

V okviru termodinamike se zanimamo za pojave v snovi v zvezi z neurejenim gibanjem molekul in sil med njimi. Telo kot celota miruje, spreminjajo pa se njegove lastnosti, ki so odvisne od njegove zgradbe in notranjega stanja, npr. gostote, viskoznosti itd. Vemo, da snov sestavlja izredno veliko molekul (oz. atomov), ki se živahno (neurejeno) gibljejo sem ter tja, trkajo druga ob drugo, in med njimi učinkujejo medmolekularne sile. Kaj se s posameznimi molekulami dogaja (kako se npr. spreminja njihova hitrost), ne vemo natančno. Kar lahko opazujemo in merimo, je le povprečno obnašanje množice molekul. To povprečje je kljub statističnim fluktuacijam posamičnih molekul dovolj stalno, da ga lahko predstavimo s fizikalno količino, t. i. **termodinamsko količino**. Čeprav so **mikroskopski** (molekularni) dogodki statistično nedoločljivi in se stalno spreminjajo, pa so **makroskopski** pojavi (povprečje množice molekul, ki se kaže navzven) stalni in jih lahko opišemo s termodinamskimi količinami, za katere obstajajo zakonitosti, ki jih medsebojno povezujejo.

K termodinamskim količinam prištevamo npr. **maso** ( $m$ ), **volumen** ( $V$ ) ter **gostoto** ( $\rho = m/V$ ) snovi (zaradi stalnega, neurejenega gibanja molekul se masa ter volumen snovi v mikroskopskem merilu stalno spreminjata, saj se molekule snovi izmenjujejo z okolico, četudi je snov zaprta v posodi). Pomembni termodinamski količini sta še temperatura ( $T$ ) in tlak ( $p$ ).

V snovi si mislimo ploskvico. Molekule z vseh strani udarjajo ter pritiskajo ob njo. Povprečna sprememba gibalne količine velikega števila molekul, ki v eni sekundi vpadajo na enoto ploskve, je merilo za **tlak** ( $p$ ) snovi na mestu ploskvice. Ker se molekule zaradi neurejenosti gibljejo izotropno, je njihov tlak neodvisen od usmerjenosti ploskvice, odvisen pa je predvsem od gostote molekul in od njihove povprečne hitrosti.

Za termodinamske lastnosti snovi je najbolj odločilno neurejeno (termično) gibanje molekul v snovi. Kot **merilo za intenzivnost termičnega gibanja molekul** uporabimo termodinamsko količino **temperaturo** ( $T$ ), ki je povezana s **povprečno kinetično energijo** termično gibajočih se molekul. (To velja za pline in kapljavine, za trdnine pa je treba pojem temperature posplošiti v okviru statistične in kvantne mehanike.) Čim živahneje se v povprečju gibljejo molekule, tem višja je temperatura snovi. Temperaturo lahko vpeljemo le za sistem veliko delcev, ki se gibljejo neurejeno in ki si z medsebojnimi trki izmenjujejo kinetično energijo.

Osnovne termodinamske količine, temperatura ( $T$ ), tlak ( $p$ ) in gostota ( $\rho$ ), določajo t. i. **termodinamsko ali toplotno stanje snovi**. Če se **termodinamske količine ne spreminjajo s časom**, je toplotno stanje **stacionarno**; sicer pa je **nestacionarno**. Če je toplotno stanje snovi **stacionarno brez zunanje pomoči** (snovi npr. niti ne segrevamo niti ne ohlajamo, prepuščena je sama sebi), pravimo, da je snov v **toplotnem ravnovesju**. Za tako stanje je značilno, da ima vsaka molekula v povprečju enako kinetično energijo, kar pomeni, da je **temperatura na vsakem mestu snovi enaka** in da je **enak tudi tlak**. Obravnavajoč termodinamske lastnosti snovi, vzamemo, da je snov v toplotnem ravnovesju.

## 8.

Osnovne termodinamske količine, temperatura ( $T$ ), tlak ( $p$ ) in gostota ( $\rho$ ), za dano toplotno stanje snovi so medsebojno odvisne. Če se npr. temperatura spremeni, se v splošnem spremenita tudi tlak in gostota.

# TERMODINAMIKA

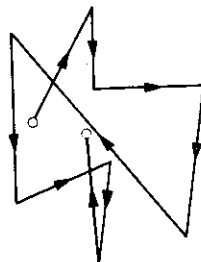
Enačba, ki povezuje osnovne termodinamske količine, se imenuje enačba stanja snovi, npr.:

$$f(T, p, \rho) = 0 \quad (8.1)$$

Ta je za vsako snov drugačna, pri dani snovi pa tudi različna za različna agregatna stanja, to je za plinsko, kapljevinsko in trdno stanje. Teoretično je lahko izpeljemo le za t. i. idealni plin, v splošnem (za realne pline, kapljevine in trdnine) pa jo ugotovimo empirično.

## Molekularna zgradba plinov

Plini imajo pri normalnih pogojih majhno gostoto (približno tisočkrat manjšo kot kapljevine in trdnine), so zelo razredčena snov. Povprečna razdalja med sosednjimi molekulami je velika v primerjavi z njihovo velikostjo. Zato medmolekularne sile učinkujejo na molekule le ob trkih, ko se hitrost in smer gibanja molekul sunkovito spremeni. Med trki pa se molekule gibljejo prosto – premočrtno s stalno hitrostjo (vpliv teže lahko zanemarimo). Sprememba hitrosti molekul ob trku je statistično nedoločena in nanjo ne moremo vplivati. Zaradi pogostih trkov se molekule v celoti gibljejo neurejeno, izotropno v vse smeri enako; njihove poti so večkrat prelomljene (cikcakaste) črte (slika 8.1).

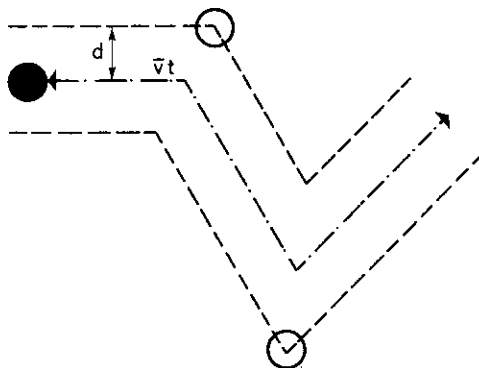


Slika 8.1

## Povprečna prosta pot plinskih molekul

Prosta pot molekul je razdalja, ki jo molekula prosto preteče med sosednjima trkoma. Zaradi neurejenega gibanja množice molekul se ta razdalja statistično spreminja od trka do trka. Molekula lahko doživi naslednji trk že po kratki prosti poti, lahko pa prosto potuje precej dolgo, preden slučajno zadene ob drugo molekulo. Zanima nas **povprečna prosta pot** (označimo jo z  $l$ ), to je aritmetično povprečje različnih možnih prostih poti. Ta povprečna pot je gotovo odvisna od velikosti molekul in od njihove gostote. Čim večje so posamezne molekule ter čim več jih je v enoti prostornine, tem pogostejši so trki, tem manjša je povprečna prosta pot molekul.

Zamislimo si, da so molekule toge kroglice s premerom  $d$ . Molekula trči ob drugo molekulo, če se njuni središči približata za  $d$ . Recimo, da opazujemo neko izbrano molekulo, ki potuje s stalno povprečno hitrostjo  $\bar{v}$  in spotoma trka ob druge molekule, ki npr. mirujejo. V časovnem intervalu  $t$  napravi izbrana molekula cikcakasto pot  $\bar{v}t$  in doživi toliko trkov, kolikor molekul se zadržuje na cikcakastem valjastem območju z osnovno ploskvijo  $\pi d^2$  in dolžino  $\bar{v}t$  (slika 8.2), to je v prostornini  $\pi d^2 \bar{v}t$ . Število molekul v enoti prostornine označimo z  $N_0$  ( $= N/V$ , kjer je  $N$  celotno število molekul v celotni prostornini  $V$  plina). Na poti  $\bar{v}t$  molekula potemtaka doživi  $\pi d^2 \bar{v}t N_0$  trkov. V resnici molekule ne mirujejo, zato moramo  $\bar{v}$  v zgornjem izrazu nadomestiti s povprečno relativno hitrostjo med izbrano molekulo in ostalimi molekulami. Recimo, da izbrana molekula trči ob drugo, ki se giblje s hitrostjo  $v_1$  v smeri pod kotom  $\theta$  glede na svojo hitrost. Relativno hitrost  $v_r$  izračunamo s kosinusnim stavkom:  $v_r^2 = \bar{v}^2 + v_1^2 - 2\bar{v}v_1 \cos\theta$ . Ko povprečimo čez vse možnosti, se člen s faktorjem  $\cos\theta$  izniči (ker so vse smeri enako verjetne),  $v_1$  pa se povpreči v  $\bar{v}$ , tako da dobimo:  $\bar{v}_r = \sqrt{2} \bar{v}$ . Zgoraj dobljeni izraz za število trkov moramo



