju, u Daltonovoj teoriji, tvore atomi koji se kombiniraju u različitim proporcijama (u nekakve spojeve). Mase sastavnih komponenti u spojevima su cjelobrojne proporcije (što upućuje na to da je materija sastavljena od sitnih čestica). Tako npr. dušikov oksid dobijemo kombinirajući 140g dušika za svakih 80g kisika. Danas znamo da je to kombinacija 2 atoma dušika na svaki jedan atom kisika.

 $^{^1\}mathrm{Dolazi}$ od a+témnō; ne+rezati; vidi https://en.wiktionary.org/wiki/%E1%BC%84%CF%84%CE%BF%CE%BF%CF%82#Ancient_Greek

Teoriju je upotpunio Amedeo Avogadro. Avogadro je shvatio čestice plina ne moraju biti atomi (nedjeljivi na energijama bitnim za kemiju). Plin, ako je spoj, se sastoji od **molekula** - nekoliko atoma koji se drže na okupu putem sila. Te molekule se u kemijskim reakcijama mogu razbijati i spajati u druge molekule, ali ukupni broj atoma koji ih sačinjava je uvijek konstantan.

U ovo vrijeme, atomska pretpostavka i njeno usvajanje je postalo dosta kontroverzno. Još uvijek nisu postojali čvrsti eksperimentalni dokazi koji bi potvrdili postojanje atoma.

Zapravo, tako su ljudi mislili. U stvarnosti je jedan Daltonov suvremenik, Robert Brown (botaničar) otkrio nešto dok je pod mikroskopom pažljivo promatrao pelud u vodi. Primijetio je da se ista pelud nasumično trese. Brownu je palo na pamet da bi fenomen mogao imati veze sa životom, no isto gibanje je primijetio i kod neorganske materije pa se vrlo brzo predomislio. Video Brownovog gibanja: https://www.youtube.com/watch?v=TDHhukuupL8.

Problem je u potpunosti razriješio ni manje ni više nego Albert Einstein (1905.)². Gibanje peluda je objasnio nasumičnim gibanjem molekula vode. Molekule vode se sudaraju s peludi sa svih strana i na taj način izazivaju gibanje peluda. Naime, brzine molekula vode se međusobno razlikuju, stoga u nekom kratkom vremenskom intervalu se može dogoditi da molekule vode guraju pelud više na jednu stranu pa će se ono pomaknuti u tom smjeru. Matematička predviđanja koja je dao su se odlično slagala s eksperimentom; dakle atomska pretpostavka je valjana!

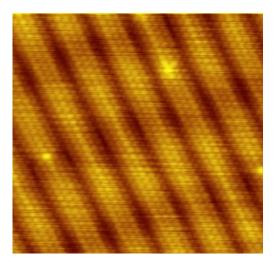
Koliko je ova pretpostavka bitna za modernu znanost je vrlo lijepo sročio Richard Feynman (vidi https://www.feynmanlectures.caltech.edu/I_01.html):

If, in some cataclysm, all of scientific knowledge were to be destroyed, and only one sentence passed on to the next generations of creatures, what statement would contain the most information in the fewest words? I believe it is the atomic hypothesis (or the atomic fact, or whatever you wish to call it) that all things are made of atoms—little particles that move around in perpetual motion, attracting each other when they are a little distance apart, but repelling upon being squeezed into one another. In

²Inače, iste te godine je objavio i rad o fotoelektričnom efektu za koji je dobio Nobelovu nagradu te rad o specijalnoj teoriji relativnosti što mu je možda najpoznatiji doprinos fizici. 1905. se često zove Einsteinov "annus mirabilis" (čudesna godina).

that one sentence, you will see, there is an enormous amount of information about the world, if just a little imagination and thinking are applied.

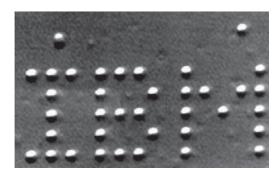
Ukoliko vas prethodni paragrafi nisu uvjerili u valjanost atomske pretpostavke, u međuvremenu smo razvili tehnologiju koja nam omogućuje da "uslikamo" atome:



Slika 1: Atomi zlata uslikani STM-om (autor: Erwin Rossen, javna domena)

Moramo napomenuti da ovi mikroskopi ne rade na principu magnifikacije (putem npr. leća) kao obični optički mikroskopi. Problem je što atome ne možemo vidjeti običnim svjetlom (oni su manji od valne duljine vidljive svjetlosti). Gornja slika je dobivena STM-om (scanning tunneling microscope). Ideja je da imamo jako tanku iglu (čija je glava veličine jednog atoma) koja je jako blizu površine materijala kojeg želimo uslikati. Onda primijenimo nekakav napon između igle i materijala, a što je glava bliže materijalu elektroni će lakše skočiti s materijala na iglu zbog kvantnomehaničkog efekta tuneliranja. Ovo se registrira kao struja, a jačina te struje nam govori o visini, tj. obliku materijala.

Štoviše, STM možemo koristiti i za pomicanje atoma. Pogodite čiji zaposlenici bili zaslužni za sljedeću sliku:



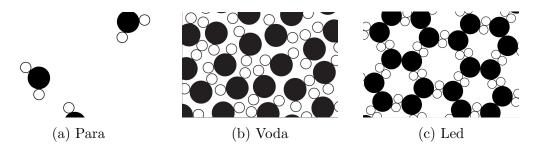
Slika 2: Atomi ksenona postavljeni u obliku znaka IBM. Rad: https://www.nature.com/articles/344524a0

Materija koja nas okružuje uključuje sve od zraka koji dišemo, vode koju pijemo, do stola na kojem pišemo. Atomska teorija mora stoga objasniti ponašanje jako različitih tvari. Svi znamo da iz tekućine možemo dobiti krutinu - stavimo li čašu vode u zamrzivač, dobit ćemo led. Očito je da su led i voda građeni od iste "tvari" (istih atoma) jer jedno slobodno može (na odgovarajućoj temperaturi) prijeći u drugo. Kako onda objasniti činjenicu da se led i voda toliko različito ponašaju?

Naime, u plinu su čestice dosta daleko razmještene i slabo međudjeluju. Uglavnom zuje velikim brzinama neovisno jedna o drugoj (osim u slučaju kada su dovoljno blizu da međudjeluju). Plin iz tog razloga ispunjava spremnik u kojem se nalazi (čestice plina idu u svim smjerovima koliko mogu, dok ne dođu do stijenki spremnika).

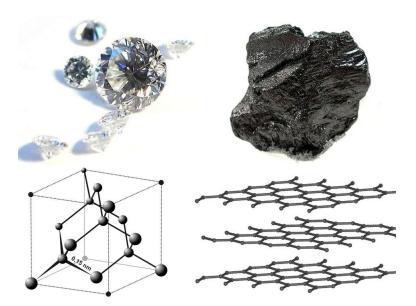
U tekućini su pak čestice puno bliže razmještene ali nisu fiksirane na mjesto te se isto mogu gibati u odnosu na druge čestice. Na ovaj način tekućina poprima oblik posude o kojoj se nalazi. Doduše, međudjelovanja su puno snažnija nego u plinu te tekućina stoji na okupu (neće se širiti na takav način da ispuni spremnik).

Konačno, u krutinama su čestice isto na okupu, ali obično u nekakvim pravilnim strukturama (kristalnim rešetkama). Čestice se ovdje ne mogu slobodno micati jedna u odnosu na drugu, već imaju predodređena mjesta (ravnotežne položaje) na kojima moraju biti. Česticama je dozvoljeno jedino titrati oko ravnotežnog položaja (slično kao opruga - kada su dva atoma blizu odbijaju se, a kada su daleko privlače se).



Slika 3: Voda u tri agregatna stanja, izvor: https://www.feynmanlectures.caltech.edu/I_01.html

Dakle, nije samo bitno od kojih atoma je materijal građen, već i **na koji način se ti atomi udružuju u veće strukture**. Za jedan drastičan primjer, i grafit (u npr. olovci) i dijamant su građeni od istih atoma (ugljik C), oba materijala su krutine, ali ponašanje im je potpuno različito. To je zato što su im atomi razmješteni u potpuno različite strukture:



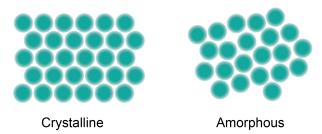
Slika 4: Dijamant i grafit, izvor: https://en.m.wikipedia.org/wiki/File:Diamond_and_graphite2.jpg

Dijamant je jedna od najtvrđih tvari za koje znamo, a grafit se lagano može odkrhnuti (odlomiti)³. To je zato što pojedinačni grafitni slojevi koje

³Ovo je upravo razlog zašto koristimo grafit u olovkama - kako se grafit odkrhne, tako

vidimo na slici nisu međusobno jako vezani i ne treba puno sile da se jedan sloj pomakne u odnosu na drugi, tj. da se odlomi.

Napomenimo da krutine ne moraju nužno uvijek biti u pravilnim strukturama. Primjerice, staklo nema pravilnu kristalnu rešetku, već je *amorfno* (atomi su nepravilno posloženi kao u tekućini, ali su čvrsto vezani kao u krutini):



Slika 5: Razlike u mikroskopskoj strukturi između kristala i amorfne krutine, izvor: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Crystalline_vs._Amorphous_solid.png

Tvari mogu tvoriti amorfne krutine ako ih dovoljno brzo ohladimo (pa nemaju vremena stvoriti kristalnu rešetku) - postoji npr. amorfni led.

Za kraj, valjalo bi objasniti što točno zagrijavanje znači na atomskoj razini. Kako to da iz krutine zagrijavanjem možemo dobiti tekućinu? Kada tvar zagrijavamo, njene se čestice sve jače i jače gibaju. Ovo znači da će atomi krutine na višim temperaturama titrati jače nego na nižim temperaturama. Kada je temperatura dovoljno visoka, to titranje će razbiti pravilnu strukturu krutine i čestice će se moći slobodnije kretati. Ovo je taljenje. Vidi simulaciju molekularne dinamike pri taljenju leda: https://www.youtube.com/watch?v=3xaZwbKyYdM.

Doduše, amorfne krutine zbog svoje strukture nemaju oštri prijelaz iz krutine u tekućinu. Staklo se primjerice ne tali kao obični kristalni led (na dobro određenoj temperaturi) već polako prelazi u "gumenastu", tj. viskoznu tekućinu (slično se ponašaju i neke plastike - koji su isto primjer amorfnih krutina); vidi https://en.wikipedia.org/wiki/Glass_transition.

