

## Predavanje 2

### Uvod

Termodinamika je znanost o energiji. (A ne samo o toplini!). Termodinamika je nauka koja izučava pojave nastale međusobnim pret-varanjem toplinske i drugih oblika energije (mehaničke, kemijske, električne). Iskustvena je spoznaja da se iz mehaničkog rada dobiva toplina. Znamo da se radom, npr. trljanjem, mehanička energija pretvara u toplinsku (dobivanje vatre u staro doba).

Pronalazak parnog stroja i njegova primjena u transportu i proizvodnji dovela je do naglog razvoja industrije koja je zahtijevala sve veće i ekonomičnije strojeve. Da bi se tom zahtjevu udovoljilo, nužno je bilo proučiti procese koji se u tim strojevima zbivaju. To je bila osnovna i prva zadaća termodinamike. Zato možemo reći da se termodinamika javila i razvila kao teorijska osnova termotehnike. Naravno, ona je u svom daljnjem razvoju izišla vrlo brzo iz tih granica i uključila se u istraživanja mnogih fizikalnih, kemijskih i drugih pro-cesa. Dakle, termodinamika se razvila, povijesno gledano, kroz rješavanje problema parnog stroja, odnosno proučavanjem mehanizma pretvorbe topline u mehanički rad. Klasična termodinamika razvila se više zahvaljujući empirijskim potrebama nego teorijskim razmatranjima. Osnovna i prva zadaća termodinamike: proučavanje procesa u strojevima- cilj veća ekonomičnost. Termodinamika se razvila iz saznanja dobivenih eksperimentima i zasniva se na eksperimentalno utvrđenim zakonima, tj. zakonima termodinamike. *To su:*

- Prvi postulat ravnoteže -svaki sistem prirodnih tijela teži ravnotežnom stanju, a kada ga postigne, sistem više nije sposoban da se sam od sebe mjerljivo promijeni.
- Drugi postulat ravnoteže
- Prvi zakon termodinamike
- Drugi zakon
- Treći zakon

Termodinamički zakoni:

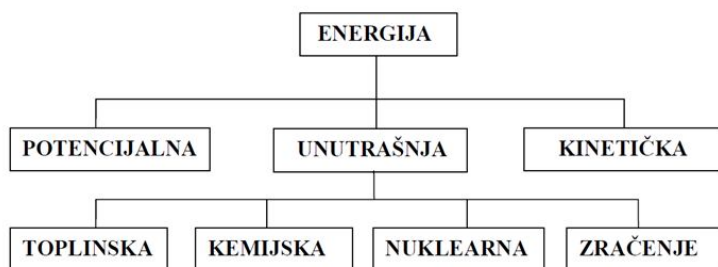
- Prvi zakon termodinamike je proširenje općeg prirodnog zakona na toplinske pojave. To je zakon o očuvanju i pretvorbama energije.
- Drugi zakon termodinamike ukazuje na smjer odvijanja procesa koji se zbivaju u prirodi koja nas okružuje i izražava osobitost tih procesa.
- Treći zakon termodinamike omogućuje da se jednoznačno odredi važna termodinamička veličina stanja – entropija.

Istorijski, termodinamika je potekla iz čovjekovog nastojanja da na neki način pretvori toplotu u mehanički rad. Termodinamika- veza između toplote, rada i energije.

### ENERGIJA

**Općenito, energija je sposobnost obavljanja rada odnosno savladavanja sile ( $F$ ) na nekom putu ( $s$ )». Ta definicija objedinjuje sve oblike energije, a koliko će se pojedinog oblika energije utrošiti za neku radnju zavisi o njenoj sposobnosti (kvaliteti) da se transformira u rad. Energija je kvalitetnija što se njen veći udjel može transformirati u rad.**

## Podjela



**Potencijalna energija** – je posljedica djelovanje gravitacije( $g$ ) na masu tijela ( $m$ ) u Zemljinom gravitacijskom polju:

**Kinetička energija** – je energija kretanja, koju treba dovesti da bi tijelo mase ( $m$ ) postiglo brzinu ( $v$ ):

**Unutrašnja energija** - energija sadržana na razini molekula i atoma

**Toplinska** – unutrašnja kinetička energija kretanja molekula

**Kemijska** – unutrašnja energija promjene hemijskoga spoja (izgaranje)

**Nuklearna** - unutrašnja energija na razini jezgre atoma koja može biti:

- energija fisije - razbijanje jezgre
- energija fuzije – spajanje jezgara
- Zračenje – unutrašnja energija na razini dijelova atoma (jezgre i elektronskog omotača)

### Osnovni oblici energije u energetske sistemima

- Toplinska
- Mehanička

Toplinska energija je:

*haotična, ne-uređena, ne-usmjerena, ne-organizirana, ne može pomicati stvari, samo se djelomično može transformirati u radnju (kružni procesi), manje je vrijedna.*

Mehanička energija je:

*organizirana, usmjerena, može pomicati stvari (sila x put), više je vrijedna, u potpunosti se može transformirati u toplinu (trenje).*

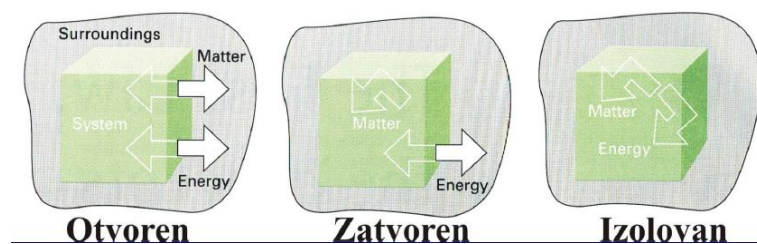
Osnovni termodinamički pojmovi:

- termodinamički sistem
- termodinamičke osobine

- termodinamičko stanje sistema
- termodinamički parametri stanja
- termodinamičke funkcije stanje sistema
- termodinamička ravnoteža i nulti zakon termodinamike
- termodinamički proces

Termodinamički sistem: Sistem: deo svijeta koji je izabran za termodinamičko razmatranje- ili skup objekata koji čine cjelinu i koji može razmjenjivati energiju sa sistemom. Sistem može biti neka mašina, elektrohemijska ćelija, živa ćelija...

Napomena: zavisno o tome da li mogu razmijenjivati energiju (ili masu) sa svojom okolinom sistemi mogu biti: Zatvoreni, Otvoreni, Izolovani



U termodinamici je važno jasno definisati šta jeste a šta nije dio sistema. Samo tada se može jednoznačno opisati prenos energije u sistem i iz sistema. Termodinamika je ukorijenjena u mnoge praktične probleme: Benzinski motor u automobilu, mlazni motori u avionu, raketni motori u lansirnom vozilu.

Termodinamički proces: prelaz iz jednog stanja sistema u drugo.