Slika 8.2

potemtakem pomnožiti s  $\sqrt{2}$ . **Povprečna prosta pot** je količnik poti  $\bar{v}t$  in števila trkov  $\pi d^2 \sqrt{2} \bar{v}t N_0$ , ki jih molekula doživi na tej poti:

$$l = 1/(\sqrt{2} \pi d^2 N_0) \quad (8.2)$$

Seveda molekule niso toge kroglice, kot smo zgoraj predpostavili, tudi je težko govoriti o premeru molekule. Premer  $d$  je zato nekak efektivni premer, na katerem molekuli trčita, to je medsebojno učinkujeta tako, da se njuni hitrosti spremenita. Ta efektivni premer je odvisen tudi od hitrosti molekul, to je od temperature plina: čim hitreje so v povprečju molekule, tem manjša je medsebojna efektivna razdalja, na kateri trčijo. Efektivni premer  $d$  se torej s povišanjem temperature plina zmanjšuje, kar pomeni, da je povprečna prosta pot molekul pri višji temperaturi večja. Pri dani temperaturi je povprečna prosta pot molekul odvisna zgolj od gostote molekul, to je od tlaka plina: **povprečna prosta pot molekul je obratno sorazmerna s tlakom plina**. Pri normalnih pogojih (temperatura 0 °C, tlak 1 bar) je povprečna prosta pot molekul v zraku okrog 0,06  $\mu\text{m}$  (za vodik  $\text{H}_2$  je 0,1  $\mu\text{m}$ , helij He 0,18  $\mu\text{m}$ , ogljikov dioksid  $\text{CO}_2$  pa 0,039  $\mu\text{m}$ ). V razredčenem zraku s tlakom  $10^{-3}$  mbar = 1  $\mu\text{bar}$  se povprečna prosta pot molekul poveča za faktor  $10^6$ , torej na 6 cm, v še bolj razredčenem (s tlakom  $10^{-9}$  bar, kakršen je npr. v zahtevnih elektronskih ceveh) pa celo na 60 m. Če je povprečna prosta pot plinskih molekul velika v primerjavi z velikostjo posode (v kateri je plin), lahko trke med molekulami zanemarimo, kot da v posodi ne bi bilo plina. S pojmom **vakuum** razumemo tako **razredčen plin v posodi**, da **trki med molekulami niso pomembni**, da je **povprečna prosta pot plinskih molekul velika v primerjavi z velikostjo posode**. Čim večja je posoda, tem težje je v posodi ustvariti dober vakuum, to je tem manjši mora biti tlak plina v posodi, da je povprečna prosta pot molekul dovolj velika. Ni nujno, da vakuum pomeni brezračni prostor. Pri tlaku  $10^{-9}$  bara, ki velja za zelo dober vakuum za elektronske cevi, je npr. še vedno okrog  $3 \cdot 10^{10}$  molekul v  $\text{cm}^3$  razredčenega zraka. Kljub temu so molekule dovolj razredčene, da s trki ne učinkujejo na gibanje elektronov v ceveh.

### Porazdelitev plinskih molekul po hitrostih – temperatura

Poglejmo, kako se gibljejo molekule v plinu, ki je v toplotnem ravnovesju pri dani temperaturi. Hitrosti posamičnih molekul se zaradi pogostih trkov med molekulami stalno spreminjajo, vendar tako, da je povprečna kinetična energija vsake molekule enaka in stalna. Toplotno ravnovesje pomeni, da ima vsaka molekula v povprečju enako kinetično energijo, ki se ne spreminja s časom, ali z drugimi besedami, da je temperatura na vsakem mestu plina enaka in stalna.

Trenutne hitrosti posamičnih molekul so zaradi pogostih trkov, pri katerih se hitrosti molekul spreminjajo statistično nedoločeno, v splošnem različne. Nekatere molekule se gibljejo zelo počasi, nekatere zelo hitro, večina molekul pa ima nekakšno povprečno hitrost, ki je tem večja, čim višja je temperatura plina. Zanima nas, kako so molekule porazdeljene po hitrostih, torej koliko molekul se giblje z eno hitrostjo, koliko z drugo, katere hitrosti molekul v plinu so najmočnejše zasto-

pane in podobno. Napraviti moramo statistiko množice molekul.

Celoten razpon možnih hitrosti molekul (od nič do neskončnosti) razdelimo na enake intervale  $dv$ ; širino  $dv$  izberemo po potrebi, odvisno od želene natančnosti statistike, npr.  $dv = 1$  m/s. Število molekul, katerih hitrost je med  $v$  in  $v + dv$ , katerih hitrost je torej znotraj intervala  $dv$  okrog  $v$ , označimo z  $dN$ . To število vnesemo v diagram (t. i. **histogram**) kot ploščino stolpca nad izbranim intervalom  $dv$  (slika 8.3). Višino stolpca označimo z  $M(v)$ , kar je ordinata diagrama. Velja:

$$dN = M(v)dv \quad \text{ali} \quad M(v) = dN/dv \quad (8.3)$$

Podobno napravimo za vse intervale  $dv$ , ki nas zanimajo. Višina posamičnih stolpcev,  $M(v)$ , je merilo za število molekul z dano hitrostjo. Skozi vrhe stolpcev potegnemo krivuljo; dobimo t. i. **porazdelitveno krivuljo**, ki je grafični prikaz porazdelitve molekul po hitrostih. Zanima nas oblika te krivulje (slika 8.4).

Eksperimentalno jo določimo npr. s poskusom, ki je ilustriran na sliki (8.5). V posebni peči izparimo kovino (npr. srebro), da dobimo plin (srebrovih) molekul pri visoki temperaturi. Srebrove molekule izhajajo iz peči v ozkem vzporednem curku (za to poskrbita ozki, zaporedni reži) in zadevajo ob steno bobna, ki se vrti s stalno kotno hitrostjo  $\omega$  okrog osi pravokotno na list. Peč in boben sta v vakuumu, tako da trki zračnih molekul ne motijo. V steni bobna je ozka reža. Ko ta med vrtenjem bobna prispe pred peč, vstopi v boben nekaj molekul. Medtem ko vstopivše molekule lete proti nasprotni steni bobna, se ta vrti naprej. Hitrejše molekule prej dosežejo nasprotno steno kot počasnejše. Recimo, da molekule s hitrostjo  $v$  v zadenejo steno bobna na razdalji  $s$  od mesta, kamor bi zadele vse molekule (ne glede na hitrost), če bi boben miroval. Po vsakokratnem zasuku bobna za polni kót, pride vstopna reža spet pred peč in v boben vstopi nova skupina molekul. Po daljšem času se na nasprotni steni bobna nabere dovolj srebrovih molekul, da lahko njihovo množino na posameznih mestih izmerimo (izmerimo npr. počrnitev stene zaradi naloženega srebra). S tem dobimo relativno porazdelitev srebra po posameznih mestih, to je po posameznih hitrostih srebrovih molekul. V neposredni okolici mesta  $s$  ( $= R\omega t$ ,  $R$  je polmer bobna,  $t$  je čas preleta molekul s hitrostjo  $v$ ) se naberejo molekule s hitrostjo  $v$ , za katero velja:  $vt = 2R$  ali  $v = 2\omega R^2/s$ . Množina srebra, naloženega na mestu  $s$ , je merilo za vrednost porazdelitvene funkcije  $M(v)$  pri hitrosti  $v = 2\omega R^2/s$ .

Poskus ponovimo pri drugačni temperaturi plina v peči. Ugotovimo, da se **maksimum krivulje pomika k večjim hitrostim, če plin segrejemo**. S segrevanjem povečamo število hitrih molekul in zmanjšamo število počasnih, kar pomeni, da povečamo povprečno hitrost oz. povpečno kinetično energijo molekul (slika 8.6).

Pogledati še moramo, kako je porazdelitev molekul po hitrostih odvisna od vrste plina. Vzamemo drug plin, katerega molekule imajo npr. drugačno maso od srebrovih molekul. Eksperimentalne izkušnje kažejo, da so pri dani temperaturi hitrosti molekul v povprečju tem večje, čim lažji je plin, čim manjša je torej masa ( $\mu$ ) molekul (najhitreje se v povprečju gibljejo vodikove molekule). Hitrost  $v_0$ , pri kateri ima krivulja hitrostne porazdelitve molekul maksimum (gl. sliko 8.6), je pri dani temperaturi tem večja, čim manjša je masa  $\mu$  plinskih molekul; poskus pokaže, da je obratno sorazmerna s korenem mase molekule:

$$v_0 \propto 1/\sqrt{\mu} \text{ ali}$$

$$\mu v_0^2 = \text{konst.}$$

Dobljeni rezultat pomeni, da je kinetična energija molekul, ki so v množici molekul pri dani temperaturi najmočneje zastopane,  $\mu v_0^2/2$ , za vse pline enaka in je neposredno odvisna od temperature plina. Zato jo lahko uporabimo kot merilo temperature:  $\mu v_0^2/2 \propto T$  ali

$$\boxed{\mu v_0^2/2 = kT} \quad (8.4)$$

Sorazmernostna konstanta  $k$  je univerzalna (neodvisna od vrste snovi); imenuje se **Boltzmannova konstanta**, povezuje temperaturo plina (to je makroskopsko termodinamsko količino) s kinetično energijo termično gibajočih se molekul.

Temperaturo  $T$  bi lahko merili v enakih merskih enotah kot energijo (to je v jouleih). Toda s temperaturo so ljudje imeli opravke, še preden so vedeli za njeno zvezo s termičnim gibanjem molekul. Temperaturo so vpeljali kot osnovno količino in jo merili s pomočjo termičnega raztezanja snovi (s termometri). Merska enota temperature, **kelvin** (K), je izbrana kot osnovna merska enota (gl. str. 193). Z njeno izbiro je določena tudi vrednost Boltzmannove konstante  $k$ , ki jo lahko izmerimo na več načinov (gl. str. 186); njena vrednost znaša:

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

Porazdelitveno funkcijo  $M(v)$  lahko izpeljemo tudi teoretično. Napravimo statistiko vseh možnih izidov trkov med molekulami. Za molekularni plin velja t. i. **klasična** ali **Boltzmannova statistika**. Porazdelitev plinskih molekul po hitrostih je prvi izpeljal J. Cl. Maxwell, zato se njemu v čast imenuje **Maxwellova porazdelitev**. Izpeljava presega naš okvir, navajamo le rezultat. V plinu molekul, ki je v termičnem ravnovesju pri temperaturi  $T$ , so molekule porazdeljene po hitrostih takole:

$$\boxed{M(v) = A \exp(-\mu v^2/2kT)v^2} \quad (8.5)$$

Tu je  $\mu$  masa molekule,  $k$  Boltzmannova konstanta,  $A$  pa sorazmernostna konstanta, ki je odvisna od celotnega števila ( $N$ ) molekul. Velja:

$$N = \int_0^{\infty} M(v) dv = A \int_0^{\infty} v^2 \exp(-\mu v^2/2kT) dv =$$

$$= A(2kT/\mu)^{3/2} \int_0^{\infty} x^2 \exp(-x^2) dx = A(2kT/\mu)^{3/2} \cdot \sqrt{\pi}/4$$