Kada zagrijavamo tekućinu, njene čestice se jače i jače gibaju. To znači da će sve više i više čestica u blizini površine tekućine imati dovoljno brzine

ostavlja trag na papiru.

(dovoljno energije) da pobjegnu u okolni zrak i tako postanu plin. Ovo je isparavanje.

Primijetimo da će jačina sile između čestica (atoma ili molekula) tvari odrediti temperaturu na kojoj se tvar tali i koliko lagano tvar isparava. Primjerice, voda H_2O je polarna molekula (dio oko kisika je malo negativno nabijen, a dio oko dva vodika je malo pozitivno nabijen) pa puno više međudjeluje s drugim molekulama vode, s druge strane vodik H_2 je nepolarna molekula pa puno slabije međudjeluje. Očekujemo puno višu temperaturu tališta vode (0°C), nego za vodik (-259.2 °C).

Napomenimo da se **isparavanje odvija na svim temperaturama** jer različite čestice imaju različite brzine, stoga će se povremeno dogoditi da neke čestice blizu površine imaju dovoljno brzine da pobjegnu iz tekućine i odu u zrak. Naravno, svi znamo da će se mokri ručnik osušiti i na sobnoj temperaturi. Isto vrijedi i za krutine, led isto "isparava", tj. sublimira (iz krutog direktno u plinovito stanje) jer i poneke čestice blizu površine leda isto imaju dovoljno brzine da pobjegnu u zrak.

Što je tvar više zagrijana, to će se čestice u prosjeku jače gibati, stoga će u prosjeku više čestica blizu površine imati dovoljno energije da pobjegne u zrak. Dakle, na višim temperaturama imamo više isparavanja. Valja imati sljedeću stvar na umu: kada najbrže čestice pobjegnu u zrak (ispare), ono što ostaje se slabije giba pa je na nižoj temperaturi (čestice koje pobjegnu nose svoju energiju sa sobom). Dakle, tvari se isparavanjem hlade. Zato osjećamo hladnoću kada smo mokri. Ovo je uostalom i razlog zašto znojenje funkcionira kao metoda hlađenja.

Isto kao što čestice tekućine blizu površine mogu ispariti i pobjeći u zrak, tako se i sama para može kondenzirati i postati opet dio tekućine. **Oba procesa se cijelo vrijeme odvijaju**. Zašto onda čaša vode vani na suncu u potpunosti ispari? Vrlo jednostavno, različitim procesima (vjetar i/ili difuzija) se para pomakne na drugo mjesto daleko od čaše. Ako stavimo poklopac na čašu, onda će voda isparavati i opet se kondenzirati unutar čaše, a nakon nekog vremena će se uspostaviti ravnoteža između ta dva procesa (koliko vode ispari toliko će se opet kondenzirati).

Dakle, osim temperature, za brzinu isparavanja je bitna i količina pare u zraku. Konkretno, bitan je tlak pare kojim ona djeluje na svoju kondenziranu fazu (krutinu ili tekućinu). Da bismo izmjerili tlak pare, stavimo poklopac, izbacimo sav plin koji nije para, dovedemo smjesu (tekućina + para) do od-

govarajuće temperature, pričekamo ravnotežu te izmjerimo tlak. Ako tvar na sobnoj temperaturi ima visoki tlak pare, to znači da ta tvar relativno lagano prelazi u paru (imamo puno čestica pare) pa je *hlapljiva* (eng. volatile).

Kako povećavamo temperaturu, tako će sve više tekućine biti u plinovitoj fazi, stoga će tlak pare rasti. Kada se tlak pare izjednači s tlakom zraka iznad tekućine, imamo **vrenje**. Naime, tlak unutar čaše vode (bez poklopca) je više-manje jednak atmosferskom tlaku - atmosfera pritišće vodu i tako u njoj stvara tlak (a u posudi nema dovoljno vode da ona svojom težinom stvori značajni hidrostatski tlak koji bi se mjerio s atmosferskim). Vrenje znači da se u tekućini stvaraju mjehurići plina. Da bi se mjehurić plina stvorio u tekućini, tlak pare unutar mjehurića mora nadvladati tlak okolne tekućine. Dakle, tlak pare treba nadvladati atmosferski tlak.

Ali ovo znači da temperatura vrelišta ovisi o atmosferskom tlaku, tj o nadmorskoj visini (ako smanjimo atmosferski tlak, onda se mjehurići mogu stvarati na nižim temperaturama jer će već tad tlak pare biti dovoljno visok). Dakle, voda na Mt. Everestu vrije na nižoj temperaturi (oko 68°C), nego u Rovinju (100°C). Štoviše, u vakuumskoj komori voda vrije i na sobnoj temperturi; vidi: https://www.youtube.com/watch?v=WTVwAZO_9p0.

Ako stavimo poklopac na posudu, onda će tlak zraka unutar posude rasti kako voda isparava (pa i tlak unutar same vode raste), što znači da temperatura vrenja postaje viša. Ovo je zapravo princip iza ekspres lonca - hrana se brže skuha kada voda vrije na višoj temperaturi, tj. kada imamo vodu na temperaturi višoj od 100°C.

Napomenimo da, kao i temperatura vrelišta, temperatura tališta isto ovisi o tlaku. Naime, što je veći tlak koji djeluje na kondenziranu fazu (krutinu ili tekućinu), to očekujemo da su čestice te faze bliže razmještene. Ako su čestice bliže razmještene, očekujemo veći utjecaj njihovih međumolekularnih sila, odnosno očekujemo da će se tvar taliti na višoj temperaturi i da će teže isparavati (i sublimirati). Interesantno je da nije nužno uvijek točno da se pri većem tlaku tvar tali na višoj temperaturi. Kao iznimku možemo dati jednu od najčešćih tvari s kojom se susrećemo - voda (a fenomen se zove anomalija vode). Prvo, gustoća vode veća nego gustoća leda (pa led npr. pluta na vodi). Na atomskoj razini, to znači da se molekule vode u ledu moraju držati na malo većoj udaljenosti kada tvore kristalnu rešetku. Dakle, ako povećamo tlak teže je održavati gustoću koja je potrebna da bi se stvorila kristalna rešetka pa će led preći u vodu. Ovo je razlog zašto na klizaljkama glatko klizimo po ledu (led se pod klizaljkama otopi i time se značajno sma-

nji koeficijent trenja između klizaljki i leda). Slična situacija se javlja i s nekim metalima (npr. galij ili bizmut). Video otapanja (taljenja) galija pod tlakom: https://www.youtube.com/watch?v=w3FSVw19wvI. Video otapanja (taljenja) ledene kocke sa žicom https://www.youtube.com/watch?v=qQCVnjGUv24.

Time smo završili s kratkim konceptualnim pregledom atomske teorije. Sada bi valjalo staviti malo mesa na ovaj kostur, malo matematičkog mesa.

2 Osnovne veličine termodinamike

Termodinamika pokušava opisati kompleksne sustave na jednostavan način. U metru kubičnom zraka postoji približno 10^{25} molekula. Kada bismo znali položaj i brzinu svih tih čestica, znali bismo sve što možemo o tom metru kubičnom (gibanje, energije, itd.). Ovo je očito nemoguć zadatak. S eksperimentalne strane, nije moguće izmjeriti do tolike preciznosti položaj i brzinu pojedinačne molekule (k tome postoje još i kvantni efekti). S teorijske strane, čak i da znamo početne položaje i brzine, račun koji bi nam omogućio predviđanje sustava u kasnijim trenutcima je nemoguće kompleksan. Ideja je stoga dignuti se na višu razinu - koristiti grublje varijable, tj. usrednjenja koja daju osnovne informacije o sustavu.

ullet Kada imamo komad materijala, u njemu čestice (atomi) međudjeluju pa imaju potencijalnu energiju, a isto tako se čestice mogu i gibati pa imamo i kinetičku energiju. Ukupna energija sustava je suma svih energija (potencijalna + kinetička) za sve čestice koje tvore sustav. Unutrašnja energija (U) je definirana kao srednja ukupna energija

U slučaju plina su čestice znatno udaljene jedna od druge pa možemo zanemariti međudjelovanje čestica plina (u ovom slučaju govorimo o "idealnom plinu"). Onda ukupnu energiju dobijemo samo zbrajanjem kinetičkih energija čestica, stoga je u tom slučaju unutrašnja energija (ukupna) srednja kinetička energija sustava.

⁴Da bismo izračunali ukupnu energiju sustava, moramo znati točnu energiju svih čestica koje tvore sustav. Ovo je nemoguće, stoga govorimo o vjerojatnosti s kojom se sustav može naći na nekoj ukupnoj energiji - neke energije su više, a neke manje vjerojatne. Kada usrednjimo ukupnu energiju uzimajući u obzir koliko je svaka energija vjerojatna, dobijemo unutrašnju energiju.

• Čestice se u zraku gibaju nasumično. Ovo zovemo termalnim gibanjem i ono se manifestira kao kinetička energija. Kada se čestice zraka u prosjeku brže gibaju, to se očituje kao viša **temperatura** (T). Temperaturu (za plin barem) bismo mogli definirati kao srednju kinetičku energiju čestica plina. Tako komad zraka koji je na višoj temperaturi ima čestice koje se (u prosjeku) brže gibaju od komada zraka koji je na nižoj temperaturi.

Ovdje treba biti pažljiv jer ne mislimo na srednju ukupnu energiju (unutrašnju energiju) već samo srednju energiju po čestici. Dakle, ako u plin ubacimo čestice koje se (u prosjeku) jednako brzo gibaju kao čestice plina, povećavamo unutrašnju energiju, ali ne povećavamo temperaturu.

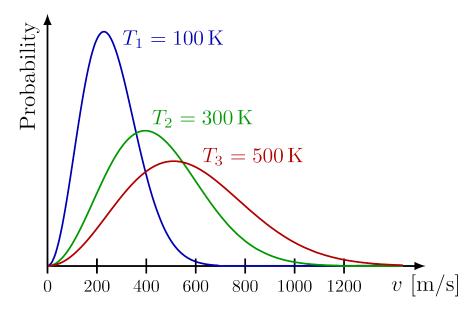
Također treba pripaziti jer ako se spremnik plina giba nekom brzinom, nećemo reći da je sada plin na većoj temperaturi (u odnosu kada miruje). Dakle, brzinu tj. kinetičku energiju čestica mjerimo u odnosu na sami spremnik (tj. u odnosu na centar mase plina).

Primijetimo da, iz ove perspektive, temperatura ima smisla samo kada imamo veliki broj čestica - npr. temperatura vakuuma nema smisla.