Termodinamički sistem se opisuje *termodinamičkim osobinama ili promenljivim*:

- *Ekstenzivne osobine sistema zavise od količine materije i aditivne su (masa, zapremina, unutrašnja energija, entalpija...)*

$$m = m_1 + m_2$$

- *Intenzivne osobine sistema ne zavise od količine materije i nisu aditivne (temperatura, pritisak, gustina...)*

$$p \neq p_1 + p_2$$

### Funkcije stanja i funkcije procesa

Fizikalne veličine koje ne ovise o procesu kojim sistem prelazi iz jednog stanja u drugo, već samo o početnom i konačnom stanju su funkcije stanja (parametri):

- pritisak,
- zapremina (volumen),
- temperatura
- unutrašnja energija

Fizikalne veličine koje ovise o procesu kojim se sistem prevodi iz jednog stanja u drugo stanje su funkcije stanja procesa:

- toplina
- rad

**Volumen** je prostor što ga ispunjava zadana masa neke tvari. Pri konstantnim fizikalnim uvjetima, volumen tvari ovisan je o masi tvari. Zbog toga se kao osnovna termodinamička veličina stanja radije koristi specifični volumen, a to je volumen kojeg zauzima jedinica mase tvari.

$$v = \frac{V}{m}$$

$v$  = specifični volumen,  $m^3 kg^{-1}$

$V$  = ukupni volumen,  $m^3$

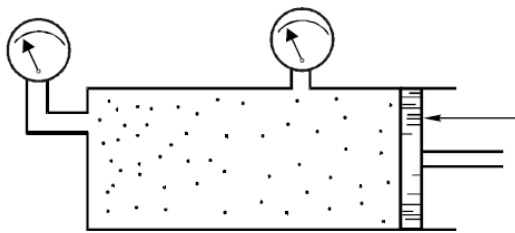
$m$  = masa tvari,  $kg$

Specifične veličine se, dakle, odnose na 1 kg tvari. Drugi fizikalni uvjeti, kao što je promjena temperature ili tlaka, mogu dakako promijeniti volumen kao i specifični volumen. Recipročna vrijednost specifičnog volumena je gustoća tvari:

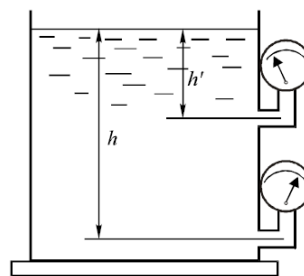
$$\rho = \frac{1}{v} = \frac{m}{V}, kg m^{-3}.$$

**Pritisak**,  $p$  je sila koja djeluje okomito na jedinicu površine.

$$p = \frac{F}{A}, N m^{-2}.$$



Slika: Pritisak zbog vanjskog opterećenja



Slika: pritisak zbog vlastite težine

Kod tekućina i plinova tlak djeluje na graničnim površinama i unutrašnjosti sustava. Sila,  $F$  može biti prouzrokovana vlastitom težinom medija ili vanjskim opterećenjem .

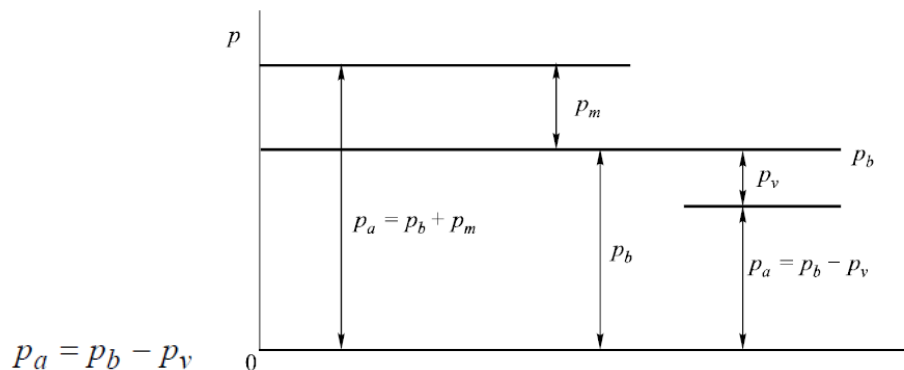
Razlikujemo apsolutni tlak, nadtlak i sniženi tlak ili podtlak (vakuum).

Nadtlak i sniženi tlak - odnose se na atmosferski tlak,

Apsolutni tlak ukupni tlak kojim djeluje plin ili para. Apsolutni tlak predstavlja zbroj barometarskog i manometarskog tlaka, tj.  $p_a = p_b + p_m$

Ako je tlak u nekoj posudi manji od barometarskog, taj podtlak ili vakuum očitava se na vakuummetru.

U tom slučaju apsolutni tlak je jednak razlici barometarskog tlaka i vrijednosti koju pokazuje vakuummetar



Da bi mogli potpuno definirati neko stanje tvari neophodno je upoznati neke veličine stanja pomoću kojih se mogu izračunati i ostale veličine. Neke od tih veličina mogu se direktno mjeriti mjernim instrumentima, a druge, koje nisu direktno dostupne mjerenju, mogu se pomoću prikladnih jednadžbi relativno jednostavno izračunati. Od veličina koje se direktno mogu mjeriti su:

- volumen,  $V$
- masa,  $m$
- tlak,  $p$
- temperaturu,  $T$

Veličine koje se ne mogu mjeriti direktno su: unutarnju energiju,  $u$ , entalpiju,  $h$  i entropiju,  $s$ .

Veličine stanja koje možemo direktno mjeriti međusobno povezuje matematički izraz koji nazivamo jednadžba stanja. Pomoću jednadžbe stanja mogu se, za neko stanje, iz zadanih veličina odrediti i ostale veličine koje ta jednadžba povezuje.

$$p = f_1(v, T)$$

$$v = f_2(p, T)$$

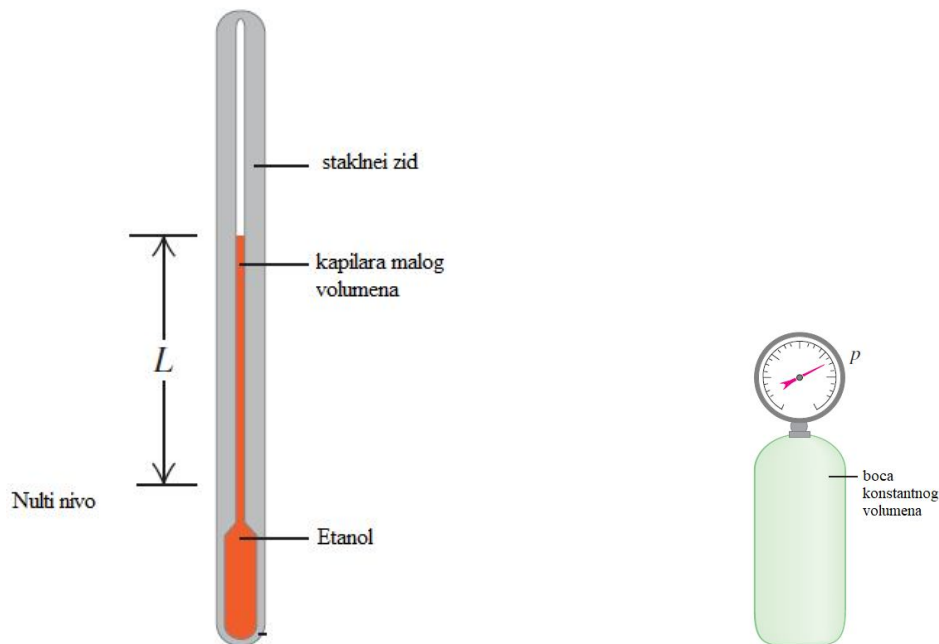
$$T = f_3(p, v)$$

### Temperatura i termički ekvilibrijum

Koncept temperature je ukorijenjen u kvalitativne pojmove "topline" i hladnoće"- bazirano na osjećaju. Tijelo koje osjeća toplinu obično ima višu temperaturu, nego slično tijelo koje osjeća hladnoću. Temperatura je takođe povezana sa kinetičkom energijom molekula materijala. Korištenjem temperature kao mjere topline ili hladnoće možemo konstruisati temperaturnu skalu:

1. Kada sistem postaje topliji, tečnost (npr alkohol) se širi u cijevi i povećava se L-dužina

Promjena temperature uzrokuje promjenu volumena tečnosti



2. Drugi primjer termometra je sa gasom u boci konstantne zapremine. Pritisak  $p$ , se povećava ili smanjuje kako gas postaje topliji ili hladniji.

3. Električni otpor  $R$  žice, se mijenja kako ona postaje toplija ili

$L$  (dužina),  $p$ , ili  $R$  se mijenja topline ili hladnoćom- svaka se može koristiti za konstrukciju termometra.

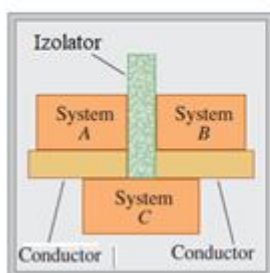
Ako se dva sistema odvoje izolatorom, međusobni uticaji će biti sporiji . Ekvilibrjum- stanje kada se temperatura ne mijenja- interakcija između termometra i tijela čiju temperaturu mjerimo ne dovodi do promjena

Početak: sistemi A, B, C nisu u termičkoj ravnoteži

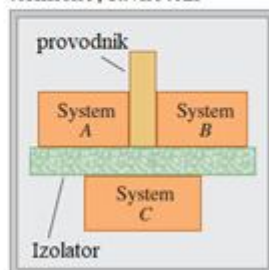
A i B su razdvojeni idealnim izolatorom, do se C nalazi u kontaktu sa A i B.

Šta se dešava ako C razdvojimo izolatorom od A i B, i postavimo provodnik između A i B ?

a) Ako su sistemi A i B i termičkoj ravnoteži sa sistemom C



b)... onda su i sistemi A i B u termičkoj ravnoteži



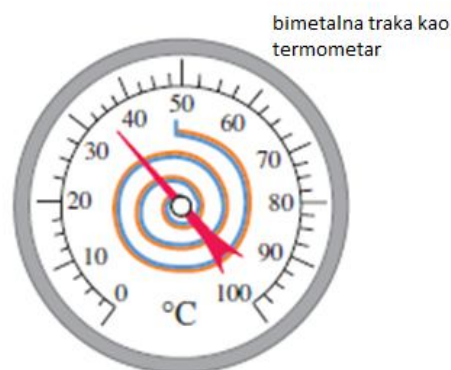
Nulti zakon: *Ako je C sistem u početnoj termičkoj ravnoteži sa A i B, onda su i A i B takođe u termičkoj ravnoteži.* Nulti zakon- fundamentalan za 1. 2. 3. zakon termodinamike. Ako je C termometar, u kontaktu sa A i B. U termičkom ekvilibrijumu, termometar mjeri temperaturu A i B sistema. Dakle, A i B imaju istu temperaturu. Eksperiment pokazuje da na termički ekvilibrijum ne utiče postojanje izolatora. Očitanje temperature sistema C se neće promijeniti bez obzira da li je bio u kontaktu samo sa A ili samo sa B sistemom.

*Dva sistema su u termičkom ekvilibrijumu samo ako imaju istu temperaturu.* Dakle termometar mjeri svoju vlastitu temperaturu (mora biti u ravnoteži sa drugim tijelom, dakle temperature su iste)

- Da bi se uređaj od cijevi pretvorio u koristan termometar, na zidu cijevi moramo označiti ljestvicu s brojevima.
- povijesno je korišteno mnogo različitih shema.



Ova traka se obično formira u spiralu, s vanjskom krajem pričvršćen za kućište termometra, a unutrašnji kraj pričvršćen za pokazivač



Pokazivač se okreće usljed promjene temperature

## Temperatura i temperaturna skala

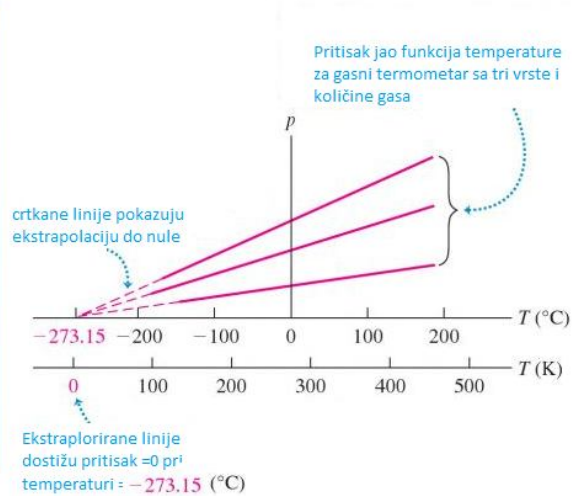
Kod kalibracije dva termometra, npr u obliku cjevčice (sa tečnošću) i otporničkog tipa, oni ne moraju odmah pokazati istu temperaturu na 0 °C i 100 °C. Temperaturna skala uvijek zavisi od karakteristika materijala koji se koristi. Idealno bi bilo definisati skalu koja ne zavisi od korištenog materijala. U tu svrhu se moraju koristiti određeni principi termodinamike.

Gasni termometar je sličan idealnom. Princip rada gasnog termometra je da pritisak gasa pri konstantnoj zapremini raste pri porastu temperature. Da bi kalibrisali gasni termometar, mjeri se pritisak pri dvije temperature i to 0 °C i 100 °C i ucrtamo te dvije tačke na dijagram. Zatim se očitaju sa grafika temperature koje odgovaraju nekom drugom pritisku.

(a) gasni termometar



b) Grafik pritiska u odnosu na temperaturu pri konstantnoj zapremini za tri različita tipa i količine gasa



Ova ekstrapolacija pritisak –temperatura je osnova za temperaturnu skalu . To je Kelvinova skala

Ima vrijednost nula pri toj temperaturi odnosno:  $T_K = T_C + 273.15$

Celzijusova skala ima dvije fiksne tačke i to:

- Normalna temperatura smrzavanja
- Temperatura ključanja

Kelvinova skala:

- Samo jedna referentna temperatura

Odnos bilo koje dvije temperature  $T_1$  i  $T_2$  na Kelvinovoj skali je proporcionalan odnosu pritisaka  $p_1$  i  $p_2$ .