ali

$$A = (4N/\sqrt{\pi})(\mu/2kT)^{3/2} \quad (8.6)$$

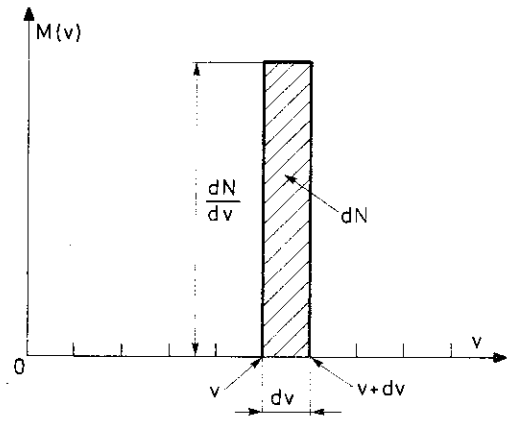
Poznavajoč porazdelitveno funkcijo  $M(v)$ , lahko določimo hitrost  $v_0$  molekul, ki jih je v plinu največ, to je hitrost, pri kateri ima porazdelitev  $M(v)$  maksimum. Za  $v = v_0$  je  $dM/dv = 0$ :

$$dM/dv = A \exp(-\mu v^2/2kT)(2v_0 - v_0^2 \cdot 2\mu v_0/2kT) = 0$$

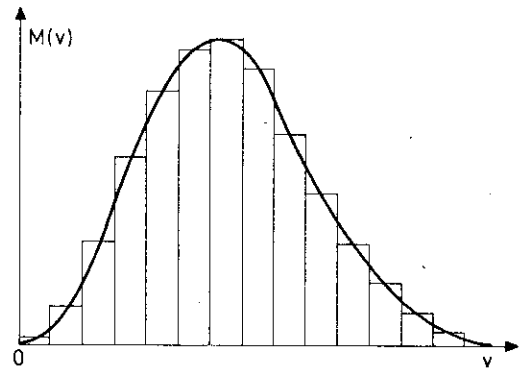
Izraz v oklepaju mora biti nič:

$$2 - \mu v_0^2/kT = 0 \text{ ali}$$

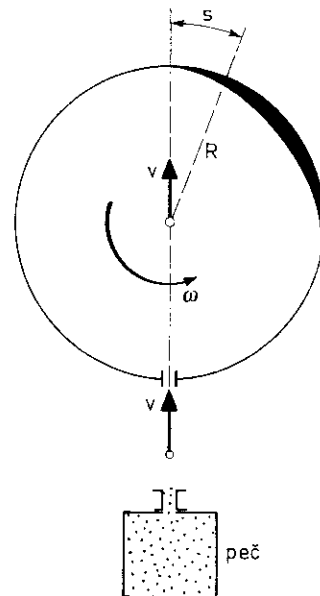
$$\mu v_0^2/2 = kT$$



Slika 8.3



Slika 8.4



Slika 8.5

Dobili smo že znani rezultat (8.4), da je v plinu pri temperaturi  $T$  največ molekul s kinetično energijo  $kT$ . Porazdelitvena funkcija  $M(v)$  ima torej maksimum pri hitrosti:

$$v_0 = \sqrt{2kT/\mu} \quad (8.7)$$

S povišanjem temperature se poveča  $v_0$ , kar pomeni, da se maksimum porazdelitvene krivulje pomakne k večjim hitrostim (gl. sliko 8.6).

#### Primer:

Izračunaj najverjetnejšo hitrost molekul vodikovega plina pri sobni temperaturi  $T = 300$  K. Masa vodikove molekule znaša  $\mu = 2u = 2 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27}$  kg =  $3,3 \cdot 10^{-27}$  kg.

$$v_0 = \sqrt{2kT/\mu} = (2 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \cdot 300 \text{ K} / 3,3 \cdot 10^{-27} \text{ kg})^{1/2} = 1600 \text{ m/s}$$

Zračne molekule imajo okrog 14,5 krat večjo maso kot vodikove, zato so pri enaki temperaturi  $\sqrt{14,5} = 3,8$ -krat počasnejše od vodikovih. Najverjetnejša hitrost zračnih molekul pri sobni temperaturi 300 K je npr. 440 m/s.

Molekule plina, ki je v termičnem ravnovesju pri dani temperaturi, se gibljejo z različnimi hitrostmi. Te se s trki neprestano spreminjajo, vendar je njihova razdelitev po hitrostih stalna. Število molekul v danem hitrostnem intervalu je stalno. Ker imajo molekule različne kinetične energije, nas zanima njihova **povprečna kinetična energija** ( $\bar{W}$ ). Molekula s hitrostjo med  $v$  in  $v + dv$  ima kinetično energijo  $\mu v^2/2$ . Število takih molekul je  $dN = M(v)dv$  in njihova skupna kinetična energija znaša  $(\mu v^2/2)dN = (\mu v^2/2)M(v)dv$ . Integriramo po vseh možnih hitrostih (od nič do neskončnosti) in dobljeni integral izrazimo kot produkt celotnega števila  $N$  molekul ter povprečne kinetične energije  $\bar{W}$  poljubne molekule:

$$\begin{aligned} \bar{W}N &= \int_0^{\infty} (\mu v^2/2)M(v)dv \text{ ali} \\ \bar{W} &= (\mu/2N) \int_0^{\infty} v^2 M(v)dv \end{aligned} \quad (8.8)$$

Uporabimo Maxwellovo hitrostno porazdelitev (8.5) in dobimo:

$$\begin{aligned} \bar{W} &= (\mu/2)(4/\sqrt{\pi})(\mu/2kT)^{3/2} \int_0^{\infty} v^4 \exp(-\mu v^2/2kT)dv = \\ &= (\mu/2)(4/\sqrt{\pi})(2kT/\mu) \int_0^{\infty} x^4 \exp(-x^2)dx = \\ &= (4/\sqrt{\pi})kT(3\sqrt{\pi}/8) \end{aligned}$$

$$\boxed{\bar{W} = (3/2)kT} \quad (8.9)$$

Vidimo, da je povprečna kinetična energija molekul odvisna le od temperature plina, nič pa od mase molekul, to je od vrste plina. Vsaka molekula (ne glede na maso) v plinu, ki je v termičnem ravnovesju, se giblje z enako povprečno kinetično energijo. To energijo zapišemo kot  $\mu \bar{v}^2/2$ , pri čemer je  $\bar{v}$  povprečna hitrost molekule:  $\mu \bar{v}^2/2 = 3kT/2$  ali

$$\boxed{\bar{v} = \sqrt{3kT/\mu}} \quad (8.10)$$

Povprečna hitrost plinskih molekul je za faktor  $\sqrt{1,5} = 1,22$  večja od najverjetnejše hitrosti  $v_0$  (gl. 8.7).

#### Primer:

Oceni povprečno kinetično energijo zračnih molekul ( $\bar{W}$ ) ter njihovo povprečno hitrost ( $\bar{v}$ ) pri sobni temperaturi  $T = 300$  K.

$$\bar{W} = 1,5 kT = 6,21 \cdot 10^{-21} \text{ J} = 0,039 \text{ eV}$$

Energijo molekul oziroma atomov običajno izražamo v **elektronvoltih** (eV). Velja:

$$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Večji enoti sta:

$$\begin{aligned} 1 \text{ keV (kiloelektronvolt)} &= 10^3 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-16} \text{ J} \\ 1 \text{ MeV (megaelektronvolt)} &= 10^6 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-13} \text{ J} \end{aligned}$$

Plinske molekule imajo pri običajnih temperaturah povprečno kinetično energijo nekaj stotink eV.

$$\bar{v} = \sqrt{3kT/\mu} = \sqrt{2\bar{W}/\mu} = 500 \text{ m/s}$$

#### Pretok molekul

Molekule plina se gibljejo v vseh mogočih smereh, udarjajo druga ob drugo ter ob stene posode, v kateri je plin. Zanima nas, koliko molekul udari v enoti časa ob steno posode, oziroma ob poljubno ploskvico  $S$  v notranjosti plina. Ker je plin v termičnem ravnovesju pri stalni temperaturi  $T$ , lahko za ta namen vzamemo, da se vsaka molekula ves čas giblje z enako povprečno hitrostjo  $\bar{v} = \sqrt{3kT/\mu}$ .

Ako bi se vse molekule gibale vzporedno, npr. v smeri pravokotno na ploskvico  $S$ , bi v časovnem intervalu  $dt$  dosegle steno in udarile ob njo vse molekule, ki so v prostoru z osnovno ploskvijo  $S$  in dolžino  $\bar{v}dt$  (slika 8.7). Število teh molekul je  $S\bar{v}dt \cdot N'$ , kjer je  $N'$  število molekul v enoti prostornine plina, to je **koncentracija molekul**:

$$\begin{aligned} N' &= N/V & V &= \text{volumen plina} \\ & & N &= \text{celotno število molekul} \\ & & & \text{v prostornini } V \end{aligned}$$

Število molekul, ki v enoti časa zadene ob ploskvico  $S$ , označimo s  $\Phi$  in imenujemo **pretok** ali **fluks molekul**. V zgornjem primeru bi bil fluks molekul enak:

$$\boxed{\Phi = \bar{v}N'S} \quad \text{vse molekule se gibljejo pravokotno k ploskvici} \quad (8.11)$$

Če se molekule približujejo ploskvici  $S$  v poševni smeri, moramo upoštevati pravokotno projekcijo ploskvice  $S$ , namesto  $S$  moramo torej vzeti  $S \cos\theta$ , kjer je  $\theta$  kót med normalo ploskvice in smerjo gibanja molekul (gl. str. 164).