• Tlak (p) mjeri kolikom prosječnom silom (po jedinici površine) djeluju čestice kada se sudaraju sa stijenkom posude. Ovo je opet pojam koji ima smisla samo za veću kolekciju čestica. Jedna čestica će udariti jednu posudu samo na jednom mjestu, dok će veliki broj čestica udarati stijenke posude uniformno sa svih strana.

Termodinamika opisuje sustave koji su u **termodinamičkoj ravnoteži**. Matematički govoreći, termodinamička ravnoteža nam daje neku konkretnu distribuciju vjerojatnosti, a usrednjavanjem po toj distribuciji dobijemo različite termodinamičke veličine (unutrašnja energija, temperatura...). Objasnimo ovo ukratko.

Kako ne možemo poznavati brzinu i položaj svake čestice, koristimo distribuciju vjerojatnosti položaja i brzina. Ta distribucija nam govori koji su položaji i brzine vjerojatniji, a koji su manje vjerojatni. Ovo znači da će veći broj čestica imati brzine i položaje koji su više vjerojatni. Van termodinamičke ravnoteže ne znamo točno kakva nam je distribucija položaja i brzina (i ponašanje može biti dosta kompleksno), ali kada sustav uđe u termodinamičku ravnotežu, vjerojatnosti za položaje i brzine su dane relativno jednostavnim izrazom (Boltzmannova distribucija).



Slika 6: Boltzmannova distribucija za brzine (na različitim temperaturama). Primijetimo da na višim temperaturama (500K) imamo, u prosjeku, više čestica na većim brzinama, nego na nižim (100K), ali i da je distribucija na višim temperaturama šira (što znači da imamo značajan broj i bržih i sporijih čestica). Izvor: https://tikz.net/maxwell-boltzmann/

Usrednjavanje veličina se provodi po toj distribuciji. Ovo znači da će srednjoj vrijednosti više doprinositi one vrijednosti koje su vjerojatnije, nego one koje su malo vjerojatne. Primjerice, srednjoj energiji će najviše doprinositi oni iznosi energije koje će sustav imati kada se nalazi na najvjerojatnijim položajima i brzinama (jer se najveći broj čestica upravo nalazi na tim položajima i brzinama, tj. najveći broj čestica ima upravo te energije).

Bez matematike, možemo reći da se u termodinamičkoj ravnoteži sustav "primirio", a veličine koje dobijemo usrednjavanjem (tlak, temperatura, unutrašnja energija, itd.) su dobro definirane. Dok sustav nije u ravnoteži, ove veličine nisu dobro definirane (barem ne za čitav sustav). Možda cijeli sustav nije u ravnoteži, ali neki njegovi dijelovi jesu - onda možemo govoriti o temperaturi i tlaku u različitim točkama ili podkomponentama sustava.

Primjerice, uzmimo dva spremnika plina koji su zasebno svaki u termodinamičkoj ravnoteži - svaki na svojoj temperaturi i tlaku. Onda ukupni sustav (1. spremnik + 2. spremnik) nije u ravnoteži pa ne možemo govoriti o njegovoj temperaturi i tlaku, ali možemo govoriti o temperaturi i tlaku zasebnih spremnika. Stavimo li ta dva spremnika u kontakt i pričekamo neko vrijeme, temperature i tlakovi će se izjednačiti, a ukupni sustav će ući u termodinamičku ravnotežu (pa će imati neki dobro definirani tlak i temperaturu).

Da damo još jedan primjer, ocean nije sustav u termodinamičkoj ravnoteži (temperatura na dnu ocena je niža nego pri vrhu) pa ne možemo govoriti o jedinstvenoj temperaturi oceana. Ipak, možemo govoriti o temperaturi malog komadića oceana (mali komadić, tj. podkomponenta sustava jest u termodinamičkoj ravnoteži).

Centralni problem termodinamike je predvidjeti termodinamičke veličine (recimo tlak ili temperaturu) ukupnog većeg sustava iz termodinamičkih veličina pojedinačnih manjih sustava u kontaktu (početnih spremnika).

Na umu je potrebno imati da, kada govorimo o atomima i molekulama, to je moderna interpretacija termodinamike. Termodinamika je disciplina nastala prije nego je atomska teorija materije postala općeprihvaćena u znanosti. Iz tog razloga i jezik termodinamike ponekad zna biti pomalo specifičan, ako ne i arhaičan. Veza između atomske teorije i termodinamike koja koristi distribucije vjerojatnosti da bi izvela termodinamičke veličine se inače zove statistička fizika.

3 Rad, energija, snaga

Prije nego nastavimo, prisjetimo se nekih osnovnih pojmova.

- Rad je djelovanje sile na putu. Ako konstantna sila F djeluje duž puta d (u smjeru pomaka), onda je rad W = Fd. Vidimo da je rad tim veći što je put duži, odnosno što je sila koja djeluje duž puta veća. Sila se mjeri u newtonima (N), pomak u metrima (m), a rad u jouleima J=Nm. Ako sila djeluje u suprotnom smjeru od pomaka, rad je negativan, W = -Fd
- Energija Energija je veličina koja se poveća ili smanji u sustavu kada obavljamo rad. Drugim riječima, rad daje promjenu energije. Energiju također mjerimo u jouleima.
- Snaga je količina rada koju obavimo na sustavu u danoj jedinici vremena. Preciznije 1W=1J/s snage znači da ubacujemo 1J energije u

sustav svake sekunde. Ovisno o vremenu koje je proteklo, možemo iz snage izračunati ukupnu energiju koju smo ubacili u sustav (dakle promjenu unutrašnje energije).

4 Toplina i prvi zakon termodinamike

Kao što smo rekli, unutrašnja energija se definira kao srednja ukupna energija sustava. Energija sustava se može promijeniti ako obavljamo rad na sustavu, ali energija se može izmjenjivati i putem topline. Ovo je ovjekovječeno **prvim zakonom termodinamike**.

Svaki sustav ima određenu količinu unutrašnje energije. Sustav može izmijeniti energiju:

- 1. U obliku rada tako da mijenjamo dimenzije (volumen) sustava npr. kompresijom (sabijanjem) ili ekspanzijom (širenjem). U tom slučaju je rad koji sustav obavi $p\Delta V$, gdje je ΔV (pozitivna ili negativna) promjena volumena sustava, a p tlak na kojem se sustav nalazi. Kako tlak samo odražava činjenicu da čestice djeluju silom na stijenku, a promjena volumena odgovara određenom pomaku, ovo nije ništa nego djelovanje sile na putu⁵.
 - Izmjena energije u obliku rada najčešće mijenja dimenzije tijela (tj. volumen), ali može uključivati i rotaciju tijela ili promjenu energije zbog nekog vanjskog polja u kojem se tijelo nalazi (npr. gravitacijskom).
- 2. U obliku **topline**, što odgovara izmjeni energije praktički bilo kakvim procesom koji nije u obliku rada. Mogli bismo reći da je to izmjena energije *mikroskopskim procesima*. Ove procese ne želimo opisati detaljno jer bi to zahtijevalo poznavanje položaja i brzina atoma od kojih je sustav sačinjen (i kako se termalno gibanje prenosi s jednog sustava na drugi), stoga sve te komplicirane stvari strpamo u jednu kategoriju toplinu.

 $^{^5}$ Zamislimo da imamo nekakav spremnik pun plina kojemu je jedna stranica pomična. Pretpostavimo da je površina te pomične plohe koju čestice plina guraju A. Ako se ta ploha zbog sudara s česticama pomaknula za udaljenost d, onda je promjena volumena spremnika $\Delta V = Ad$. Tlak na plohi je $p = \frac{F}{A}$, stoga $p\Delta V = \frac{F}{A}Ad = Fd$.

Prvi zakon termodinamike onda samo kaže da je promjena unutrašnja energije jednaka razlici topline koju sustav primi (Q) i rada koji sustav obavi (W). Simbolički:

$$\Delta U = Q - W = Q - p\Delta V$$

Ako baš želimo, ovu formulu zapravo možemo shvatiti kao kvantitativnu definiciju topline. Toplina je ona promjena unutrašnje energije koja nije u obliku ${\rm rada}^6$.

Širenje sustava ($\Delta V > 0$) znači da sami sustav obavlja pozitivni rad jer čestice sustava djeluju silom prema vani (udaraju o stijenke sustava), a sustav se isto tako širi prema vani. Kompresija sustava pak znači da sustav obavlja negativan rad (čestice sustava djeluju prema vani, ali se volumen smanjuje pa je pomak u suprotnom smjeru).

Kada se sustav širi, tj. obavlja pozitivan rad, on predaje energiju okolini, otud i minus u formuli. Kompresija sustava pak znači da je pozitivan rad obavljen na sustavu. U tom slučaju okolina radi pozitivan rad: ako se volumen sustava smanjuje, volumen okoline se povećava pa sila koja komprimira sustav djeluje u smjeru pomaka. Zaključujemo da okolina predaje energiju sustavu (tj. energija sustava se povećava).

Dakako, prvi zakon termodinamike smo mogli iskazati i kao $\Delta U = Q + W$, gdje je sada W rad koji je obavljen na sustavu ($W = -p\Delta V$, gdje je ΔV promjena volumena sustava, tj. $-\Delta V$ je promjena volumena okoline).

5 Temperatura i drugi zakon termodinamike

Ideja je da temperatura bude mjera "zagrijanosti" nekog tijela. "Zagrijanost" nam pak govori koliko je snažno nasumično (termalno) gibanje čestica koje sačinjavaju to tijelo.

Operativno, temperatura ima veze s time koliko se npr. živa u nekoj staklenoj cjevčici proširi. Na nižim temperaturama će živa zauzimati manji volumen u cjevčici, a na višim će zauzimati veći. Koristeći ovaj fenomen možemo osmisliti nekakvu skalu koja će nam kazati koliki je stupanj "zagrijanosti". Celzijuseva skala je osmišljena tako da je (pri atmosferskom tlaku) određena temperatura pri kojoj se voda ledi te temperatura pri kojoj voda

⁶Gotovo ista je definicija topline primjerice dana u klasičnom udžbeniku iz termodinamike Herbert Callen, Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics.

vrije. Taj temperaturni raspon je potom podijeljen na sto komada, a svaki komad uzet da predstavlja pomak u temperaturi od jednog **stupnja Celzijusevog** (°C). Konačno, proizvoljno je određeno da će temperatura ledišta vode biti početna točka skale, tj. 0°C. Dakle, voda se ledi na 0°C, a vrije na 100°C.