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2}{p_1}$$

Da bi definisali temperaturu  $T$  trebamo jedno stanje

Trojna tačka. Jedinstvena kombinacija temperature i pritiska pri kojim koegzistiraju led, tekuća, vodena para. Javlja se pri temperaturi  $0,01^\circ\text{C}$  i pritisku od  $610\text{Pa}$  ( $0,06\text{ atm}$ )

$$T = T_{\text{triple}} \frac{p}{p_{\text{triple}}} = (273.16\text{ K}) \frac{p}{p_{\text{triple}}}$$

*Gasni termometri niskog pritiska koriste razne gasove i vrlo su slični ali su veliki , glamazni i sporo postižu termičku ravnotežu. Zato se koriste za kalibraciju drugih termometara.*

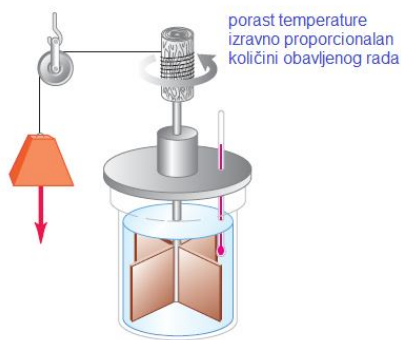


## Količina toplote

Temperatura se definiše kao veličina ili parametar koja određuje da li je neko tijelo ili sistem u termodinamičkoj ravnoteži sa drugim tijelima ili okolinom. Pojam toplote koristimo da bismo objasnili jedan od načina prenosa energije. Ako se osobine dva sistema A i B ne mijenjanju kada se dovedu u kontakt to znači da su već ostvareni uslovi ravnoteže, i da sistemi imaju istu temperaturu. To je postignuto prelazom toka toplote sa tijela više temperature na tijelo niže temperature.

Veza između toplote i drugih oblika energije

- otkrivena u 18. i 19. stoljeću- Džulov eksperiment
- Posmatrani sistem: voda u toplinski izoliranom spremniku.
- Rad se obavlja na vodi pomoću rotirajućeg kotura s lopaticama, kojom upravljaju blokovi mase  $m$
- Lopatice se okreću pomoću tijela koja se puste da padaju preko koturače



Jedinicu količine toplote možemo definirati na temelju temperaturnih promjena određenog materijala. Kalorija (skraćeno cal) definira se kao količina toplote potrebna za podizanje temperature 1 grama vode s  $14,5^{\circ}\text{C}$  na  $15,5^{\circ}\text{C}$ .

Kilokalorija (kcal), jednaka 1000 cal; kalorija koja vrijedi za hranu je zapravo kilokalorija

Rad trenja 427 kpm, odnosno 4.1868 kJ pretvori u količinu toplote koja zagrije 1 kg vode s  $14,5^{\circ}\text{C}$  na  $15,5^{\circ}\text{C}$ . Ova količina toplote uzeta je za jedinicu i nazvana kilokalorijom. Odgovarajuća jedinica toplote pomoću Fahrenheitovih stupnjeva i britanske jedinice je britanska termalna jedinica, ili Btu. Jedna Btu je količina od toplote potrebna za povišenje temperature od 1 kilograma (težine) vode za  $1^{\circ}\text{F}$  sa  $63^{\circ}\text{F}$  na  $64^{\circ}\text{F}$ .

$$1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J}$$

$$1 \text{ kcal} = 1000 \text{ cal} = 4186 \text{ J}$$

$$1 \text{ Btu} = 778 \text{ ft} \cdot \text{lb} = 252 \text{ cal} = 1055 \text{ J}$$

## Specifična toplota

Količina toplote- simbol  $Q$ . Kada je povezan s beskonačno malim promjena temperature  $dT$ , nazivamo je  $dQ$ . Količina toplote  $Q$  potrebna za povećanje temperature mase  $m$  određenog materijala sa  $T_1$  na  $T_2$  je približno proporcionalna promjeni temperature  $\Delta T = T_2 - T_1$ . Takođe je proporcionalna masi tijela  $m$ . Količina toplote takođe zavisi i od materijala.

Za porast temperature 1 kg vode za 1 °C treba 4190 J toplote, ali samo 910 J je potrebno za porast temperature od 1 °C za aluminijum npr.

Specifična toplota  $c$  je mjera koliko je termički materija neosjetljiva na dodavanje energije. Što je specifična toplota materijala veća, više energije se treba dodati da bi došlo do promjene temperature.

$$dQ = mc dT$$

$$c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}$$

$Q$  (ili  $dQ$ ) i (ili  $dT$ ) mogu biti pozitivni ili negativni. Kada je  $Q$  ( $dQ$ ) pozitivno, toplota ulazi u tijelo i njegova temperatura raste. Kada je  $Q$  ( $dQ$ ) negativnom toplota odlazi iz tijela i njegova temperatura opada.

Napomena:  $dQ$  ne predstavlja promjenu iznosa topline sadržane u tijelu. Toplota je ENERGIJA u prolazu –posljedica razlike temperatura.

Specifična toplota vode je približno

$$\begin{array}{c} 4190 \text{ J/kg} \cdot \text{K} \quad 1 \text{ cal/g} \cdot \text{C}^\circ \\ \text{ili} \\ 1 \text{ Btu/lb} \cdot \text{F}^\circ \end{array}$$

Kalorimetrija i promjene stanja (faze)

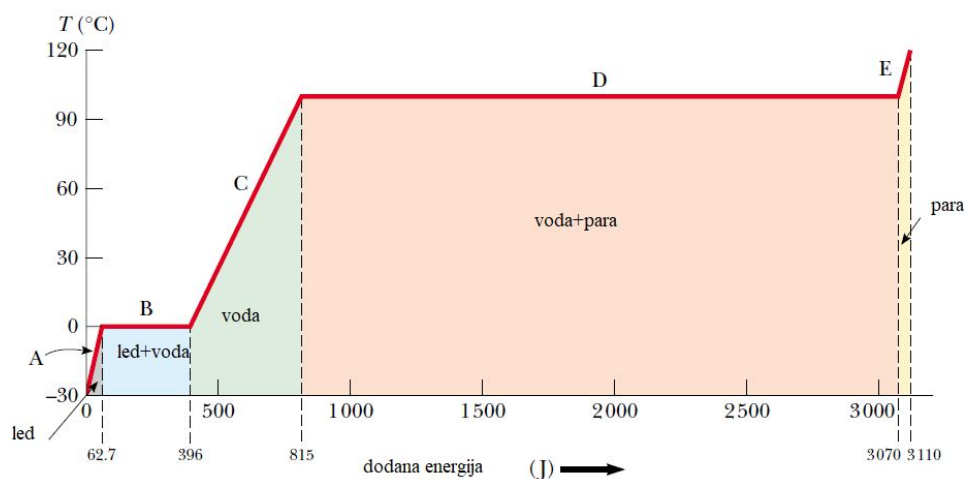
Kalorimetrija- „mjerenje toplote“. Prenos energije (toplote)- povezan je sa promjenom tempertaure

- Toplota- promjene stanja : topljenje leda ili ključanje vode
- Termin „faza“ – koristi se da opiše promjene stanja materije: tečno, čvrsto, gasovito

Kad god se fizički karakteristike tvari mijenjaju iz jednog oblika u drugi- fazna promjena ili promjena stanja:

- iz čvrstog stanja u tečno (topljenje) i
- iz tečnog u plinovito (ključanje)

Ako je  $Q$  potrebna količina energije za promjenu stanja mase tvari  $m$ , omjer  $L = Q / m$  karakterizira termičku karakteristiku te tvari. Ako ova dodata ili oduzeta toplota ne rezultira promjenom temperature  $L$  se naziva latentna toplota (ili toplota fuzije). Da bi razumjeli ulogu latentne toplote u promjenama faze razmotrimo energiju koja je potreban za konverziju 1.00-g kocke leda na -30.0°C u paru na 120 °C.