Dejansko se molekule gibljejo v različnih smereh in prihajajo do ploskvice  $S$  iz vseh možnih smeri polpro-

stora. Vse smeri so enako verjetne. Od molekul  $N'$  iz enote prostornine plina tik ob ploskvi  $S$  se polovica molekul giblje proč od ploskvice (te torej ne zadenejo obnjo), polovica ( $N'/2$ ) pa se ploskvi  $S$  približuje. Da preštejemo molekule, ki iz posameznih smeri prihajajo do ploskvice  $S$ , si nad ploskvico mislimo polkroglo s polmerom  $r$  (slika 8.8). Štejemo molekule, ki gredo do ploskvice  $S$  pravokotno skozi polkroglo. Površino polkrogle v mislih razdelimo na ozke, koaksialne kolobarje in poiščemo število molekul, ki gredo skozi posamične kolobarje. Skozi kolobar s kotom  $\theta$  (glede na normalo ploskvice  $S$ ) in površino  $2\pi r \sin\theta \cdot r d\theta$  gre proti ploskvi  $S$  toliki del vseh bližajočih se molekul ( $N'/2$  iz enote prostornine), kolikršen del je površina tega kolobarja od površine celotne polkrogle ( $2\pi r^2$ ), to je:  $dN = (N'/2) \cdot 2\pi r^2 \sin\theta d\theta / 2\pi r^2 = (N'/2) \sin\theta d\theta$ . Te molekule udarjajo ob ploskvico  $S$  pod kotom  $\theta$  glede na normalo, zato je njihov fluks enak:

$$d\Phi = dN \cdot \bar{v} \cos\theta = (S\bar{v}N'/2) \sin\theta \cos\theta d\theta$$

Celoten fluks molekul, ki padajo na ploskvico  $S$  iz vseh smeri polprostora ( $\theta$  gre od  $0$  do  $\pi/2$ ), potemtakem znaša:

$$\Phi = \int d\Phi = (S\bar{v}N'/2) \int_0^{\pi/2} \sin\theta \cos\theta d\theta$$

$$\Phi = S\bar{v}N'/4 \tag{8.12}$$

**Primeri:**

1. V posodi s prostornino  $V$  je  $N_0$  molekul pri temperaturi  $T$ . V steni posode napravimo luknjico s površino  $S$ . Molekule začno prehajati skozi luknjico v okolico, kjer je vakuum. Kako se število molekul v posodi spreminja s časom, če je temperatura v posodi stalna?

Po času  $t$  od začetka iztekanja je v posodi še  $N$  molekul. V naslednjem kratkem časovnem intervalu  $dt$  izteče iz posode  $\Phi dt = dt \cdot S(N/V)\bar{v}/4$  molekul (gl. 8.12), zaradi česar se število molekul v posodi zmanjša za  $-dN$ , to je:

$$-dN = dt \cdot S(N/V)\bar{v}/4 = (S\bar{v}/4V)Ndt = Ndt/\tau$$

kjer je

$$\tau = 4V/S\bar{v} \tag{8.13}$$

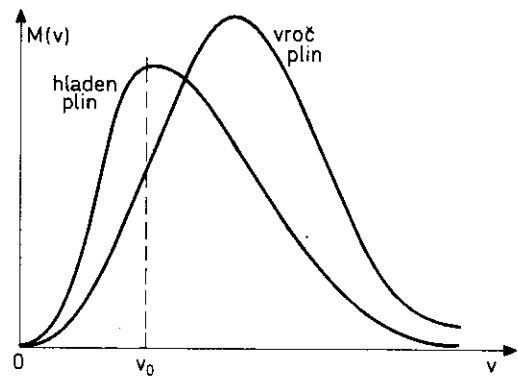
Dobljeno diferencialno enačbo prepišemo v obliko:

$$dN/N = - dt/\tau$$

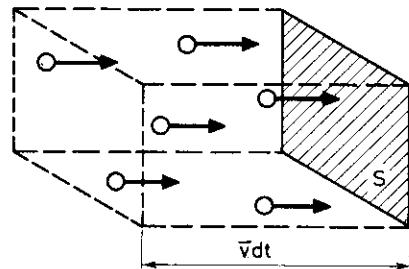
Po integraciji, upoštevaje začetni pogoj:  $N = N_0$  za  $t = 0$ , dobimo:

$$N = N_0 \exp(-t/\tau) \tag{8.14}$$

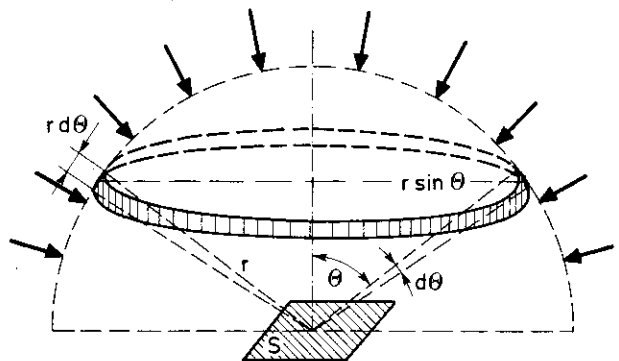
Število molekul v posodi se zaradi iztekanja zmanjšuje s časom eksponentno. Hitrost iztekanja je odvisna od časovne konstante  $\tau = 4V/S\bar{v}$ , ki pove čas, v katerem se število molekul zmanjša za faktor  $e = 2,718$ : za  $t = \tau$  je  $N = N_0/e$ . Čim manjši je volumen posode ter čim večji sta površina odprtine ( $S$ ) in povprečna hitrost molekul (to je temperatura plina), tem hitreje se število molekul v posodi zmanjšuje s časom.



Slika 8.6



Slika 8.7



Slika 8.8

2. Posodi s prostorninama  $V_1$  in  $V_2$  sta med seboj povezani z odprtino  $S$ , skozi katero molekule prehajajo iz ene posode v drugo. V začetku ( $t = 0$ ) je v prvi posodi  $N_0$  molekul, v drugi pa je vakuum. Kako se število molekul v obeh posodah spreminja s časom, če je temperatura obeh posod enaka in stalna? (Slika 8.9)

Po času  $t$  od začetka je v prvi posodi  $N_1$  molekul, v drugi pa se je nabralo  $N_2$  molekul. Za vsak  $t$  velja:

$$N_1 + N_2 = N_0 \text{ ali } N_2 = N_0 - N_1$$

V kratkem časovnem intervalu  $dt$  uide iz prve posode v drugo  $dt(N_1/V_1)S\bar{v}/4$  molekul in se obenem iz druge posode vrača v prvo  $dt(N_2/V_2)S\bar{v}/4$  molekul, zaradi česar se število molekul v prvi posodi spremeni za  $dN_1$ :

$$dN_1 = -dt(N_1/V_1)S\bar{v}/4 + dt(N_2/V_2)S\bar{v}/4 \\ dN_1 = -N_1 dt/\tau_1 + N_2 dt/\tau_2 = -N_1 dt/\tau_1 + (N_0 - N_1) dt/\tau_2$$

kjer je  $\tau_1 = 4V_1/S\bar{v}$  ter  $\tau_2 = 4V_2/S\bar{v}$  (gl. 8.13). Dobljeno enačbo za funkcijo  $N_1$  preuredimo:

$$dN_1/dt + N_1(1/\tau_1 + 1/\tau_2) = N_0/\tau_2 \text{ ali} \\ dN_1/[N_1 - (\tau/\tau_2)N_0] = -dt/\tau \text{ kjer je } \tau = \tau_1\tau_2/(\tau_1 + \tau_2)$$

Pri integraciji enačbe upoštevamo začetni pogoj  $N_1 = N_0$  za  $t = 0$  in dobimo:

$$N_1 = N_0 \exp(-t/\tau) + (\tau/\tau_2)N_0[1 - \exp(-t/\tau)] \quad (8.15)$$

Število molekul v drugi posodi pa se spreminja s časom po enačbi:

$$N_2 = N_0 - N_1 = N_0(1 - \tau/\tau_2)[1 - \exp(-t/\tau)]$$

Po zelo dolgem času ( $t \rightarrow \infty$ ) ostane v prvi posodi  $(\tau/\tau_2)N_0$  molekul, v drugi pa  $(1 - \tau/\tau_2)N_0$ . Če se druga posoda raztegne v neskončno okolico ( $V_2 \rightarrow \infty$  ter  $\tau_2 \rightarrow \infty$  in  $\tau_1 \rightarrow \tau$ ), se rezultat (8.15) izenači z rezultatom (8.14) iz prvega primera.

## Enačba stanja plina

Želimo poiskati zvezo med termodinamskimi količinami, kot so temperatura ( $T$ ), tlak ( $p$ ), volumen ( $V$ ) in gostota ( $\rho$ ), s katerimi popisujemo termodinamsko stanje plina. Plin je v toplotnem ravnovesju pri temperaturi  $T$ . Najprej obravnavamo t. i. **idealni plin**, to je **plin točkastih molekul**. Lastno prostornino molekul zanemarimo v primerjavi s prostornino, ki jo zavzame celoten plin, zanemarimo torej premer molekul v primerjavi s povprečno oddaljenostjo med njimi. Obenem zanemarimo medmolekularne sile. Različni idealni plini se tako razlikujejo edino v masi molekul. Običajni plini (npr. zrak) se obnašajo podobno kot idealni plin, če so razredčeni, to je pri dovolj visokih temperaturah. Zgoščeni plini (predvsem pri nizkih temperaturah, v bližini kondenzacije) pa se precej razlikujejo od idealnega plina.

Tlak plinskih molekul ob dano ploskev  $S$  (npr. ob steno posode) je posledica udarcev in elastičnih trkov molekul ob ploskev. Ker se molekule gibljejo izotropno (vse smeri so enako verjetne), so enakomerno razdeljene po smereh. Od  $N'$  molekul v enoti prostornine se jih

npr.  $N'/3$  giblje vzdolž koordinatne osi  $x$  (ki je npr. pravokotna na ploskev  $S$ , slika 8.10),  $N'/3$  vzdolž osi  $y$  in preostalih  $N'/3$  vzdolž osi  $z$ . Od  $N'/3$  molekul, ki se gibljejo vzdolž osi  $x$  (to je v smeri normale na ploskvico  $S$ ), se jih polovica (to je  $N'/6$ ) giblje v smeri k ploskvici, polovica pa proč od nje. Od vseh  $N'$  molekul iz enote prostornine plina se torej  $N'/6$  molekul giblje v smeri normale k ploskvici  $S$ , ostale pa ob to ploskvico ne zadevajo. Ker je plin v toplotnem ravnovesju, povzroča vsaka molekula v povprečju enak tlak. Molekula z maso  $\mu$ , ki s povprečno hitrostjo  $\bar{v}$  zadene pravokotno ob ploskev  $S$  in se od nje elastično odbije, prinese ploskvici gibalno količino  $2\mu\bar{v}$  (gl. str. 106). V enoti časa zadene ob ploskev  $S$   $\bar{v}N'/6$  molekul (gl. sliko 8.7), tako da ploskvica prejme v enoti časa gibalno količino  $S\mu\bar{v}^2N'/3$ . Sprememba gibalne količine v enoti časa je enaka sili (gl. str. 31). Molekule potemtakem z elastičnimi odboji pritiskajo pravokotno na ploskev s silo:

$$F = dG/dt = S\mu\bar{v}^2N'/3$$

kar pomeni, da povzročajo tlak:

$$p = F/S = \mu\bar{v}^2N'/3$$

V dobljenem izrazu nastopa povprečna kinetična energija termično gibajočih so molekul ( $\mu\bar{v}^2/2$ ), ki jo povežemo s temperaturo  $T$  plina:  $\mu\bar{v}^2 = 3kT$  (gl. 8.10), tako da dobimo:

$$p = kTN' \quad (8.16)$$

Vidimo, da je **tlak idealnega plina odvisen le od temperature in števila molekul v enoti prostornine**, nič pa od mase molekul, to je od vrste plina.