Kasnije smo shvatili da postoji najniža temperatura, tzv. **apsolutna nula**, koja se nalazi na -273.15°C pa je logično bilo definirati skalu koja na apsolutnoj nuli počinje s 0. Tako su nastali **kelvini** (K). 0K je apsolutna nula, a pomak u temperaturi od 1K je isti kao pomak u temperaturi od 1°C:

-273°C	-272°C	-271°C	 0°C	1°C	
0K	1K	2K	 273K	274K	

Iz moderne teorijske perspektive, ovo je sve naopako te je bolje krenuti od atomske teorije.

Pretpostavimo da imamo plin sačinjen od jednog tipa čestice (jedne "specije"). Neka je masa svake čestice m i neka je srednja vrijednost kvadrata brzine tih čestica $\langle v^2 \rangle^7$ (kvadrat brzine nam govori samo o iznosu brzine nije bitan predznak tj. smjer brzine). Mogli bismo temperaturu T jednostavno definirati kao srednju kinetičku energiju (jedne čestice), dakle kao $T = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle$. U tom bismo slučaju temperaturu mjerili u jouleima, stoga je uobičajeno uzeti sljedeću definiciju: $\frac{3}{2}kT = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle$.

k je tzv. **Boltzmanova konstanta**, a ovdje nam je potrebna da bi temperatura T bila iskazana u **kelvinima** - njena vrijednost zapravo definira

 $^{^7}$ Ovdje srednju vrijednost možemo jednostavno shvatiti kao aritmetičku sredinu svih vrijednosti. Imamo plin sačinjen od Nčestica s brzinama $v_1,v_2,...,v_N$. Aritmetička sredina kvadrata njihovih brzina je $\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N}(v_1^2 + v_2^2 + ... + v_N^2)$ - zbroji sve i podijeli s brojem čestica (isto kao kada računate prosjek ocjena - zbroji sve ocjene i podijeli s brojem ocjena). Iz teorijske perspektive ovo je ok, ali ne možemo znati točno brzine svih čestica pa je iz praktične perspektive ovaj pristup manjkav. Bolje bi bilo pronaći distribuciju vjerojatnosti za brzine potom po istoj distribuciji usrednjiti kvadrat brzine. Na ovaj način stvarno možemo izračunati srednju vrijednost, umjesto da govorimo o nekoj hipotetskoj vrijednosti koju bismo mogli izračunati samo onda kada bismo znali ono što nikako u stvarnosti ne možemo znati (brzinu svake čestice).

kelvine. Vrijednost konstante je $k=1.380649\cdot 10^{-23} \text{J/K}$, što znači da promjena temperature plina od 1K odgovara promjeni termalne energije kT od $1.380649\cdot 10^{-23} \text{J}$.

Razlog zašto k ima baš tu vrijednost je taj što želimo kompatibilnost s ranijim definicijama (koje su nastale prije nego je prihvaćena atomska teorija). Želimo mjernu jedinicu za temperaturu (kelvin, K) takvu da promjena temperature od 1K odgovara promjeni temperature od jedan stupanj Celzijusev (tj. promjeni od 1/100 temperaturne razlike između vrelišta i ledišta vode). Kako smo točno došli do navedene vrijednosti za k vidi dodatak o idealnom plinu. Razlog zašto smo u brojniku izdvojili 3 ima veze sa "stupnjevima slobode", tj. činjenicom da se čestice plina gibaju u 3D prostoru (ovo je isto objašnjeno u dodatku o idealnom plinu).

Kako je temperatura samo mjera srednje kinetičke energije plina, imamo sljedeće dvije važne činjenice:

- 1. Temperatura je pozitivna (kinetička energija uključuje kvadrat brzine i masu koji su pozitivni).
- 2. Najmanja moguća temperatura je 0K. U tom slučaju je kinetička energija plina 0, tj. čestice plina se uopće ne gibaju. Ovo zovemo **apsolutna nula**.

Temperaturu krutina (i tekućina) je teže povezati sa srednjom kinetičkom energijom (jer imamo i doprinos potencijalne energije). Vidi npr. https://physics.stackexchange.com/questions/74836. Jednom kada uvedemo pojam entropije možemo dati preciznu definiciju temperature čak i u slučaju krutine ili tekućine. Ipak, čak i sada bismo mogli dati sljedeću polu-operativnu definiciju (kažem "polu" jer nijedan plin nije "idealan" te neće biti na svim temperaturama uopće plin). Reći ćemo da su tekućina ili krutina na temperaturi T, ako se nalaze u termodinamičkoj ravnoteži sa idealnim plinom koji je na temperaturi T.

Temperaturu tekućina i krutina (pa čak i plinova koji su dvoatomske molekule) NE možemo definirati kao srednju kinetičku energiju po čestici. Temperatura se može povećati onda i kada povećavamo potencijalnu energiju među atomima. Ipak ljudi za srednju kinetičku energiju po čestici u slučaju tekućina i krutina ponekad koriste izraz kinetička temperatura⁸.

⁸Primjerice, ovaj rad: https://arxiv.org/pdf/2006.02327

Bolje bi bilo reći da povećanje temperature povećava "termalnu energiju", što gotovo da nema sadržaja jer je "termalna energija" obično definirana kao kT. Ipak, ugrubo, mogli bismo reći da veća termalna energija (tj. veća temperatura) znači više nasumičnog gibanja, tj. "nasilnije" mikroskopsko gibanje. Recimo, ako vezu među atomima modeliramo kao oprugu⁹, onda na višim temperaturama se atomi više razdvajaju, tj. imamo veću potencijalnu energiju opruge pa imamo "više titranja" (veća potencijalna energija znači da poslije - kada se opruga skupi - imamo i veću kinetičku energiju) 10 .

Poanta koju bi valjalo zapamtiti je sljedeća. Bez obzira o preciznoj definiciji, temperaturu (tj. termalnu energiju) otprilike možemo shvatiti kao mjeru nasumičnog gibanja čestica koje tvore sustav.

Drugi zakon termodinamike kaže da će, kada stavimo dva tijela u kontakt, toplina preći s toplijeg (onog više temperature) na hladnije (onog niže temperature). Ovo ima smisla ako držimo na umu mikroskopsku sliku: čestice toplijeg tijela se snažnije gibaju, a u kontaktu s hladnijim tijelom imaju mogućnost prenijeti višak gibanja (kroz npr. sudare). Toplina će prelaziti dok se temperature ne ujednače, tj. dok se ne postigne termodinamička ravnoteža.

6 Toplinski kapacitet

Toplinski kapacitet je količina topline koju sustav treba primiti da bismo ga zagrijali za temperaturu od 1K. Dakle, sustavu s velikim toplinskim kapa-

⁹Kada atome razdvojimo oni se žele vratiti u njihov ravnotežni položaj, a ako ih previše približimo žele se razdvojiti - slično kao opruga.

¹⁰Ok, možemo li onda temperaturu jednostavno definirati kao ukupnu energiju po čestici? NE! Zamislimo krutinu s atomima koji miruju (i tvore nekakvu pravilnu kristalnu rešetku). Ti atomi nemaju kinetičku, ali imaju potencijalnu energiju (međudjeluju jedni s drugima), ipak u ovom slučaju ne želimo reći da imamo termalnu energiju.

Problem je što potencijalnu energiju ne mjerimo s obzirom na tu minimalnu energiju, već s obzirom na vakuum (sjetimo se npr. gravitacijske potencijalne energije - da bismo izračunali mgh, moramo s obzirom na nešto mjeriti h). Naime, zamislimo savršeni vakuum i zamislimo da negdje daleko imamo atome od kojih želimo sastaviti krutinu. Sada dovedemo prvi atom na njegovo odgovarajuće mjesto. Kada stavimo drugi drugi atom na odgovarajuće mjesto, zbog privlačenja prva dva atoma, oslobodit će se energija (energijski je povoljnije da su ta dva atoma blizu nego daleko). Kada sagradimo čitav spoj, ukupna energija koja se oslobodila je tzv. energija kristalne rešetke. Uzmemo li da je energija vakuuma 0, onda je energija kristalne rešetke manja od 0 (energija se oslobodila, tj. energija spoja je manja od energije zasebnih čestica koje su daleko udaljene).

citetom treba donijeti puno energije ne bismo li ga zagrijali za 1K. Ako treba uložiti 300J da bismo temperaturu nekog tijela povisili za 2K, onda očigledno treba uložiti samo 150J da bismo temperaturu povisili za 1K. Matematički, ako smo sustav zagrijali za ΔT kelvina donoseći mu Q joulea topline, toplinski kapacitet možemo izračunati preko:

$$C = \frac{Q}{\Delta T}.$$

Toplinski kapacitet stoga mjerimo u J/K. Toplinski kapacitet od 4184J/K (ovo je inače toplinski kapacitet 1kg vode) znači da treba uložiti 4184J (=1Cal) topline ne bi li se temperatura promijenila za 1K. Prisjetimo se da je temperaturna razlika od 1K isto što i temperaturna razlika od 1°C (s tim da Kelvinova ljestvica počinje na -273.15°C = 0K). Dakle, apsolutno je nebitno mjerimo li ΔT u K ili °C.

Inače, toplinski kapacitet može ovisiti o tlaku i temperaturi, stoga bismo, striktno govoreći, trebali mjeriti uloženu toplinu za jako sitne promjene temperature i govoriti o toplinskom kapacitetu na toliko i toliko stupnjeva pri tolikom i tolikom tlaku. Ovo možemo donekle izbjeći ako koristimo prosječni toplinski kapacitet za neki temperaturni raspon ili ako radimo na razumno malim temperaturnim rasponima. U zadatcima u srednjoj i osnovnoj školi obično zanemarimo bilo kakvu ovisnost toplinskog kapaciteta o temperaturi i tlaku.

Bitno je napomenuti i da točna vrijednost toplinskog kapaciteta koju ćemo izmjeriti ovisi o procesu kojim je sustav primio toplinu. Stoga općenito razlikujemo dvije vrste toplinskog kapaciteta - onaj koji mjerimo pri konstantnom volumenu C_V i onaj koji mjerimo pri konstantnom tlaku C_p . Kada zagrijavamo plin dovodeći mu toplinu, nije isto je li plin u zatvorenoj posudi koja ne mijenja svoj volumen ili je plin u nekakvom balonu koji će čuvati tlak plina, ali će mijenjati volumen. U prvom slučaju, prema prvom zakonu termodinamike, sva toplina ide na povećanje unutrašnje energije (i samim time srednje kinetičke energije, tj. temperature). U drugom slučaju, dio topline odlazi na širenje sustava (obavljanje rada). Očekujemo stoga da će u drugom slučaju trebati više topline da bi se temperatura povisila za 1K. Drugim riječima, očekujemo da je C_p veći nego C_V .