A-dio promjena temperature od -30 C do 0C. Pošto je specifična toplota leda 2090 j/kgC, iznos energije koju treba dodati je

$$Q = m_i c_i \Delta T = (1.00 \times 10^{-3} \text{ kg}) (2090 \text{ J/kg} \cdot ^\circ\text{C}) (30.0^\circ\text{C}) = 62.7 \text{ J}$$

Latentna toplota topljenja ili isparavanja				
materija	Melting Point (°C)	Latent Heat of Fusion (J/kg)	Boiling Point (°C)	Latent Heat of Vaporization (J/kg)
Helium	-269.65	$5.23 \times 10^3$	-268.93	$2.09 \times 10^4$
Nitrogen	-209.97	$2.55 \times 10^4$	-195.81	$2.01 \times 10^5$
Oxygen	-218.79	$1.38 \times 10^4$	-182.97	$2.13 \times 10^5$
Ethyl alcohol	-114	$1.04 \times 10^5$	78	$8.54 \times 10^5$
Water	0.00	$3.33 \times 10^5$	100.00	$2.26 \times 10^6$
Sulfur	119	$3.81 \times 10^4$	444.60	$3.26 \times 10^5$
Lead	327.3	$2.45 \times 10^4$	1750	$8.70 \times 10^5$
Aluminum	660	$3.97 \times 10^5$	2450	$1.14 \times 10^7$
Silver	960.80	$8.82 \times 10^4$	2193	$2.33 \times 10^6$
Gold	1063.00	$6.44 \times 10^4$	2660	$1.58 \times 10^6$
Copper	1083	$1.34 \times 10^5$	1187	$5.06 \times 10^6$

B-dio 0°C, mješavina leda i vode, energija je potrebna dok se sav led ne otopi

$$Q = m_i L_f = (1.00 \times 10^{-3} \text{ kg}) (3.33 \times 10^5 \text{ J/kg}) = 333 \text{ J}$$

$$396 \text{ J} (= 62.7 \text{ J} + 333 \text{ J})$$

C- dio- temperatura između 0 C i 100 C. Nema promjene stanja, sva dodana energija se koristi za porast temperature

$$Q = m_w c_w \Delta T = (1.00 \times 10^{-3} \text{ kg}) (4.19 \times 10^3 \text{ J/kg} \cdot ^\circ\text{C}) (100.0^\circ\text{C}) = 419 \text{ J}$$

D dio- na 100° C dešava se promjena stanja, promjena iz vode u paru.

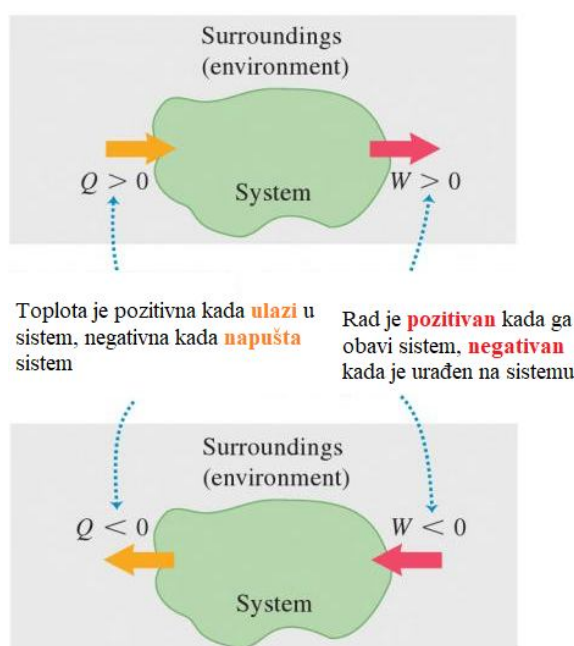
Slično kao kod faze B. Mješavina vode i pare ostaje na 100 °C iako se dodaje energija sve dok se sva tečnost ne konvertuje u paru.

$$Q = m_w L_v = (1.00 \times 10^{-3} \text{ kg}) (2.26 \times 10^6 \text{ J/kg}) = 2.26 \times 10^3 \text{ J}$$

E dio od 100 °C do 120 °C na ovom dijelu krive, kao u dijelovima A i C ne dešavaju se promjene stanja, sva energija ide na porast temperature pare

$$Q = m_s c_s \Delta T = (1.00 \times 10^{-3} \text{ kg}) (2.01 \times 10^3 \text{ J/kg} \cdot ^\circ\text{C}) (20.0^\circ\text{C}) = 40.2 \text{ J}$$

Znak za toplotu i rad u termodinamici



Energetske relacije u termodinamičkom procesu se opisuju preko toplote  $Q$  koja se dodaje u sistem i rada  $W$  koji izvrši sistem.  $Q$  i  $W$  može biti pozitivno, negativno, ili nula.

Rad pri promjeni zapremine

Vrlo jednostavan i čest primjer termodinamičkog sistema je gas zatvoren u cilindru sa pomičnim klipom.

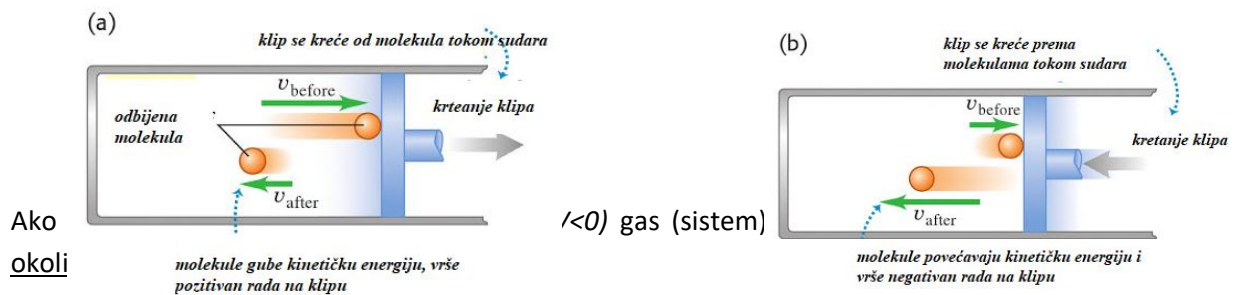
- Motor sa unutrašnjim sagorijevanjem,
- Kompresori u hlađnjacima i klima uređajima

Pri pojašnjavanju - koristi se mikroskopsko gledište temeljeno na kinetičkoj i potencijalnoj energiji pojedinačnih molekula u materijalu, kako bi razvili intuiciju o termodinamičkim veličinama. Međutim glavna načela termodinamike se mogu tretirati u potpunosti na makroskopski način, bez referenciranja na mikro nivo. (Termodinamika se bavi samo pojavama koje se mogu promatrati i mjeriti na makroskopski način pa opažanja u okviru termodinamike nisu izravno povezana s pretpostavkama o strukturi materije).