Komur se razdelitev števila molekul na tretjine v posamezne koordinatne smeri ne zdi dovolj prepričljiva, lahko izpelje zgornji izraz podobno, kot smo izpeljali izraz za pretok molekul (str. 182). Gibalna količina molekule, ki s hitrostjo  $\bar{v}$  udari ob ploskev  $S$  pod kotom  $\theta$  glede na njeno normalo in se od nje prožno odbije, se spremeni za  $2\mu\bar{v}\cos\theta$  v smeri normale. Število takšnih udarcev v enoti časa je  $(N'/2)S\bar{v}\cos\theta\sin\theta d\theta$  (gl. str. 183), kar dá spremembo gibalne količine  $\mu\bar{v}^2N'\cos^2\theta\sin\theta d\theta$ . Integriramo po  $\theta$  od 0 do  $\pi/2$ , da dobimo prispevke molekul, ki z vseh smeri zadevajo ob ploskev:

$$F = dG/dt = \mu\bar{v}^2N'S \int_0^{\pi/2} \cos^2\theta\sin\theta d\theta = \mu\bar{v}^2N'S/3 = pS$$

Do rezultata (8.16) lahko pridemo tudi po drugačni poti. Mislimo si, da je plin  $N$  molekul v kroglasti posodi s polmerom  $R$ . Gostoto molekul lahko izrazimo z:  $N' = N/V = 3N/4\pi R^3$ . Iz množice molekul izberemo eno, ki potuje naokrog s povprečno hitrostjo  $\bar{v}$  in zadeva ob kroglasto steno, kot da drugih ne bi bilo. To se zares dogaja, če je plin v posodi tako močno razredčen, da je povprečna prosta pot molekul velika v primerjavi s premerom posode. Izbrana molekula npr. zadeva ob steno pod kotom  $\varphi$  glede na normalo (slika 8.11). Pri vsakem udarcu se gibalna količina molekule spremeni (v smeri pravokotno na steno) za  $2\mu\bar{v}\cos\varphi$ . Molekula trči ob steno  $n = \bar{v}/2R\cos\varphi$  krat v enoti časa in zato pritiska pravokotno ob celotno steno ( $S = 4\pi R^2$ ) s povprečno silo  $F_1 = (\bar{v}/2R\cos\varphi) \cdot 2\mu\bar{v}\cos\varphi = \mu\bar{v}^2/R$ . Kót  $\varphi$  izpade iz računa, torej zares vsaka molekula povzroča enak tlak. Celotno število ( $N$ ) molekul pov-

roča silo  $F = NF_1 = N\mu\bar{v}^2/R$  in tlak:  $p = F/4\pi R^2 = N\mu\bar{v}^2/4\pi R^2 = \mu\bar{v}^2 N'/3 = N'kT$ .

Gostoto molekul  $N'$  nadomestimo s količnikom  $N/V$ , kjer je  $N$  celotno število molekul v prostornini  $V$ , in dobimo **enačbo stanja idealnega plina**:

$$pV = NkT \quad (8.17)$$

Vidimo, da je tlak plina v dani prostornini in pri dani temperaturi odvisen le od števila molekul, nič pa od mase molekul, to je od vrste plina. **Enako število molekul kateregakoli idealnega plina povzroča pri enaki temperaturi in v enaki prostornini enak tlak.**

Število molekul  $N$  običajno izrazimo s produktom števila kilomolov snovi ( $n$ ) in števila molekul v enem kilomolu (t. i. Avogadrovo število  $N_A$ ):

$$N = nN_A \quad (8.18)$$

Iz srednje šole se spominjamo, da je 1 kmol snovi toliko kg, kolikor znaša relativna molekulska masa ( $M$ ) snovi:

$$1 \text{ kmol} = M \text{ kg} \quad (8.19)$$

1 kmol vodika ( $H_2$ ) npr. vsebuje 2 kg vodika, 1 kmol vode ( $H_2O$ ) 18 kg vode, 1 kmol ogljikovega dioksida ( $CO_2$ ) 44 kg, žveplene kisline ( $H_2SO_4$ ) 98 kg itd.

Ker zajema masa molekule  $M$  atomskih enot mase ( $u$ ):

$$\mu = Mu$$

je v 1 kmolu snovi tole število molekul:

$$1 \text{ kmol}/\mu = M \text{ kg}/Mu = \text{kg}/u = 1/1,66 \cdot 10^{-27} = 6,0 \cdot 10^{26} = N_A$$

Molekulska masa  $M$ , ki je odvisna od vrste snovi, se krajša, torej **1 kmol kateregakoli snovi vsebuje enako število molekul, t. i. Avogadrovo število**:

$$N_A = 6,0 \cdot 10^{26}$$

**Avogadrovo število  $N_A = 6,0 \cdot 10^{26}$  je število molekul v enem kilomolu snovi**; je enako za vse vrste snovi.

Masa  $m$  snovi, ki ima relativno molekulska maso  $M$ , obsega

$$n = m/M \text{ kg} \quad (8.20)$$

kilomolov. 1 kg vodika npr. znaša pol kilomola ( $n = 0,5$ ).

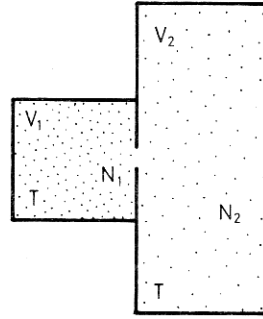
Enačbo stanja idealnega plina (8.17) potemtakem (z  $N = nN_A$ ) lahko prepisemo v obliko:

$$pV = nRT \quad \text{enačba stanja idealnega plina} \quad (8.21)$$

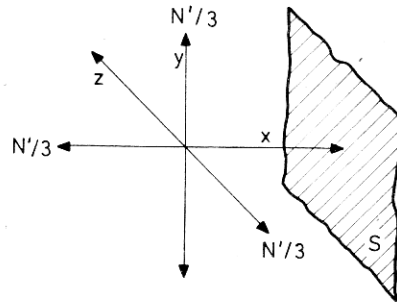
pri čemer nova splošna konstanta  $R$  nadomešča produkt  $N_A k$  in se imenuje **splošna plinska konstanta**:

$$R = N_A k = 8300 \text{ J/K} \quad (8.22)$$

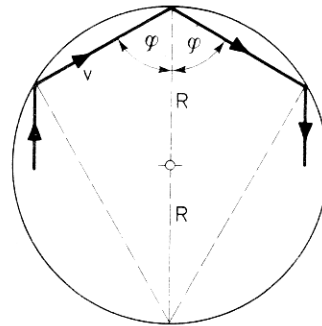
Splošno plinsko konstanto  $R$  določimo tako, da izmerimo volumen plina pri danih pogojih. Meritve kažejo, da 1 kmol kateregakoli idealnega plina pri normalnih pogojih ( $0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$  in tlaku 1,013 bar) vedno zavzema prostornino 22,4 m<sup>3</sup> (t. i. **kilomolski volumen**):



Slika 8.9



Slika 8.10



Slika 8.11



$$R = pV/T = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Nm}^{-2} \cdot 22,4 \text{ m}^3/273 \text{ K} = 8300 \text{ J/K}$$

Pri znani plinski konstanti  $R$  lahko določimo Boltzmannovo konstanto  $k$ , če poznamo Avogadrovo število  $N_A$ .

Napišimo še eno obliko enačbe stanja idealnega plina, ki jo uporabljamo, kadar računamo gostoto plina:  $\rho = m/V$ . Enačbo (8.21) z  $n = m/Mkg$  delimo z volumnom  $V$  in dobimo:

$$p/\rho = (R/Mkg)T \quad (8.23)$$

**Gostota nekega plina je tem večja, čim večji je tlak in čim nižja temperatura.** S segrevanjem plina pri stalnem tlaku se njegova gostota zmanjšuje. Razumljivo je, da je gostota pri danih pogojih ( $p$  in  $T$ ) večja, če so molekule masivnejše.

### Primeri:

1. Zrak ima pri normalnih pogojih ( $T = 273 \text{ K}$ ,  $p = 1,013 \text{ bar}$ ) gostoto  $\rho = 1,29 \text{ kg/m}^3$ . Oceni povprečno molekulsko maso zračnih molekul.

$$\begin{aligned} p/\rho &= (R/Mkg)T \quad \text{ali} \\ M &= RT\rho/pkg = 8300 \text{ JK}^{-1} \cdot 273 \text{ K} \cdot 1,29 \text{ kgm}^{-3} / \\ &/(1,013 \cdot 10^5 \text{ Nm}^{-2} \text{ kg}) \\ M &= 29 \end{aligned}$$

2. Približno koliko molekul je v  $\text{cm}^3$  zraka pri normalnih pogojih? (Gl. 1. primer)

$$\begin{aligned} pV &= NkT \\ N &= pV/kT = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Nm}^{-2} \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 / (1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \\ &\cdot 273) \\ N &= 2,7 \cdot 10^{19} \end{aligned}$$

3. Liter vode izparimo v vodno paro pri temperaturi  $100^\circ\text{C}$ . Kolikšno prostornino zavzame nastala vodna para pri tlaku 1 bar, če predpostavimo, da se obnaša kot idealni plin?

$$\begin{aligned} m &= 1 \text{ kg}, M = 18, n = 1 \text{ kg}/18 \text{ kg} = 1/18, T = 373 \text{ K}, \\ p &= 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ N/m}^2 \\ V &= nRT/p = 1,7 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

Vodna para seveda ni povsem idealni plin, zato je zgornji rezultat le ocena. V resnici se para raztegne na volumen  $1,6 \text{ m}^3$ , to je 1600-krat. Če ni prostora, da bi se ob izparitvi sproščena para raztegnila, se tlak pare poveča 1600-krat. Tolikšnega tlaka posoda ne prenese, zato eksplodira.