Kada se prijenos unutrašnje energije odvija isključvo u obliku topline, onda je rad 0 pa je promjena volumena 0, stoga koristimo C_V . **Obično** se u zadatcima s toplinskim kapacitetima u osnovnoj i srednjoj

školi pretpostavlja prijenos energije u obliku topline (bez obavljenog rada) pa se pod "toplinski kapacitet" misli na C_V . Ovo pogotovo vrijedi za tekućine i krutine koje se pri zagrijavanju zanemarivo malo šire (ali kao što ćemo kasnije vidjeti šire se!) pa su oba toplinska kapaciteta vrlo sličnih vrijednosti.

Velikom sustavu za istu temperaturnu promjenu treba donijeti više energije. Na primjer, lakše je zagrijati čašu vode nego kadu vode za jedan stupanj. Iz ovog razloga, korisnije je materijale uspoređivati po njihovom **specifičnom toplinskom kapacitetu**, odnosno toplini koju treba donijeti kilogramu materije ne bismo li ju zagrijali za 1K. Specifični toplinski kapacitet mjerimo u J/(kgK) (toplinski kapacitet po jedinici mase). To da voda ima specifični toplinski kapacitet 4184J/kgK znači da treba donijeti 4184J topline da bismo kilogramu vode povisili temperaturu za 1K.

Matematički, specifični toplinski kapacitet računamo formulom:

$$c = C/m = \frac{Q}{\Delta T m}$$

ili ekvivalentno

$$Q=cm\Delta T$$

Naravno, ako poznajemo da treba 300J ne bi li se 1kg tvari povisila temperatura za 1K, onda treba 600J da bismo 2kg tvari povisili temperaturu za 1K, odnosno treba 1200J da bismo 2kg tvari povisili za 2K. Ovo je razlog zašto množimo specifični toplinski kapacitet s masom i temperaturom.

Voda, u odnosu na druge materijale ima relativno veliki specifični toplinski kapacitet (4184J po kg tvari). Primjerice, zrak ima četiri puta manji (oko 1000J po kg zraka), a čelik 10 puta manji (oko 420J po kg čelika) toplinski kapacitet od vode. Ovo znači da treba uložiti relativno veliku količinu energije da bismo vodu zagrijali za 1K, ali isto tako zagrijana voda treba otpustiti puno energije ne bi li se ohladila za 1K. Ako sada imamo veliki rezervoar vode (npr. more), onda će ta voda ljeti uglavnom biti na nižoj temperaturi od zraka (zrak se lakše zagrije od vode). Zimi će pak more biti na višoj temperaturi od zraka (zrak se lakše i ohladi). More na ovaj način regulira klimu obalnih krajeva - zime i ljeta na obali su blaža nego u unutrašnjosti (gdje kopno nema toliko visoki toplinski kapacitet). More zimi grije, a ljeti hladi.

Koristeći toplinske kapacitete možemo odrediti ravnotežnu temperaturu nakon što dovedemo dva tijela u kontakt. Recimo da imamo sustav 1 i sustav 2 koji su dovedeni u kontakt i koji su izolirani od bilo kakve okoline. Onda očuvanje energije (pretpostavka da nemamo gubitaka energije u okolinu) daje $\Delta U_1 = -\Delta U_2$ (koliko jedan sustav izgubi energije, toliko drugi mora primiti). Sada prvi zakon termodinamike glasi: $Q_1 - W_1 = -(Q_2 - W_2)$. Ukoliko imamo širenja u prvom ili drugom sustavu (npr. plin u balonu), koristimo ovu relaciju. Pretpostavimo li (kao što je obično slučaj u osnovnim i srednjim školama) da se sustavi ne šire (nema obavljenog rada), onda $Q_1 = -Q_2$.

Ovdje valja voditi računa da Q označava toplinu koju je sustav primio. Dakle, ako je T početna temperatura, a T_r konačna (ravnotežna) temperatura, onda $Q = mc(T_r - T)$. Ako s Q_2 označimo (primljenu) toplinu za sustav koji je u početku na višoj temperaturi T_2 , onda će se temperatura tog sustava smanjiti pa je $(T_r - T_2)$ (i samim time Q_2) negativan broj. Zgodnije je stoga s Q_2 označiti toplinu koju topliji sustav preda hladnijem (dakle samo promijeniti predznak) jer će nam u tom slučaju promjena temperature biti pozitivna te imamo $Q_1 = Q_2$. S druge strane toplinski kapaciteti nam daju $Q_2 = m_2 c_2 (T_2 - T_r)$, odnosno $Q_1 = m_1 c_1 (T_r - T_1)$.

Primjerice, ako imamo 1kg vode na 0°C i 1kg vode na 100°C, onda očekujemo da će smjesa doći na 50°C. Ovo je istina ako pretpostavimo da sva toplina koju vruća voda otpusti prijeđe na hladnu vodu. U stvarnosti, dio te topline će otići na zagrijavanje zraka i posude u kojoj se voda nalazi. Nadalje, dio topline može otići i na obavljanje rada (skupljanje tople vode ili širenje hladne vode). Da je ravnotežna temperatura zaista 50°C pokažemo matematički na sljedeći način. Ako je Q_1 toplina koju je hladna voda primila, a Q_2 toplina koju je vruća voda predala, onda $Q_1 = Q_2$ daje:

$$m_1c_1\Delta T_1 = m_2c_2\Delta T_2$$

Kako je riječ o istoj supstanci (voda), $c_1 = c_2$ (= 4184J/kgK), možemo podijeliti obje strane sa specifičnim toplinskim kapacitetom:

$$m_1 \Delta T_1 = m_2 \Delta T_2$$

Kako su i mase iste $m_1 = m_2$ (=1kg), možemo podijeliti obje strane s masom. Dakle $\Delta T_1 = \Delta T_2$. Koliko se temperatura hladne vode povećala, toliko se temperatura tople vode umanjila (ovo je očito istina kadgod imamo jednake količine istih supstanci). Dakle, očekujemo temperaturu koja je na pola puta između 100°C i 0°C, odnosno očekujemo 50°C.

Zaista, ako ravnotežnu temperaturu označimo s T_r , onda će temperatura tople vode pasti s 100°C na T_r (pa je pozitivna promjena $\Delta T_2 = 100$ °C $-T_r$), a temperatura hladne vode će s 0°C porasti na T_r (pa je pozitivna promjena $\Delta T_1 = T_r - 0$ °C). $\Delta T_1 = \Delta T_2$ onda daje $T_r - 0$ °C = 100°C $-T_r$, što daje $T_r + T_r = 100$ °C + 0°C, tj. $2T_r = 100$ °C, iz čega jasno slijedi da $T_r = 50$ °C.

Da smo kojim slučajem imali 2kg hladne vode, očekivali bismo ravnotežnu temperaturu bliže hladnoj vodi (nje ima više), odnosno očekivali bismo manju temperaturnu promjenu kod hladne vode. Štoviše, očekivali bismo da će se temperatura tople vode promijeniti za dvostruko veći iznos. Zaista,

$$m_1 \Delta T_1 = m_2 \Delta T_2$$

u ovom slučaju daje $2\Delta T_1 = 1\Delta T_2$. Sada T_r neće biti na pola puta između 100 i 0, već moramo podijeliti prostor između 100 i 0 na dva dijela od kojih je jedan točno dvostruko veći od drugog. Drugim riječima moramo ga podijeliti na trećine. Dakle, očekujemo da će ravnotežna temperatura biti na 33°C. Zaista, u tom slučaju se hladna voda zagrije za 33°C (sa 0°C na 33°C), a topla ohladi za 66°C (sa 100°C na 33°C). Matematički, ovo dobijemo iz $2\Delta T_1 = 1\Delta T_2$ tako da uvrstimo izraze za ΔT_1 i ΔT_2 kao prije: $2(T_r - 0) = (100 - T_r)$, što daje $2T_r = 100 - T_r$, odnosno $3T_r = 100$, tj. $T_r = 33$ °C.

Kada nije riječ o istoj supstanci, odnosno kada specifični toplinski kapaciteti c_1 i c_2 nisu jednaki (npr. imamo vodu i željezo ili led i vodu), onda će rezultat ovisiti i o kapacitetu. Primjerice, ako ubacimo 1kg željeza (420J/kgK) temperature 500°C u 10kg vode (4200J/kgK) na 10°C, onda ravnotežnu temperaturu možemo pronaći iz:

$$m_1 c_1(500 - T_r) = m_2 c_2(T_r - 10),$$

gdje su veličine vezane za željezo označene s 1, a za vodu s 2. Uvrštavanjem mase i kapaciteta dobijemo:

$$1 \cdot 420(500 - T_r) = 10 \cdot 4200(T_r - 10)$$
$$500 - T_r = \frac{42000}{420}(T_r - 10)$$
$$500 - T_r = 100(T_r - 10)$$
$$500 - T_r = 100T_r - 1000$$

Ovo pak daje $1500 = 101T_r$, što daje otprilike $T_r = 15$ °C.

7 Latentna toplina

Znamo da voda vrije na 100°C, ali to ne znači da odmah na toj temperaturi sva voda odjednom postane para. Ono što se događa je da ubacujemo energiju u sustav (zagrijavamo ga), ali to zagrijavanje ne diže dodatno temperaturu vode (koja vrije cijelo vrijeme na 100°C sa zanemarivim lokalnim odstupanjima), već se troši na to da bi sve veća i veća količina vode prešla u paru. Objasnimo ovo.

Kod isparavanja su dva efekta u igri: plamenik zagrijava vodu i voda se hladi isparavanjem. Isparavanje odvodi energiju iz tekuće u plinovitu fazu. Naime, molekule u vodi su jače vezane međumolekularnim silama nego molekule plina (koje su udaljenije i praktički ne međudjeluju). Dakle, da bi molekula prešla iz vode u paru, treba izvršiti određeni rad da bi se nadvladale te međumolekularne sile (tj. jezikom kemičara - pokidale međumolekularne veze). Dio energije koju plamenik prenosi na vodu odlazi na obavljanje tog rada¹¹ (umjesto na zagrijavanje vode), odnosno možemo reći da zagrijana voda (kroz isparavanje) izgubi energiju jednaku tom radu.

Kod vrenja imamo stvaranje mjehurića što pospješuje isparavanje (sada ne isparavaju samo molekule na površini vode, već zbog stvaranja mjehurića mogu ispariti i molekule u unutrašnjosti). Svako pregrijavanje vode iznad 100°C će otići na dodatno stvaranje pare (na stvaranje većeg broja mjehurića), što pak spušta temperaturu ¹².