Neka se posmatra idealni gas smješten u rezervoar čiji je zid pokretan; pokretanjem zida vršimo promjenu zapremine gasa. Dakle pri promjeni zapremine gasa uvijek se mora izvršiti rad.

Ako se klip kreće udesno (širenje), tako da se volumen gasa povećava,  $dV > 0$ , molekule gasa obavljaju pozitivan rad,

Ako se klip kreće ulijevo (sabijanje),  $dV < 0$  obavlja se pozitivan rad na molekulama gasa, tj molekule gasa obavljaju negativan rad.



Ako gas ekspandira,  $dV$  je pozitivno ( $dV > 0$ ) gas (sistem) vrši pozitivan rad, ili, ekvivalentno, okolina čini negativan rad.

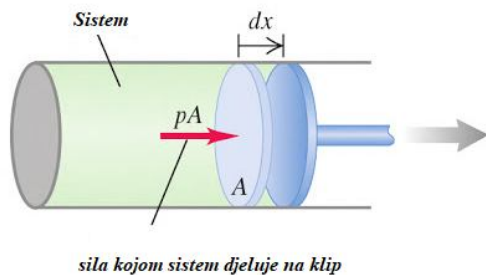
Ako volumen ostaje konstantan izvršeni rad na gasu je jednak nuli.

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

-potrebno je poznavati zavisnost pritiska od zapremine  $p(V)$

Neka se volumen sistema može promijeniti pomjeranjem klipa. (slika). Neka je cilindar poprečnog presjeka  $A$ , a pritisak sistema na klip je  $p$ . Ukupna sila  $F$  kojom sistem djeluje na klip je  $F = pA$ . Ako se klip pomjeri za  $dx$  onda je rad

$$dW = pA dx.$$



$$dW = F dx = pA dx$$

$$A dx = dV$$

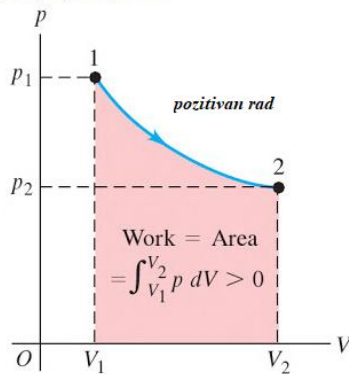
$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

Za rješavanje integrala treba znati kako se pritisak mijenja u funkciji zapremine-  $p-V$  dijagram

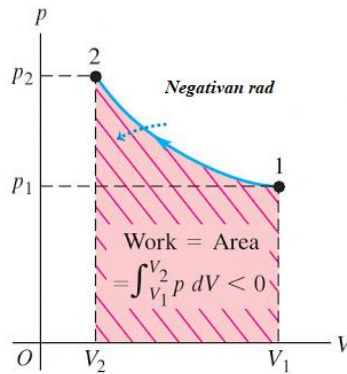
Pritisak sistema se može mijenjati tokom promjene zapremine. Npr u slučaju cilindra automobila kada se klip pomjera naprijed – nazad.

Primjeri  $PV$  dijagrama- kada je rad pozitivan, kada negativan- veza sa putem od početnog do konačnog stanja:

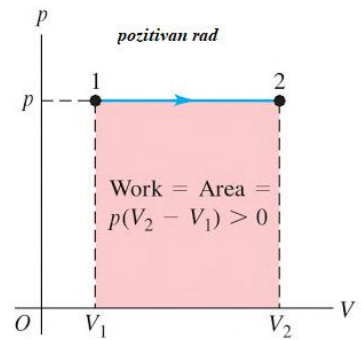
p-V dijagram za sistem koji se širi pri promjenljivoj pritisku



p-V dijagram za sistem koji se sabija sa promjenljivim pritiskom



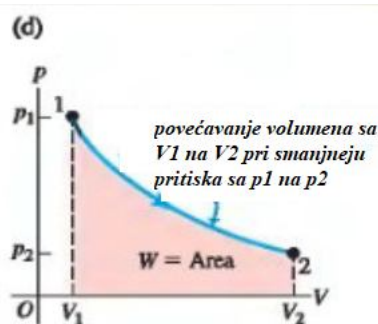
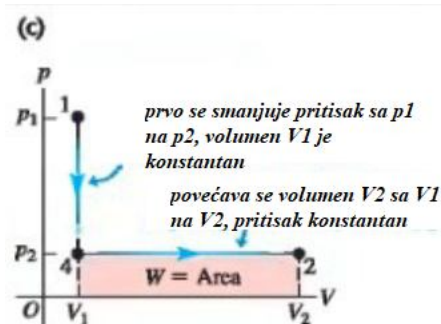
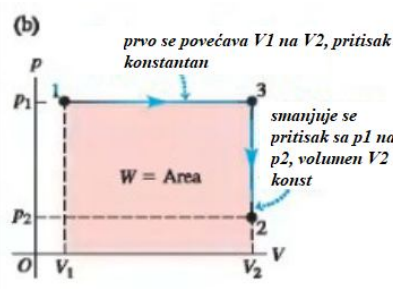
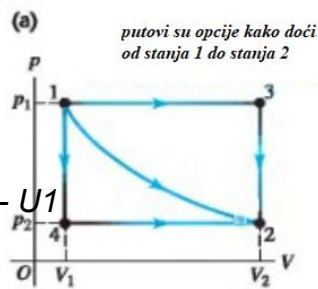
p-V dijagram za sistem koji se širi sa konstantnim pritiskom



## PUTOVI IZMEĐU TERMODINAMIČKIH STANJA

Kod promjene od početnog do konačnog stanja termodinamički sistem prolazi kroz niz međustanja

$$\Delta U = U_2 - U_1$$



Važno: rad koji obavlja sistem ovisi ne samo o početnom i konačnom stanju nego i o međustanjima - putu kojim je sistem došao iz početnog u konačno stanje!

Unutarnja energija i prvi zakon termodinamike

Unutarnja energija-najvažniji koncept termodinamike. Šta je unutarnja energija? Postoji više načina posmatranja npr. Materija se sastoji od : atomi+molekule. Atomi i molekule: partikule.