### Realni plin – Van der Waalsova enačba

Enačbo stanja idealnega plina moramo korigirati, da jo bomo lahko uporabljali tudi za realni plin. Pri idealnem plinu zanemarimo lastno prostornino molekul in sile med njimi. Med stiskanjem naraste tlak na neskončno vrednost šele, ko plin stisnemo na  $V = 0$ . Drugače je pri realnem plinu. Molekule imajo končno velikost in se medsebojno privlačujejo. Najmanjša prostornina, na katero lahko realni plin stisnemo z izredno velikim tlakom, je dana z lastno prostornino molekul, npr.  $bN$ ,

kjer je parameter  $b$  merilo za prostornino ene molekule (odvisen je od vrste plina). Tlak realnega plina neskončno naraste, če se volumen  $V$  zmanjša na  $bN$ . Torej moramo v enačbi idealnega plina nadomestiti volumen  $V$  z volumnom  $V - bN$ , ki je na razpolago za stiskanje.

Druga korektura se nanaša na učinek medmolekularnih sil. Plinske molekule se privlačujejo, zato ne udarjajo ob steno posode tako močno kot pri idealnem plinu. Dejanski tlak realnega plina je manjši od tlaka, ki ga za enake pogoje izračunamo z enačbo idealnega plina. Molekule iz notranjosti plina vlečejo molekule iz bližine stene posode proč, zato se tlak molekul na steno zmanjša. Zmanjšanje tlaka zaradi medmolekularnih sil je premo sorazmerno z gostoto molekul ( $N' = N/V$ ), ki vpadajo k steni, in obenem premo sorazmerno z gostoto molekul iz notranjosti plina. Skupno je torej zmanjšanje tlaka premo sorazmerno s kvadratom gostote molekul, to je  $a(N/V)^2$ . Parameter  $a$  je odvisen od sil med molekulami, to je od vrste plina. Tlak  $p$  v enačbi (8.17) idealnega plina nadomestimo s tlakom  $p + a(N/V)^2$ , kjer je  $p$  izmerjeni tlak realnega plina.

Enačbo stanja realnega plina potemtakem lahko zapišemo v obliki:

$$(p + aN^2/V^2)(V - bN) = NkT \quad \text{Van der Waalsova enačba} \quad (8.24)$$

Namesto parametrov  $a$  in  $b$  raje uporabimo parametra:

$$A = aN_A^2 \quad \text{in} \quad B = bN_A \quad (8.25)$$

in dobimo novo obliko Van der Waalsove enačbe, v kateri namesto števila molekul ( $N$ ) nastopa število kilomolov plina ( $n = N/N_A$ ):

$$(p + An^2/V^2)(V - Bn) = nRT \quad (8.26)$$

Z Van der Waalsovo enačbo približno opišemo obnašanje realnega plina. Izmerimo Van der Waalsovi konstanti  $A$  in  $B$  za vsak plin posebej. V splošnem sta ta parametra odvisna tudi od temperature in ju je treba določiti za vsako temperaturno območje posebej.

Če je prostornina realnega plina velika v primerjavi z lastno prostornino molekul ( $V \gg Bn$ ), lahko korekturna člena zanemarimo in uporabimo enačbo stanja idealnega plina.

### Zmes plinov – delni (parcialni) tlak

Plin je navadno sestavljen iz različnih komponent. Zrak je npr. mešanica dušika (78%), kisika (21%), argona (0,9%) ter drugih žlahtnih plinov (0,1%). Zrak blizu zemeljskega površja vsebuje še majhne sledi vodne pare ter ogljikovega dioksida. Sprašujemo se, kako obravnavati mešanico plinov.

Vzemimo, da je v posodi s prostornino  $V$  zmes različnih komponent:  $n_1$  kmolov plina z relativno molekulsko maso  $M_1$ ,  $n_2$  kmolov z  $M_2$ ,  $n_3$  kmolov z  $M_3$  itd. **Vsak plin v mešanici se obnaša tako, kot da sam zavzema celotno prostornino**, kot da drugih plinov ni (to velja dobro le za idealne pline). Trki med molekulami različnih plinov namreč povzročijo enak povprečni učinek kot trki med istovrstnimi molekulami. Če je mešanica v

termičnem ravnovesju, ima vsaka komponenta mešanice enako temperaturo ( $T$ ).

**Delni ali parcialni tlak enega plina v mešanici je tlak, ki ga ta plin povzroča, če pri enaki temperaturi ( $T$ ) sam zavzema celotno prostornino ( $V$ ) mešanice. Torej je delni tlak ene komponente neodvisen od drugih komponent v mešanici.**

Če lahko vsako komponento mešanice obravnavamo kot idealni plin, je delni tlak  $p_1$  prve komponente z  $n_1$  kmoli dan z enačbo:

$$p_1 = n_1 RT/V \quad (8.27)$$

Delni tlak  $p_2$  druge komponente je:

$$p_2 = n_2 RT/V \text{ itd.}$$

**Celoten tlak ( $p$ ) mešanice idealnih plinov je vsota delnih tlakov posameznih komponent, ki sestavljajo mešanico:**

$$p = p_1 + p_2 \dots \quad (8.28)$$

Meritve to trditve potrjujejo.

Sledi:

$$p = n_1 RT/V + n_2 RT/V + \dots = (n_1 + n_2 + \dots) RT/V$$

ali

$$p = nRT/V$$

kjer je

$$n = n_1 + n_2 + \dots \quad (8.29)$$

celotno število kmolov vseh komponent v mešanici. **Mešanico idealnih plinov lahko obravnavamo kot en sam plin, katerega tlak je vsota delnih tlakov, število kmolov pa vsota števila kmolov posameznih komponent mešanice.**

Relativno (procentualno) sestavo mešanice plinov običajno izrazimo glede na število molekul posameznih komponent v mešanici (t. i. volumenski procenti). Zmes  $N$  molekul npr. vsebuje  $N_1$  molekul prve komponente,  $N_2$  molekul druge itd.:

$$N = N_1 + N_2 + \dots$$

Volumensko procentno sestavo mešanice definiramo z razmerji:

$$o_1 = N_1/N, o_2 = N_2/N, \dots$$

Ker je delni tlak komponente pri enaki temperaturi in v enaki prostornini premo sorazmeren s številom molekul, so delni tlaki posameznih komponent mešanice med seboj v enakih razmerjih kot njihovi volumenski procenti:

$$p_1 : p_2 : \dots = o_1 : o_2 : \dots$$

V zraku pri tlaku 1 bar je torej delni tlak dušika 0,78 bar, delni tlak kisika 0,21 bar, argona 0,009 bar itd. Če zraku s tlakom 1 bar odvzamemo kisik (pri nespremenjeni temperaturi), se tlak zraka zmanjša na 0,79 bar.

Maso  $m$  celotne mešanice plinov lahko izrazimo takole:

$$m = m_1 + m_2 + \dots = N_1 M_1 u + N_2 M_2 u + \dots \\ = (o_1 M_1 + o_2 M_2 + \dots) N u = N \cdot \bar{M} u$$

pri čemer je  $\bar{M}$  povprečna relativna molekulska masa mešanice. Zanj velja:

$$\bar{M} = o_1 M_1 + o_2 M_2 + \dots \quad (8.30)$$

#### Primeri:

1. Oцени povprečno relativno molekulsko maso zračnih molekul. Sestava zraka: dušik  $o_1 = 0,78$ ,  $M_1 = 28$ ; kisik  $o_2 = 0,21$ ,  $M_2 = 32$ ; argon  $o_3 = 0,01$ ,  $M_3 = 40$ .

$$\bar{M} = o_1 M_1 + o_2 M_2 + o_3 M_3 = 0,78 \cdot 28 + 0,21 \cdot 32 + 0,01 \cdot 40 = 29$$

2. Plinska zmes je sestavljena iz 85% metana  $\text{CH}_4$ , 13% dušika  $\text{N}_2$  in 2% ogljikovega dioksida  $\text{CO}_2$ . Kolikšna je gostota ( $\rho$ ) te zmesi pri temperaturi  $20^\circ\text{C}$  in tlaku 10 bar?

$$p/\rho = RT/\bar{M}k$$

$\bar{M}$  je povprečna relativna molekulska masa mešanice:

$$\bar{M} = o_1 M_1 + o_2 M_2 + o_3 M_3 = 0,85 \cdot 16 + 0,13 \cdot 28 + 0,02 \cdot 44 = 18 \\ \rho = p\bar{M}k/RT = 10^6 \text{Nm}^{-2} \cdot 18 \text{kg}/(8300\text{J} \cdot 293) = 7,4 \text{kg/m}^3$$

3. Delni tlak vodne pare v vlažnem zraku pri temperaturi  $20^\circ\text{C}$  je  $p_v = 15$  mbar. Koliko gramov vodne pare je v  $1 \text{m}^3$  tega zraka?