Općenito, pri vrenju, zagrijavanje bilo koje tekućine ne mijenja njenu temperaturu, već sva energija odlazi na kidanje veza. Ovo je poznato pod nazivom latentna (ili skrivena) toplina. Isto se javlja i pri prelasku krutine u tekućinu (tu se razbija kristalna rešetka krutine) i u obratnim prelascima plina u tekućinu i tekućine u krutinu (u tom slučaju energija latentne topline odlazi na stvaranje veza). Naravno, kako se temperatura ne mijenja ne možemo izračunati toplinu preko formule za toplinski kapacitet. Dakle, latentna toplina mora biti izmjerena: npr. kada dođemo do temperature taljenja izmjerimo koliko smo energije upumpali u sustav dok se tvar nije u potpunosti otopila.

Specifična latentna toplina od 1J/kg znači da treba uložiti 1J ne bi li kilogram te tvari promijenio neko konkretno agregatno stanje. Općenito, specifičnu latentnu toplinu (tj. latentnu toplinu po jedinici mase) možemo

¹¹Vidi https://www.feynmanlectures.caltech.edu/I_42.html

¹²Vidi https://physics.stackexchange.com/questions/615823

dobiti formulom $c_L = C_L/m$, gdje je C_L ukupna latentna toplina za dani materijal mase m. Latentnu toplinu mjerimo pri konstantnom tlaku (inače bi se temperatura vrelišta mijenjala). Vrijednosti su najčešće dane za standardni atmosferski tlak (otprilike 100 000Pa).

Kod prijelaza iz krutine u tekućinu i obratno značajnu promjenu volumena (tj. nemamo obavljeni rad), stoga je latentna toplina približno jednaka promjeni unutrašnje energije po prvom zakonu termodinamike. U općem slučaju (kojeg moramo koristiti kada isparavamo tekućinu) je situacija malo kompliciranija. Pretpostavimo da imamo tekućinu volumena V_1 koja je dovedena do vrenja pri tlaku p (te ima unutrašnju energiju U_1). Dok je voda isparila smo doveli ukupno C_L latentne topline, pri čemu je plin sada na volumenu V_2 (i unutrašnjoj energiji U_2). Onda je promjena unutrašnje energije sustava $U_2 - U_1 = C_L - p(V_2 - V_1)$. Promjenu unutrašnje energije $U_2 - U_1$ možemo shvatiti kao rad koji je potreban da nadvladamo međumolekularne sile, a $p(V_2 - V_1)$ kao rad potreban da stvorimo mjesta za paru.

Napomenimo da obično više energije treba za razbiti veze u tekućini i time stvoriti paru nego za razbiti kristalnu rešetku i time iz krutine stvoriti tekućinu (a kod vrenja i dio energije odlazi na obavljanje rada). Dakle, generalno su specifične latentne topline taljenja manje nego specifične latentne topline isparavanja.

Interesantni su tzv. materijali fazne izmjene (eng. phase change materials). Primjerice neki parafini (npr. oktadekan) se kristaliziraju na sobnoj temperaturi oko 28°C. Takvi materijali na 28°C mogu osloboditi energiju (latentnu toplinu) bez da im se promijeni temperatura. Drugim riječima, takav materijal može zagrijati predmete oko sebe (prenijeti na njih toplinu), a sam ostati na istoj temperaturi pa se može koristiti npr. kao grijač. Kada proces kristalizacije prestane i materijal se izjednači u temperaturi s okolinom (kada smo grijač "potrošili"), onda možemo uložiti energiju da ga ponovno rastalimo ("napunimo" energijom). Kada je materijal rastaljen, opet ga možemo koristiti kao grijač.

8 Termalna ekspanzija

Pretpostavimo da imamo metalnu šipku duljine l_0 . Ako zagrijemo tu šipku, ona će se malo proširiti - za Δl , tako da joj je nova duljina $l_0 + \Delta l$. Naime, atomi većine metala su poredani u kristalne rešetke i tako tvore čvrste

veze. Zagrijavanjem šipke njene se čestice brže gibaju te su međusobno slabije vezane. Ovo rezultira blagim povećanjem udaljenosti među susjednim česticama. Naravno, što je materijal duži (l_0 veći) to imamo više čestica pa je i ukupno povećanje materijala (Δl) veće (kada pozbrajamo sve susjedne pomake). Također, što je temperatura (ΔT) veća to je i proširenje među susjednim česticama veće pa je i ukupno proširenje veće.

Obično se pretpostavlja linearna promjena s obzirom na temperaturu. Ovo nije uvijek dobra aproksimacija, ali je obično ok za relativno male promjene u temperaturi (što točno znači "relativno malo" naravno ovisi o materijalu). U tom slučaju možemo pisati sljedeću formulu:

$$\Delta l = \alpha l_0 \Delta T,$$

gdje je α faktor proporcionalnosti (mjeren u 1/K), koji se razlikuje od materijala do materijala.

Koristeći ovaj fenomen, možemo konstruirati termometar. Prvo stavimo neki materijal (npr. živu) u usku cjevčicu. Dovedemo cjevčicu u termodinamičku ravnotežu s vodom/ledom te označimo 0°C. Dovedemo istu cjevčicu u ravnotežu s uzavrelom vodom te označimo 100°C. Zbog linearne ovisnosti temperature i produljenja, možemo prostor između oznaka za 0°C i 100°C podijeliti na 100 jednakih dijelova - et voila, živin termometar.

9 Pitanja i zadatci

- 1. Kako se ponašaju atomi u plinovima, kako u tekućinama, a kako u krutinama.
- 2. Je li dovoljno poznavati samo od kojih atoma je tvar građena da bismo odredili sva njena svojstva. Objasni i daj primjer.
- 3. Što se događa sa česticama tvari kada je zagrijavamo.
- 4. Objasni isparavanje.
- 5. Isparavaju li tekućine na svim temperaturama?
- 6. Mogu li se kondenzacija i isparavanje odvijati istovremeno? Kako objašnjavaš činjenicu da voda iz čaše potpuno ispari kada je poklopac otvoren, a ne ispari potpuno kada je poklopac zatvoren.

- 7. Objasni vrenje.
- 8. Vrije li voda uvijek na 100°C? O čemu ovisi temperatura vrelišta?
- 9. Kako za većinu tvari ovisi temperatura tališta o tlaku?
- 10. Objasni anomaliju vode (po čemu je to točno voda anomalna).
- 11. Što je unutarnja energija?
- 12. Što je temperatura (za plinove, tj. idealni plin)?
- 13. Što je tlak? Kako to da plinovi u spremnicima stvaraju tlak u spremniku?
- 14. Objasni termodinamičku ravnotežu. Ako stavimo dva tijela (različitih temperatura) u kontakt, kada će ukupni sustav (prvo tijelo + drugo tijelo) ući u termodinamičku ravnotežu?
- 15. Kada se plin širi ili skuplja on obavi rad (tj. sila koju stvara tlak plina obavi rad). Ako se plin širi, rad je (pozitivan/negativan). Ako se plin skuplja, rad je (pozitivan/negativan).
- 16. Objasni prvi zakon termodinamike. Koje veličine on veže i na koji način.
- 17. Objasni apsolutnu nulu.
- 18. Objasni Kelvinovu ljestvicu. Pritom kreni od Celzijuseve ljestvice i odgovori na sljedeća dva pitanja. Od koje vrijednosti počinje Kelvinova skala, a od koje Celzijuseva? Koliko iznosi temperaturna promjena od 1K u Celzijusevim stupnjevima?
- 19. Iskaži drugi zakon termodinamike.
- 20. Toplinski kapacitet nam govori koliko ... treba uložiti da bi se temperatura sustava promijenila za ...
- 21. Je li isti toplinski kapacitet čaše vode i kade vode? Kako se nosimo s tom činjenicom (objasni definiciju specifičnog toplinskog kapaciteta)?

- 22. Jesu li isti toplinski kapaciteti koje mjerimo pri stalnom volumenu i kapaciteti koje mjerimo pri stalnom tlaku? Ako nisu, koji je veći i zašto?
- 23. Kada dovedemo vodu do vrenja, hoće li se daljnjim zagrijavanjem promijeniti njena temperatura? Objasni što se točno događa i kako zovemo taj fenomen.
- 24. Kada zagrijavamo npr. metale, mijenja li se njihov volumen/duljina? Objasni zašto.
- 25. Daj primjer iz života u kojem termalna ekspanzija može biti problem.
- 26. Miješamo 1kg vode na 75°C i 3kg vode na 20°C. Odredi ravnotežnu temperaturu smjese.
- 27. Miješamo 2kg žive na 100°C i 0.5kg vode na 20°C. Odredi ravnotežnu temperaturu smjese ako je specifični toplinski kapacitet vode 4200J/kgK, a žive 126J/kgK.
- 28. Odredi toplinu potrebnu da se sa -20°C led prebaci u vodu temperature 20°C. Specifična latentna toplina taljenja leda je 334kJ/kg, specifični toplinski kapacitet leda je 2000J/kgK, a specifični toplinski kapacitet vode 4200J/kgK. Ako imaš grijač snage 1000W, i pretpostaviš učinkovitost 60 posto, koliko će trebati vremena za taj proces.
- 29. Zagrijavamo 1kg vode s 10°C do 100°C, potom isparimo svu vodu u nekakav balon (koji se napuhuje pri konstantnom tlaku od 1atm tako da se temperatura vrelišta ne mijenja) te u istom balonu (pri istom tlaku) nastavimo zagrijavati plin do 130°C. Koliko treba uložiti ukupno energije (topline) da bismo izvršili ovaj proces. Uzmite da je specifični toplinski kapacitet vode 4200J7kgK, a specifični toplinski kapacitet pare (pri konstantnom tlaku!) 2000J/kgK. Latentna toplina isparavanja vode je 2000kJ/kg.
- 30. (Sljedeća priča ni u kojem slučaju nije anegdotalna). Ur baked out of ur mind. Ti i prijatelj raspravljate o besmisli života kada vas odjednom uhvati želja za šalicom toplog čaja od jasmina. Čaj od jasmina se priprema na temperaturi od 60°C do 80°C. Nemate termometar koji

mjeri toliko visoku temperaturu, ali imate termometar koji mjeri temperaturu od 10°C do 20°C. Pala vam je stoga sljedeća briljantna ideja: zašto ne pomiješati vodu iz slavine i vodu koja vrije? Izmjerili ste da voda iz slavine ima temperaturu od 15°C, a živite u primorskom kraju gdje je tlak atmosfere približno jednak standardnom tlaku (1atm). U kojem omjeru morate pomiješati vodu iz slavine i uzavrelu vodu da biste dobili vodu na temperaturi od 70°C. Koliko vam treba tople i vruće vode za skuhati 200mL (= jedna šalica) čaja?