Možemo uslovno definisati unutarnju energiju sistema kao sumu kinetičkih energija svih konstitutivnih partikula+ suma svih potencijalnih energija interakcije između partikula

*Napomena: unutarnja energija ne podrazumijeva potencijalnu energiju koja nastaje usljed interakcije između sistema i njegove okoline. Ako je sistem čaša vode, i ako je postavimo na višu policu povećat će se gravitaciona potencijalna energija nastala usljed interakcije između čaše i zemlje.*

*Ali ovo nema efekta na interakciju između molekula vode, tako da unutarnja energija vode se ne mijenja.*

Oznaka za unutarnja energiju :  $U$

Kod promjene stanja sistema , mijenja se unutarnja energija od početne do konačne vrijednosti  $\Delta U = U_2 - U_1$

Prenos toplote= prenos energije.

Kada dodamo količinu toplote  $Q$  u sistem a sistem ne izvrši rad tokom procesa ( $W=0$ ), unutarnja energija se poveća za iznos jednak  $Q$  tj.  $\Delta U=Q$ .

Kada sistem izvrši rad  $W$  npr. ekspanzijom protiv svoje okoline (tada je rad pozitivan) i ako se toplota ne dodaje u proces, energija napušta sistem pa unutarnja energija opada. Tada je  $W$  pozitivno,  $\Delta U$  negativno tj.  $\Delta U=-W$ .

Kada se dese i prenos topline i rad, ukupna promjena unutarnje energije je:

$$U_2 - U_1 = \Delta U = Q - W \quad (1)$$

**I ovo je osnova 1.Zakona termodinamike.** Možemo ga napisati i u drugom obliku kao:

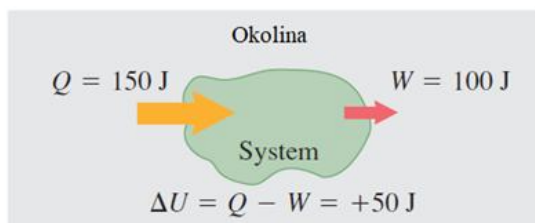
$$Q = \Delta U + W \quad (2)$$

Jednačinu 2 možemo pojasniti na sljedeći način: kada se dodaje toplota  $Q$  u sistem, dio dodane energije ostaje u sistemu mijenjajući njegovu unutarnju energiju za iznos  $\Delta U$ . Kada sistem vrši rad  $W$  protiv svoje okoline,ponovo dio energije napusti sistem.

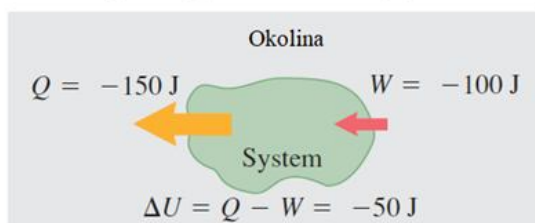
Pošto rad  $W$  i toplota  $Q$  mogu biti pozitivni, negativni ili nula,  $\Delta U$  može biti pozitivno, negativno ili nula za različite procese.



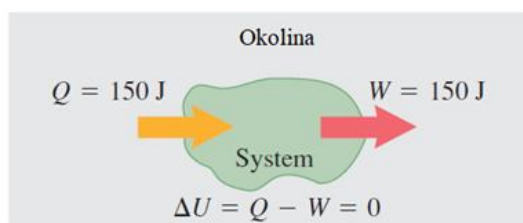
a) U sistem je dodano više toplote nego što je izvršeni rad sistema. **Unutarnja energija sistema raste**



b) Iz sistema odlazi više toplote nego što je izvršeni rad W. **Unutarnja energija sistema se smanjuje**



c) Dodana toplota sistemu je jednaka izvršenom radu sistema. **Unutarnja energija ostaje nepromijenjena.**



Prelaz sistema iz stanja 1 u stanje 2 se može desiti na različite načine-putevi. Ako unutarnju energiju definišemo jednačinom (1), kako znamo da je  $\Delta U$  isto za dvije različite putanje (jer sistem može prelaziti iz jednog u drugo stanje na različite načine) ?

$Q$  i  $W$  nisu isti za različite putanje. Ako bi  $\Delta U$  zavisilo od puta, onda bi definicija unutarnje energije bila dvosmislena . Jedini pravi odgovor je eksperiment . Za različite materijale mjerimo  $Q$  i  $W$  za različita stanja i različite putanje, kako bismo uvidjeli da li se  $\Delta U$  mijenja ili ne. Svi izvedeni eksperimenti su vrlo jasni i nedvosmisleni.

Dok  $Q$  i  $W$  zavi se od putanje,  $\Delta U = Q - W$  je nezavisno od putanje. *Promjena unutanje energije sistema tokom termodinamičkog procesa zavisi samo od početnog i konačnog stanja, ne zavisi od putanje od jednog do drugog stanja.*

Dakle, termodinamički sistem u određenom stanju ima jedinstvenu unutanju energiju koja zavisi samo od tog stanja. Npr. Unutarnja energija šoljice kafe zavisi samo od njenog termodinamičkog stanja- koliko vode i kafe sadrži i kolika je temperatura. Ona ne zavisi od toga kako je pripremljena- tj od termodinamičkog puta koji vodi ka trenutnom stanju.

Ciklični (kružni) procesi i izolovani sistemi

Ciklični procesi- konačno stanje je isto kao početno stanje- ukupna *promjena* unutanje energije mora biti nula.  $\Delta U = 0$

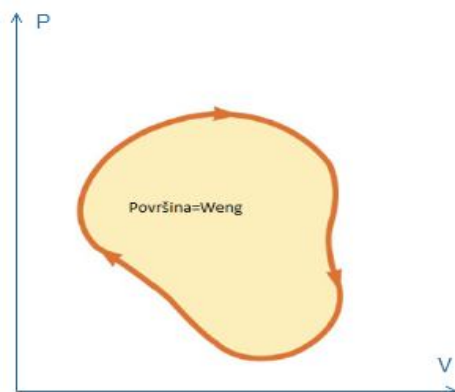


$$U_2 = U_1 \text{ i } Q = W$$

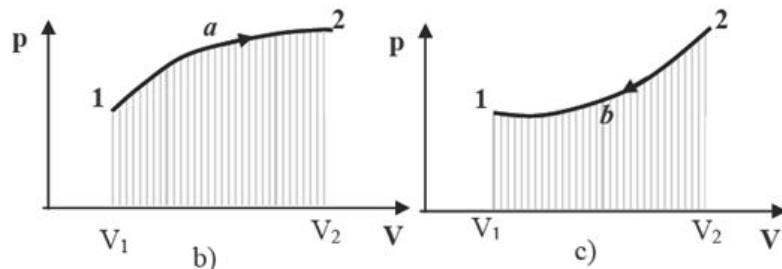
Poseban slučaj su *Izolirani sistemi*. Svaki sistem koji ne obavlja rad na okolini niti izmjenjuje toplinu sa okolinom.

$$W = Q = 0 \quad U_2 = U_1 = \Delta U = 0$$

Ukupan rad u kružnom procesu jednak je površini omeđenom krivuljom koja predstavlja proces u p-V dijagramu



U načelu sve toplotne mašine (toplinske pumpe, rashladni strojevi) su kružni termodinamički procesi.