Najprej izračunamo število kmolov ( $n_v$ ) vodne pare v  $1 \text{m}^3$  vlažnega zraka (gl. 8.27):

$$n_v = p_v V/RT = 1500 \text{Nm}^{-2} \cdot \text{m}^3/(8300\text{J} \cdot 293) = 6,2 \cdot 10^{-5} \\ m_v = n_v \cdot M_v k = 6,2 \cdot 10^{-5} \cdot 18 \text{kg} = 11 \text{g}$$

#### Plinski zakon

Iz enačbe stanja idealnega plina:  $pV = NkT = nRT$  sledi, da je kvocient  $pV/T$  pri dani množini in sestavi plina konstanten:

$$pV/T = nR = \text{konst.}$$

Tlak  $p$ , volumen  $V$  in temperatura  $T$  se spreminjajo tako, da se  $pV/T$  ne spremeni:

$$p_0 V_0 / T_0 = p_1 V_1 / T_1 \quad \text{plinski zakon} \quad (8.31)$$

$p_0$ ,  $V_0$  in  $T_0$  so tlak, volumen in temperatura plina pred spremembo,  $p_1$ ,  $V_1$  in  $T_1$  po njej. Zgornjo enačbo, ki sledi sama po sebi iz enačbe stanja idealnega plina, so prvotno izpeljali empirično, zato so jo opremili z zvenerčim imenom **plinski zakon: tlak plina je premo soraz-**

**merjen s temperaturo in obratno sorazmeren s prostornino.**

#### Primeri:

1. Plin v posodi s prostornino  $V_0 = 20$  l povzroča pri temperaturi  $T_0 = 273$  K ( $0^\circ\text{C}$ ) tlak  $p_0 = 0,5$  bar. Kolik je tlak ( $p_1$ ) tega plina, če plin stisnemo na prostornino  $V_1 = 5$  l in če pri tem temperatura naraste na  $T_1 = 403$  K ( $150^\circ\text{C}$ )?

$$p_0 V_0 / T_0 = p_1 V_1 / T_1 \quad \text{ali} \\ p_1 = p_0 (V_0 / V_1) (T_1 / T_0) = \\ = 0,5 \text{ bar} (20/5) (403/273) = 3,0 \text{ bar}$$

2. Zrak ima pri normalnih pogojih ( $T_0 = 273$  K,  $p_0 = 1,0$  bar) gostoto  $\rho_0 = 1,29$  kg/m<sup>3</sup>. Kolikšna je njegova gostota pri temperaturi  $T_1 = 263$  K ( $-10^\circ\text{C}$ ) na vrhu Triglava, kjer je tlak  $p_1 = 0,7$  bar?

Enačbo plinskega zakona (8.31) delimo z maso plina ( $m$ ) in vstavimo:  $\rho_0 = m/V_0$  ter  $\rho_1 = m/V_1$ . Dobimo:

$$p_0 / \rho_0 T_0 = p_1 / \rho_1 T_1 \quad \text{ali} \\ \rho_1 = \rho_0 (p_1 / p_0) (T_0 / T_1) = \\ = 1,29 \text{ kgm}^{-3} (0,7/1,0) (273/263) = 0,94 \text{ kg/m}^3$$

**Gostota plina je premo sorazmerna s tlakom in obratno sorazmerna s temperaturo.**

#### Izoterme

Recimo, da plin stiskamo ali razpenjamo (spreminjamo njegovo prostornino) tako, da se njegova temperatura ne spreminja, torej da je **sprememba izotermna**. To dosežemo, če plin med stiskanjem ohlajamo (odvajamo toploto, ki se med stiskanjem sprošča) oziroma med razpenjanjem segrevamo (dovajamo toploto, ki jo plin z raztezanjem oddaja okolici). Enačba stanja idealnega plina pove, da je med **izotermno spremembo** ( $T = \text{konst.}$ ) **produkt tlaka in prostornine konstanten**:

$$pV = nRT = \text{konst.} = p_0 V_0 = p_1 V_1 \quad (8.32)$$

Krivulje, ki ponazarjajo spreminjanje tlaka s prostornino pri stalni temperaturi, se imenujejo **izoterme**. Na sliki (8.12) je skiciranih nekaj izoterm. Vsaki izotermi pripada določena temperatura. Če se tlak  $p$  spreminja s prostornino  $V$  tako, da se pomikamo vzdolž izoterme s temperaturo  $T_1$ , je temperatura ves čas stalna in enaka  $T_1$ . **Temperatura je parameter izoterme**. Višja kot je temperatura izoterme, bolj je ta oddaljena od koordinatnih osi  $p$ ,  $V$ .

Recimo, da spremenimo stanje plina tako, da preidemo od točke 1 na izotermi  $T_1$  do točke 2 na izotermi  $T_2$  (slika 8.12). Za začetno stanje velja:  $p_1 V_1 = nRT_1$ , za končno pa:  $p_2 V_2 = nRT_2$ . Sledi:  $p_1 V_1 / T_1 = p_2 V_2 / T_2$  (glej tudi plinski zakon 8.31). Ta prehod lahko izvršimo na več načinov. Plin npr. segrejemo pri stalnem tlaku  $p_1$  od  $T_1$  na  $T_2$ , pri čemer se raztegne od  $V_1$  na  $V'$  (pridemo do točke 1' na izotermi  $T_2$ ), tako da je  $V'/T_2 = V_1/T_1$  (gl. plinski zakon 8.31 za  $p_1 = \text{konst.}$ ). Nato plin pri  $T_2$  izotermno raztegnemo, da se njegov volumen poveča

na  $V_2$ , pri čemer tlak pade s  $p_1$  na  $p_2$ . Velja:  $p_1 V' = p_2 V_2 = p_1 \cdot T_2 V_1 / T_1$  ali  $p_2 V_2 / T_2 = p_1 V_1 / T_1$ . Premisli še druge možne spremembe.

Izoterme idealnih plinov so enoose hiperbole (slika 8.12). Povsem drugače so izoterme realnih plinov. O njih bomo razpravljali v zvezi s kondenzacijo plinov (str. 218).

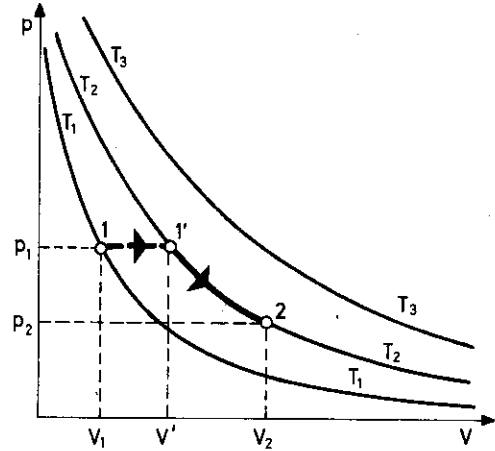
## Toplotno raztezanje snovi

Temperatura je povezana s povprečno kinetično energijo termično gibajočih se molekul. V toplejši snovi (pri višji temperaturi) se molekule gibljejo z večjo povprečno kinetično energijo kot v hladnejši snovi (pri nižji temperaturi). Več lastnosti snovi je odvisnih od intenzivnosti gibanja molekul v snovi, npr. viskoznost, stisljivost, površinska napetost itd. Te lastnosti so torej odvisne od temperature. Tudi prostornina snovi se spremeni, če se spremeni temperatura. V splošnem se snov s segrevanjem pri stalnem tlaku razteza, njena prostornina se povečuje. Najmočneje se snov s segrevanjem razteza, če je v plinskem stanju, manj v kapljevinskem in najmanj v trdnem stanju.

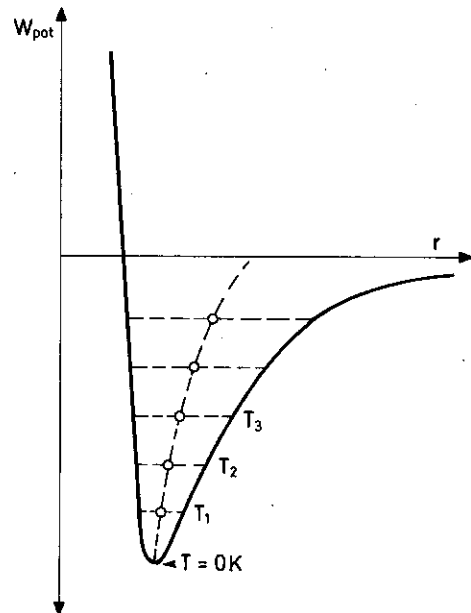
Toplotno raztezanje plinov je neposredno posledica termičnega gibanja molekul. Če naj tlak plina kljub povišanju temperature ostane konstanten, se mora prostornina plina povečati. Iz enačbe stanja idealnega plina (8.21) sledi, da je volumen ( $V$ ) plina pri stalnem tlaku premo sorazmeren s temperaturo ( $T$ ):  $V = (nR/p)T$ , oziroma da je sprememba prostornine ( $\Delta V$ ) premo sorazmerna s spremembo temperature ( $\Delta T$ ). Zveza med prostornino in temperaturo je sicer za realne pline bolj zapletena kot za idealne (gl. Van der Waalsovo enačbo, 8.26), vendar se vsi plini (tudi zgoščeni) s segrevanjem raztezajo.

Pri trdninah so atomi vezani na ravnovesne položaje, okrog katerih neurejeno nihajo. Čim višja je temperatura trdnine, tem večja je v povprečju amplituda nihanja atomov, tem večja je torej povprečna energija nihanja (gl. str. 113). Nihanje atoma lahko predstavimo kot gibanje v potencialnem loncu, katerega obliko določajo medatomske sile (gl. sl. 5.1 in 6.2). Pri  $T = 0\text{ K}$  vsak atom miruje pri dnu potencialnega lonca. Višji temperaturi ustreza večja »višina«, na kateri atom niha okrog ravnovesne lege sem ter tja, od ene do druge stene potencialnega lonca (slika 8.13). Zaradi nesimetrične oblike potencialnega lonca se oddaljenost ravnovesnih leg sosednjih atomov z višanjem temperature povečuje, kar pomeni, da se trdnina s segrevanjem razteza.

Kapljevine so po svojih lastnostih vmes med plini in trdninami, zato se tudi kapljevine v splošnem s segrevanjem raztezajo, z ohlajevanjem pa krčijo. Izjema so voda in nekatere tekoče kovine (npr. bizmut), pri katerih se ob zmrznitvi poveča volumen. Če te kapljevine segrevamo od tališča navzgor, se najprej krčijo, nato pa (kot večina snovi) raztezajo. Voda se npr. med segrevanjem od  $0\text{ °C}$  do  $4\text{ °C}$  krči, nad to temperaturo pa razteza, kar pomeni, da je pri  $+4\text{ °C}$  najgostejša. Ta lastnost (t. i. termična anomalija) vode je posledica dejstva, da se ob stalitvi ledu volumen zmanjša. Ko se led pri  $0\text{ °C}$  stali, ostane v vodi še nekaj urejenosti iz trdne faze, ki pa z naraščanjem temperature postopoma izginja (gl. str. 223). Izginevanje te urejenosti



Slika 8.12



Slika 8.13

pomeni zmanjševanje prostornine. Ta efekt pri temperaturah tik nad tališčem prevladuje nad splošnim raztezanjem snovi s segrevanjem, nad 4 °C pa ni več pomemben.