10 Dodatak: Plinski zakoni

10.1 Izvod zakona idealnog plina

Pretpostavimo da imamo spremnik idealnog plina. Ovo su točkaste mase (nemaju protežnost, tj. ne zauzimaju volumen) koje ne međudjeluju. Čestice stoga jedino međudjeluju (sudaraju se) sa stijenkama spremnika u kojem se nalaze. Pretpostavimo da nema energetskih gubitaka pri sudaru, tj. iznos brzine prije sudara sa stijenkom spremnika mora biti jednak iznosu brzine nakon (inače bi se kinetička energija smanjila). Recimo da je plin takav da imamo u prosjeku n=N/V čestica u jedinici volumena (gdje je V volumen spremnika, a N ukupan broj čestica u spremniku).

Želimo pronaći tlak u spremniku. Kako je tlak samo sila po jedinici površine, moramo pronaći srednju silu na stijenku, što možemo na sljedeći način. Uzmimo neki mali vremenski period t te izmjerimo broj sudara koji će se u tom periodu dogoditi i izmjerimo srednju silu (unutar tog perioda) pri svakom sudaru. Broj sudara pomnožen s iznosom sile je ukupna sila na stijenku.

Prvo, pri frontalnom sudaru (čestica udara okomito na stijenku), brzina prijeđe iz v u -v (ne mijenja iznos, nego se krene gibati u suprotnom smjeru). Ovo znači da je promjena brzine $\Delta v = 2v$ jer su v i -v su udaljeni za 2v. Naime, $\Delta v = v - (-v) = 2v$, isto kao što su 5 i -5 udaljeni za 10.

Pretpostavimo sada da vidimo česticu neko malo vrijeme t prije sudara. Nakon sudara joj se brzina promijenila za 2v, stoga je srednja akceleracija za to vrijeme $a=\frac{2v}{t}$, a sila na česticu (pa samim time i na stijenku - Newtonov 3. zakon) je iznosa $F=ma=m\frac{2v}{t}$.

Recimo da je stijenka okomita na x os. Sada, ako se čestica giba nekom brzinom prema stijenki (pod nekim kutem), nakon sudara jedino njena x komponenta brzine se promijeni te prijeđe iz v_x u $-v_x$. Dakle, sila na stijenku je $F=m\frac{2v_x}{t}$.

Ako se sudar dogodi unutar vremena t, onda je čestica unutar udaljenosti $d=v_xt$ od stijenke. Ako je stijenka površine A, onda se čestica nalazi u dijelu spremnika volumena $V'=Ad=Av_xt$. Kako unutar volumena V' imamo $N'=n\cdot V'$ čestica, vrijedi da se unutar tog volumena nalazi $N'=ntv_xA$ mnogo čestica. Nadalje, od tih čestica pola ih se u prosjeku giba prema stijenki, a pola u suprotnom smjeru (od stijenke) jer su svi smjerovi jednako vjerojatni pa se otprilike $N_{prema}=\frac{1}{2}ntv_xA$ mnogo čestica giba prema stijenki.

Kada bi se sve čestice gibale istom brzinom, onda bismo očekivali N_{prema} mnogo sudara unutar vremena t. Dakle, sila na stijenku zbog jedne čestice je $m\frac{2v_x}{t}$, a unutar vremena t dogodit će se $N_{prema}=\frac{1}{2}ntv_xA$ mnogo sudara. Ukupna sila je stoga:

$$N_{prema}m\frac{2v_x}{t} = \frac{1}{2}ntv_x Am\frac{2v_x}{t} = nv_x^2 Am$$

Naravno, nije istina da se sve čestice gibaju istom brzinom (neke će udariti jače o stijenke, a neke slabije). Ovo što smo dobili je sila koju predviđa samo jedna čestica (kada bi sve druge bile slične njoj). Dakle, ne možemo samo pozbrajati sve sile nego ih moramo i usrednjiti. Sila je dakle $F = n \langle v_x^2 \rangle Am$, a tlak:

$$p = \frac{F}{A} = \frac{n\langle v_x^2 \rangle Am}{A} = nm\langle v_x^2 \rangle$$

Ovdje imamo samo x-komponentu brzine (onu komponentu koja ide prema stijenki i bitna je za silinu sudara). Cijela brzina je

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle.$$

Ako pretpostavimo da su svi smjerovi jednako vjerojatni, onda $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$. Ovo daje: $\langle v^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle$, tj. $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$ Dakle,

$$p = nm\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3}nm\langle v^2 \rangle = \frac{1}{3}\frac{N}{V}m\langle v^2 \rangle$$

Konačno, imamo $pV=\frac{1}{3}Nm\langle v^2\rangle=\frac{2}{3}N\frac{1}{2}m\langle v^2\rangle$. Sada definiramo $\frac{3}{2}kT=\frac{1}{2}m\langle v^2\rangle$ tako da se $\frac{2}{3}$ i $\frac{3}{2}$ pokrate:

$$pV = \frac{2}{3}N\frac{1}{2}m\langle v^2\rangle = \frac{2}{3}N\frac{3}{2}kT = NkT$$

10.2 Toplinski kapacitet idealnog plina

Možemo dati eksplicitan izraz za toplinski kapacitet idealnog plina. Prvo, unutrašnja energija je samo srednja ukupna energija, što je za idealni plin (čestice ne međudjeluju) samo srednja ukupna kinetička energija. Dakle, ako imamo N čestica, unutrašnja energija je $U=N\frac{1}{2}m\langle v^2\rangle$. Sjetimo li se definicije temperature za idealni plin $\frac{3}{2}kT=\frac{1}{2}m\langle v^2\rangle$, onda $U=\frac{3}{2}NkT$.

Pretpostavimo da idealnom plinu dovodimo energiju u obliku topline i pretpostavimo da se volumen plina ne mijenja. Dakle, sva toplina odlazi na povećanje unutrašnje energije (a rad koji plin obavlja je 0). Kada se temperatura idealnog plina poveća za 1K, njegova unutrašnja energija će se povećati za $\frac{3}{2}Nk$ prema gornjoj formuli. Ovo znači da je toplinski kapacitet idealnog plina $C_V = \frac{3}{2}Nk$.

Nije lagano raditi direktno s brojem čestica N jer je to obično izuzetno veliki broj. Zato uvodimo pojam množine n koji mjerimo u mol (molima). Kažemo da imamo 1 mol tvari, kada imamo točno $N_A = 6.02214076 \cdot 10^{23}$ čestica te tvari (ovo je tzv. **Avogadrova konstanta**). Dakle, 2 mola bi bilo otprilike $2 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} = 12.044 \cdot 10^{23}$ čestica. Općenito, ako imamo n mola tvari, onda to znači da imamo $N = n \cdot N_A$ čestica te tvari.

Masa tvari, recimo, ovisi o količini čestica i masi svake čestice. Tako će 1mol vodika biti puno lakši od 1mol željeza jer, iako imamo isti broj čestica, jedan atom željeza je puno masivniji od jednog atoma vodika. Primijetimo da broj mola tvari možemo pronaći tako da izmjerimo cjelokupnu masu tvari i podijelimo je s masom jednog mola te tvari (tzv. molarna masa).

Pitanje je onda kako dobiti masu jednog mola. Zapravo, vjerojatno nije jasno uopće zašto je 1mol definiran baš tim brojem čestica. Ranija definicija je bila drukčija, a ideja je bila da N_A bude otprilike broj protona (ili neutrona jer oni imaju vrlo sličnu masu) koji su potrebni da bismo imali 1g tvari. Molarnu masu dakle lagano dobijemo ako znamo koliko nukleona (proton + neutron) ima u jednoj molekuli te tvari. Ako je riječ o vodi (H_2O) , kisik ima 16 nukleona (6 protona i 6 neutrona), a vodik 1 proton, stoga u vodi imamo ukupno 18 nukleona, tj. masa jednog mola vode je 18g. Iz ovoga je jasno da mole možemo koristiti bez da ikad izmjerimo stvarni broj čestica pa su oni puno praktičniji¹³.

 $^{^{13}}$ Pitanje doduše stoji - kako su ljudi uopće izmjerili da N_A ima navedenu vrijednost s tom ranijom definicijom? Možemo npr. koristiti Einsteinovu analizu Brownovog gibanja - on je dobio da difuzijska konstanta (koja se može mjeriti) ovisi o Avogadrovoj konstanti

Umjesto s Boltzmanovom konstantom, sada je lakše raditi sa tzv. **plin-skom konstantom** R, koja je definirana tako da vrijedi Nk = nR. Za 1mol plina onda imamo da (otprilike)

$$N_A k = 6.022 \cdot 10^{23} \cdot 1.3806 \cdot 10^{-23} \text{J/K} = 8.314 \text{J/K}.$$

Dakle, konstanta R je dana izrazom 1mol· $R=N_Ak=8.314\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}}$ pa $R=8.314\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{Kmol}}$. Koristeći konstantu R, unutrašnja energija postane $U=\frac{3}{2}nRT$.

Dakle, toplinski kapacitet idealnog plina je $C_V = \frac{3}{2}nR$. Umjesto specifičnog kapaciteta koji mjeri toplinu koju je potrebno dovesti kilogramu tvari, ovdje je zgodnije koristiti **molarni toplinski kapacitet** $c_n = \frac{C}{n}$, tj. toplinu koju je potrebno dovesti molu tvari da bi se temperatura povisila za 1K. Dakle, $c_n = \frac{3}{2}R = 1.5 \cdot 8.314 = 12.471 \text{J/Kmol}$ - da bismo zagrijali 1mol idealnog plina za 1K treba uložiti 12.471 penergije.

10.3 Posebni slučajevi

Jednadžba stanja idealnog plina dakle glasi pV = NkT, odnosno ako koristimo plinsku konstantu R = 8.314 J/K mol, koja je definirana relacijom nR = Nk, onda:

$$pV = nRT$$

Ovdje su p, V i T tlak volumen i temperatura plina (u kelvinima). n je količina tvari (množina) mjerena u mol (molima).