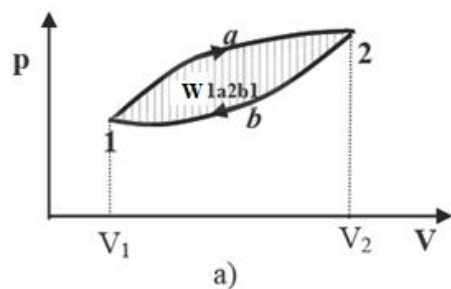


Dodavanje toplote

Oduzimanje toplote

Radnu tvar ne smijemo istim putem vratiti u početno stanje jer bi sav dobiveni rad, utrošili za izvođenje tog suprotnog procesa. Zato za vraćanje u početno stanje odabiremo put *b*.

U p-V dijagramu prostor koji zatvara krivulja odgovara radu koji sistem izvrši u jednom ciklusu



$$W_{1a2b1} = W_{1a2} - W_{2b1}$$

promjena stanja u  $p, V$  – dijagramu tekla je u smjeru kazaljke na satu, tzv. desnokretni ili desni proces (ciklus), a ukupni rad pozitivan

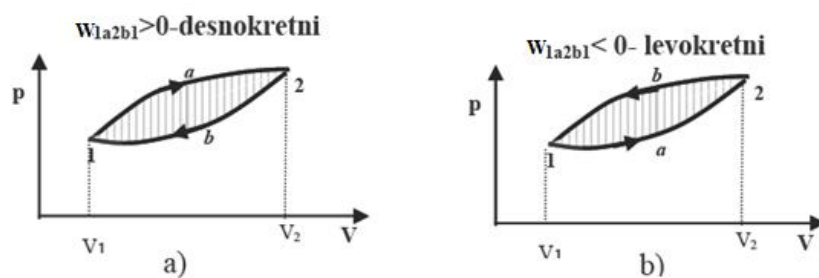
Proces: 1a2 : širenje ili ekspanzija gasa i rad  $W_{1a2}$  površina ispod krive 1a2. Pri ovom procesu dovodi se toplota gasu i on vrši pozitivan rad.

Proces 2b1: sabijanje gasa i rad  $W_{2b1}$  po apsolutnoj vrijednosti je jednak površini ispod krive 2b1 prikazanoj na slici 1c). Pri ovom procesu odvodi se toplota gasu i on vrši negativan rad, tj. rad se vrši nad gasom.

Ukupan rad  $W_{1a2b1}$  jednak je površini između krivih.

Ukupan rad je veći od nule ako se širenje vrši pri višem, a sabijanje pri nižem pritisku. Tada je smjer obilaska krive u smjeru kazaljke na satu, pa se zove desnokretni ciklus, kako je prikazano na slici 2a)

Ako se širenje gasa vrši pri nižem pritisku, a sabijanje pri višem pritisku tada je izvršeni rad u ciklusu manji od nule, tada se obilaženje krive ciklusa vrši u smeru suprotnom od obrtanja kazaljke na satu, kako je prikazano na slici 2b), i, ciklus se naziva lijevokretni.



Slika 2

Infinitezimalna promjena stanja

Infinitezimalna promjena stanja- mali iznos toplote  $dQ$  se dodaje u sistem, sistem obavlja mali iznos rada  $dW$ , unutarnja energija se mijenja za  $dU$ . Za ovakve provcese 1 zakon termodinamike ima drugačiji oblik:

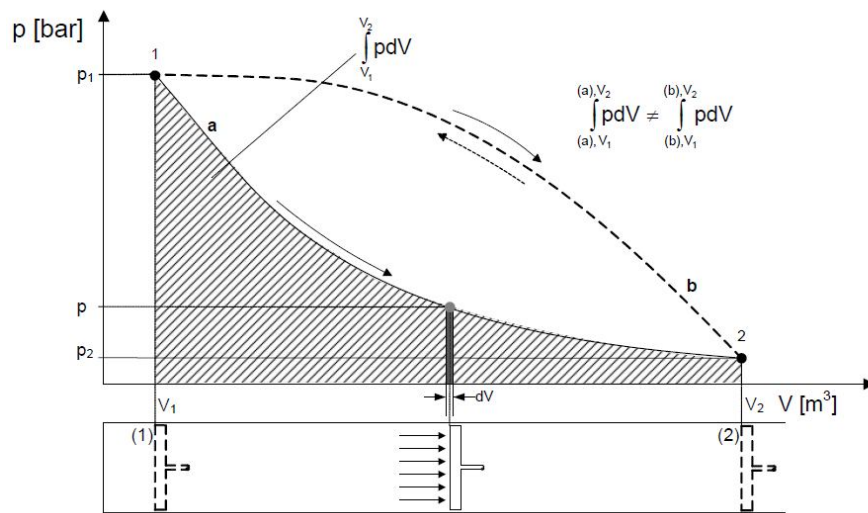
$$dU = dQ - dW$$

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

- Postoje *pravi diferencijali*:  $dU, dV, dP, dT$ - dobiju se diferenciranjem neke funkcije stanja
- *diferencijali –koji nisu pravi*:  $dW, dQ$ - jer nisu funkcije stanja, već funkcije puta

To znači da elementarni rad,  $\delta W = p \cdot dV$  nije *potpuni diferencijal*, budući da je njegov integral ovisan o putu integracije. Razlog tome je što pritisak ne ovisi samo o volumenu nego i o temperaturi,  $p=f(V,T)$ . Dakle potrebno je poznavati putanju po kojoj se integrira, rad je dakle funkcija procesa, pa diferencijal nije totalni i zato se označava sa  $\delta A$ .

$$\int_1^2 dw \neq w_2 - w_1, \text{ nego je } \int_1^2 dw = w_{12}.$$



Uz drukčiju ovisnost promjene tlaka o promjeni volumena, krivulja b (Slika) dobili bismo različitu količinu mehaničkog rada.

Pitanja za provjeru

1. Nabrojite osnovne termodinamičke pojmove:
2. Zavisno o tome da li mogu razmijenjivati energiju (ili masu) sa svojom okolinom sistemi mogu biti (nabrojati):
3. Koje veličine ubrajamo u ekstenzivne osobine sistema a koje u intenzivne, i zašto?
4. Šta je mehanički ekvivalent toplote? (objasnite)
5. Kako se definiše 1 kcal?
6. Objasnite pojam latentne ili skrivene toplote?
7. Kako se definiše specifični toplotni kapacitet neke materije?
8. Šta je molarni toplotni kapacitet?
9. Kod promjene od početnog do konačnog stanja termodinamički sistem prolazi kroz niz međustanja. Kako se naziva ovaj niz međustanja?
10. Nacrtajte primjere PV dijagrama- kada je rad pozitivan, kada negativan naznačite put od početnog do konačnog stanja.
11. Čemu odgovara prostor u p-V dijagramu koji krivulja zatvara.
12. Nacrtajte p-v dijagram desnokretnog ciklusa i pojasnite zašto je desnokretan ?
13. Nacrtajte p-v dijagram lijevokretnog sistema i pojasnite zbog čega je lijevokretan?