Primijetimo da nam zakon idealnog plina omogućuje da odredimo temperaturu apsolutne nule (u °C), odnosno ledište vode (u K). Naime, ako imamo idealni plin sačinjen od određenog broja čestica (množine n) te ga držimo na određenom tlaku, onda imamo da je $T = \frac{p}{nR}V = cV$ gdje je $c = \frac{p}{nR}$ konstanta koju lagano odredimo eksperimentalno (ohladimo sustav za npr. 1°C i vidimo koliko se volumen promijenio). Dakle, kako smanjujemo temperaturu, volumen opada. Apsolutna nula je hipotetska temperatura pri kojoj bi volumen ovakvog idealnog plina bio 0. Označimo temperaturu ledišta vode (u K) s a. Temperaturu u K (T) iz temperature u °C (T_C) dobijemo tako da dodamo a, dakle $T = T_C + a$. Zakon idealnog plina sada daje $T_C + a = cV$.

i još nekim parametrima (npr. viskoznost) koje isto možemo mjeriti. S druge strane, precizniji rezultat je došao iz mjerenja naboja elektrona (Millikan, 1910). Onda koristeći već izmjerenu Faradayevu konstantu (električni naboj mola elektrona) dobijemo broj elektrona u jednom molu.

Neka je V_0 volumen plina na $T_C = 0$ °C, onda temperaturu apsolutne nule dobijemo kao $a = cV_0$. Dobije se a = 273.15.

Eksperimentalno, vrijednost konstante R možemo pronaći na sljedeći način. Prvo odredimo volumen koji zauzima 1mol nekog plina (npr. 1g vodika) pri "standardnim uvjetima", tj. atmosferskom tlaku ($p_0 = 1$ atm = 101325Pa) i temperaturi od $T_0 = 273.15$ K = 0°C. Dobije se otprilike $V_0 = 22.4$ L, a ovo je dovoljno da iz zakona idealnog plina odredimo plinsku konstantu $R = \frac{p_0V_0}{1\text{mol} \cdot T_0}$. Nakon što smo odredili R, možemo dobiti i Boltzmanovu konstantu k, ukoliko smo izmjerili Avogadrovu konstantu N_A jer $1\text{mol} \cdot R = N_A k$. Dakle, zakon idealnog plina omogućuje određivanje Boltzmanove konstante.

Jednadžba idealnog plina nam govori da:

- Povećanjem količine tvari n pri konstantnoj temperaturi T i volumenu V moramo povećati i tlak p ne bi li jednakost vrijedila (povećamo li desnu stranu i lijeva se mora za istu vrijednost povećati) Ovo se događa npr. kada pumpamo gume na autu ili bicikli zrak je na konstantnoj temperaturi unutar gume konstantnog volumena. Naime, ako više čestica udara o stijenke posude, tlak je tim veći.
- Povećanjem količine tvari n pri konstantnoj temperaturi i tlaku, moramo povećati volumen (kao što je slučaj kod balona za napuhivanje).
 Ako se stijenke posude mogu gibati, onda veći broj čestica ukupno jače udara o stijenke (ukupni transfer količine gibanja je veći) i stijenke će se pomaknuti prema vani (volumen se povećava).
- Držimo li količinu tvari konstantnom, povećanje temperature pri konstantnom volumenu mora dovesti do povećanja tlaka, tj. smanjenje temperature do smanjenja tlaka. Naime, ako povećamo temperaturu, povećavamo i brzinu nasumičnog gibanja čestica, što znači da one jačom silinom udaraju o stijenke. Primjerice, kada otvorimo frižider, topli zrak uđe unutra, a kada zatvorimo frižider taj topli zrak se ohladi (na konstantom volumenu = zapremnina frižidera), stoga unutar frižidera pada tlak. Vani je tlak uvijek isti (= atmosferskom), stoga je ovo razlog zašto je frižider teško otvoriti odmah nakon što smo ga zatvorili.
- Držimo li količinu tvari konstantnom, povećanje temperature mora pri konstantnom tlaku dovesti do povećanja volumena. Naime, ako se stijenke posude mogu gibati, kada povećamo temperaturu, povećat ćemo

i silinu kojom čestice udaraju o stijenke, stoga će se stijenke pomaknuti prema vani (volumen će se povećati). Primjerice, zagrijavamo li balon na napuhivanje, vidjet ćemo da se on polako počinje širiti.

Napomenimo da je zakon idealnog plina samo model ¹⁴. Pravi plin se ne ponaša točno na takav način. Postoji bolji opis - Van der Waalsov model (koji je isto samo gruba aproksimacija stvarne situacije, ali uračunava sile među molekulama plina i konačni volumen čestica plina). Primjerice, u Van der Waalsovom modelu se može pokazati da plin ako ga dovoljno ohladimo ili komprimiramo mijenja agregatno/fazno stanje (s druge strane idealni plin ostaje plin koliko god ga mi hladili ili komprimirali).

10.4 Unutrašnja energija i ekviparticijski teorem

Valjalo bi malo detaljnije razmotriti definiciju $\frac{3}{2}kT=\frac{1}{2}m\langle v^2\rangle$. Ovaj 3 možemo shvatiti kao dimenziju prostora u kojem se čestice plina gibaju. Naime:

- Pretpostavimo da imamo čestice mase m koje se gibaju samo duž x osi. Recimo da im je srednja brzina $\langle v_x^2 \rangle$. Onda je srednja kinetička energija $\frac{1}{2}m\langle v_x^2 \rangle$. Sada definirajmo (nova definicija!) $\frac{1}{2}kT = \frac{1}{2}m\langle v_x^2 \rangle$.
- Za česticu koja se giba po nekoj ravnini, srednja kinetička energija ima dvije komponente (x i y): $\frac{1}{2}m\langle v^2\rangle = \frac{1}{2}m\langle v_x^2\rangle + \frac{1}{2}m\langle v_y^2\rangle$. Pretpostavimo li da su svi smjerovi jednako vjerojatni (izotropnost), onda vrijedi $\langle v_x^2\rangle = \langle v_y^2\rangle$. Dakle, $\frac{1}{2}m\langle v^2\rangle = m\langle v_x\rangle = kT$.

¹⁴Filozofska digresija: ista je situacija i s drugim jednadžbama u fizici. Kada fizičari govore o "fundamentalnim zakonima" misle na najpreciznije zakone koje su do sada pronašli. Ti zakoni su, ipak, samo aproksimacija stvarnosti, a ne zakoni po kojima se priroda egzaktno ponaša. Fizika ne daje "istinu" o prirodi (što god to značilo), već modele koji više ili manje precizno mogu opisati prirodu. Primjerice, slobodni pad se može opisati kao djelovanje sile teže na neko tijelo (Newton) ili kao gibanje po geodeziku unutar prostor-vremena (Einstein). Ovaj potonji opis/model (Einstein) je točniji u svojim predviđanjima (time i poželjniji), ali istovremeno koristi kompleksniju matematiku pa je određivanje predviđanja teže. Dakle, preciznost dobijemo nauštrb jednostavnosti, što znači da stariji opis neće nestati preko noći (koristan je kada velika preciznost nije od pretjerane važnosti). Napomenimo da se do preciznijih modela često dođe rješavanjem kontradikcija/nekompatibilnosti među postojećim zakonima - tako Einsteinov opis gravitacije odbacuje problematični pojam sile koja djeluje instantno preko velikih udaljenosti (što nije u skladu s principom kauzalnosti). Na umu valja držati poznatu izreku iz statistike: svaki model je pogrešan, ali neki modeli su korisni.

• Naravno, kada se čestice gibaju u 3D prostoru, imamo 3 komponente $\frac{1}{2}m\langle v^2\rangle = \frac{1}{2}m\langle v_x^2\rangle + \frac{1}{2}m\langle v_y^2\rangle + \frac{1}{2}m\langle v_z^2\rangle$, a izotropnost daje $\langle v_x^2\rangle = \langle v_y^2\rangle = \langle v_z^2\rangle$. Dakle, $\frac{1}{2}m\langle v^2\rangle = \frac{3}{2}m\langle v_x^2\rangle = \frac{3}{2}kT$, što odgovara staroj definiciji.

Unutrašnja energija je samo srednja ukupna energija pa za N čestica iznosi $U=N\frac{1}{2}m\langle v^2\rangle=N\frac{f}{2}kT$ gdje je f=1,2,3 ovisno o tome nalazimo li se na pravcu, ravnini, ili u prostoru.

Dakle, ideja je da brojnik f broji "stupnjeve slobode" - za plin koji se može gibati samo duž 1D pravca to je 1, za plin koji se može gibati samo po nekoj 2D ravnini, to je 2, a za plin u 3D prostoru to je 3.

Znači, svaki stupanj slobode daje još $\frac{1}{2}kT$ termalne energije. Ekviparticijski teorem nam garantira da ovo ne vrijedi samo za translacijsko gibanje (kinetičku energiju), već se trend nastavlja čak i kada imamo npr. rotaciju ili vibraciju molekule. Oba efekta se isto mogu prikazati kao kvadratna funkcija, a iz toga slijedi da, nakon što usrednjimo energiju, dobijemo da je ona jednaka termalnoj energiji $\frac{1}{2}kT$. Recimo, vibracije molekule možemo shvatiti kao elastični efekt i modelirati ga kao oprugu kojoj je elastična potencijalna energija $\frac{1}{2}\kappa x^2$, a rotacije molekule daju rotacijsku energiju $\frac{1}{2}I\omega^2$.

Kada imamo dvoatomsku molekulu, ona se može gibati u prostoru, što daje 3 stupnja slobode. Molekula se može i rotirati, što daje još 2 stupnja slobode. Naime, energija rotacije u 3D prostoru je dana $\frac{1}{2}I_x\omega_x^2 + \frac{1}{2}I_y\omega_y^2 + \frac{1}{2}I_z\omega_z^2$, što su zapravo 3 stupnja slobode, ali rotacija duž osi koja veže dva atoma molekule je zanemarive energije (ako uzmemo da su atomi točkasti, onda je moment inercije I duž te osi praktički 0).

Ako uračunamo vibracije tih dvaju atoma, to su još 2 stupnja slobode. Naime, ako promatramo dvije kuglice na opruzi koja se ne giba niti rotira, onda je ukupna energija zbroj kinetičke energije zbog međusobnog gibanja dvaju atoma i potencijalne energije $\frac{1}{2}\kappa x^2$ zbog sabijanja opruge. Vidimo da plin dvatomskih molekula ima ukupno 7 stupnjeva slobode pa mu je, po ekviparticijskom teoremu, unutrašnja energija $U=N\frac{7}{2}kT$. U kontekstu ekviparticijskog teorema, temperaturu možemo shvatiti kao srednju energiju čestice po stupnju slobode.