### Temperaturni razteznostni koeficient

Sprememba prostornine snovi ( $dV$ ) je pri danem tlaku premo sorazmerna s celotno prostornino snovi ( $V$ ) in s spremembo temperature ( $dT$ ):

$$dV = \beta V dT \quad \text{ali}$$

$$\boxed{dV/V = \beta dT} \quad (8.33)$$

Relativna sprememba prostornine ( $dV/V$ ) je premo sorazmerna s spremembo temperature ( $dT$ ). Sorazmernostni faktor  $\beta$  (merska enota 1/K) je odvisen od vrste in stanja snovi; imenuje se **temperaturni koeficient prostorninskega raztezka**; pove relativno spremembo prostornine snovi ( $dV/V$ ) pri spremembi temperature za 1 K. Plini se močno toplotno raztezajo (imajo velik  $\beta$ ), kapljevine in trdnine imajo majhen  $\beta$ . V splošnem je  $\beta$  za dano snov odvisen tudi od temperature.

#### Primeri:

1. Voda ima pri 20 °C temperaturni koeficient prostorninskega raztezka okrog  $2 \cdot 10^{-4}/K$ . Za koliko se poveča prostornina 1 kg vode, če vodo pri stalnem tlaku p segrejemo za 10 K?

$$dV = \beta V dT = 2 \cdot 10^{-4} K^{-1} \cdot 10^3 \text{ cm}^3 \cdot 10 \text{ K} = 2 \text{ cm}^3 = 2 \text{ ml}$$

2. Poišči temperaturni koeficient prostorninskega raztezka za idealni plin.

$$\begin{aligned} V &= (nR/p)T, \quad p = \text{konst.} \\ dV &= (nR/p)dT = (V/T)dT = \beta V dT \quad \text{ali} \\ \beta &= 1/T \end{aligned} \quad (8.35)$$

Temperaturni koeficient prostorninskega raztezka idealnega plina je enak obratni vrednosti temperature (za vse idealne pline enako). Pri 20 °C je torej  $\beta = 3,4 \cdot 10^{-3}/K$ , torej kar 17 krat večji kot pri vodi.

Spremembo prostornine trdne snovi med toplotnim raztezanjem povežemo s spremembo karakterističnih dolžin telesa. Skupaj s prostornino telesa se namreč spremenijo njegove značilne dolžine. Recimo, da ima telo obliko kvadra s stranicami  $a$ ,  $b$  in  $c$ . Ko se volumen ( $V = abc$ ) spremeni za  $dV = V\beta dT$ , se stranica  $a$  spremeni za  $da$ , stranica  $b$  za  $db$  in stranica  $c$  za  $dc$ . Velja:

$$\begin{aligned} dV &= d(abc) = bc \cdot da + ca \cdot db + ad \cdot dc \quad \text{ter} \\ dV/V &= da/a + db/b + dc/c \end{aligned} \quad (8.35)$$

Relativna sprememba prostornine telesa ( $dV/V$ ) je enaka vsoti relativnih sprememb dolžin v treh pravokotnih smereh. Kakor relativna sprememba prostor-

nine ( $dV/V$ ) je tudi relativna sprememba dolžine (npr.  $da/a$ ) premo sorazmerna s spremembo temperature:

$$\boxed{da/a = \alpha dT} \quad (8.36)$$

Sorazmernostni koeficient  $\alpha$  (1/K) je **temperaturni koeficient dolžinskega (linearnega) raztezka** v smeri stranice  $a$ . Večina teles se razteza izotropno, v vseh smereh enako močno, kar pomeni, da so temperaturni koeficienti dolžinskih raztezkov v posameznih smereh enaki:

$$da/a = db/b = dc/c = \alpha dT$$

Za izotropno telo potemtakem velja:

$$\begin{aligned} dV/V &= \beta dT = 3\alpha dT \quad \text{ali} \\ \alpha &= \beta/3 \end{aligned} \quad (8.37)$$

Kovine imajo temperaturni koeficient dolžinskega raztezka okrog  $1 - 2 \cdot 10^{-5}/K$ , torej se 1 m dolga kovinska palica raztegne za 1–2 mm, če jo segrejemo za 100 stopinj. Platina ima praktično enak koeficient kot steklo, zato jo lahko vtalimo vanj. Tudi gradbeno železo se enako razteza kot beton (železobetonski med segrevanjem oziroma ohlajenjem ne poči).

Pri telesu v obliki palice, žice ipd. nas predvsem zanima raztezek (npr.  $da$ ) v smeri poudarjene dimenzije, raztezka v prečnih smereh pa nista pomembna. Če je npr. palica z dolžino  $a$  zavita v obroč s polmerom  $R$  ( $a = 2\pi R$ ), se med segrevanjem povečuje njena dolžina, to je obseg obroča:  $da = \alpha a dT$  ali  $2\pi dR = 2\pi R \alpha dT$  oziroma  $dR = R \alpha dT$ . Torej lahko rečemo, da se s segrevanjem povečuje polmer obroča. To lastnost izkorišča sodar, ko natakne segret obroč na sod. Obroč se med ohlajitvijo do okolišne temperature skrči in močno stisne doge soda, da je sod trden in nepredušen.

Tanka pravokotna plošča s stranicama  $a$  in  $b$  se med segrevanjem raztegne, njena površina  $S = ab$  se poveča za  $dS$ :

$$\begin{aligned} dS &= b \cdot da + a \cdot db \quad \text{ali} \\ dS/S &= da/a + db/b = 2\alpha dT \end{aligned} \quad (8.38)$$

#### Primer:

Za koliko % se poveča površina bakrene plošče, če ploščo segrejemo za 200 °C? Temperaturni koeficient dolžinskega raztezka bakra je  $\alpha = 1,7 \cdot 10^{-5}/K$

Pri računih v vzezi s toplotnim raztezanjem imamo opravka le s temperaturnimi razlikami, zato lahko temperaturo navajamo ali v kelvinih ali v °C.

$$\begin{aligned} dS/S &= 2\alpha dT = 2 \cdot 1,7 \cdot 10^{-5} K^{-1} \cdot 200 \text{ K} = 0,0068 = \\ &= 0,7\% \end{aligned}$$

Iz sredine plošče izrežemo okroglo luknjo. Ali se nastala luknja med segrevanjem plošče širi ali krči? Preden odgovoriš, pomisli, da je luknja pravzaprav obdana z obroči.

Snovi s kristalno oziroma anizotropno strukturo se ne raztezajo izotropno, njihovi relativni raztezki v različnih smereh so v splošnem različni. Temperaturni koeficient dolžinskega raztezanja vzdolž kristalografske ( $c$ ) osi je običajno večji kot v prečnih smereh. Zelo anizotropno se razteza tudi les, saj je  $\alpha$  vzdolž vlaken kar 6 do 7 krat manjši kot prečno na vlakna. Smrekov les ima npr.  $\alpha$  vzdolž letnic okrog  $5,4 \cdot 10^{-6}/K$ , v prečni smeri pa kar  $34 \cdot 10^{-6}/K$ .

### Tlak pri toplotnem raztezanju

Zgoraj smo razpravljali o povečanju prostornine snovi med segrevanjem pri stalnem tlaku. Če pa snov nima prostora, da bi se med segrevanjem raztegovala (njena prostornina je npr. stalna), se povečuje tlak v njej. Povečanje tlaka zaradi segrevanja pri stalni prostornini je posebno izrazito v malo stisljivih snoveh, to je v trdninah in kapljevinah.

Odvisnost tlaka od temperature lahko teoretsko izpeljemo le za idealne pline (gl. plinsko enačbo 8.21):

$$p = (nR/V)T$$

Pri stalni prostornini je tlak plina premo sorazmeren s temperaturo, kar pomeni, da tlak plina v posodi s stalno prostornino med segrevanjem enakomerno narašča. Poskrbeti moramo, da se posoda, v kateri je plin, med segrevanjem ne razteza.

#### Primer:

Zrak s tlakom  $p_0 = 1$  bar in temperaturo  $T_0 = 20$  °C zapremo v posodo s stalno prostornino in segrejemo na končno temperaturo  $T_1 = 400$  °C. Kolik je končni tlak ( $p_1$ ) zraka v posodi?

$$\begin{aligned} p_0 V &= nRT_0 \\ p_1 V &= nRT_1 \\ p_1 &= p_0(T_1/T_0) = 1 \text{ bar } (273 + 400)/(273 + 20) = \\ &= 2,3 \text{ bar} \end{aligned}$$

Kapljevine so mnogo manj stisljive kot plini, zato pri njih tlak med segrevanjem precej bolj naraste. Recimo, da kapljevino v prostornini  $V$  in pri tlaku  $p$  segrejemo za  $dT$ . Njena prostornina bi se zaradi tega morala povečati za  $dV = V\beta dT$ . To povečanje preprečimo (poskrbimo, da je prostornina kljub segrevanju stalna), če povečamo tlak za tolik  $dp$ , kolikor je potrebno, da se kapljevina stisne nazaj do prvotne prostornine (to je za  $dV$ ). Sprememba tlaka ( $dp$ ) med stiskanjem je povezana s spremembo prostornine ( $dV$ ) prek enačbe (6.20)  $dV = V\chi dp$ . Sledi:

$$\chi dp = \beta dT \quad \text{ali}$$

$$\boxed{dp = (\beta/\chi)dT} \quad (8.39)$$

#### Primer:

Živo srebro povsem napolnjuje hermetično zaprto bučko s stalno prostornino. Za koliko se tlak v živem

srebru poveča, če povišamo temperaturo za 1 °C? Stišljivost živega srebra je  $\chi = 4 \cdot 10^{-6}/\text{bar}$ , temperaturni koeficient prostorninskega raztezka je  $\beta = 1,8 \cdot 10^{-4}/\text{K}$

$$dp = (\beta/\gamma)dT = 1,8 \cdot 10^{-4}\text{K}^{-1} \cdot 1\text{K}/(4 \cdot 10^{-6}/\text{bar}) = 45 \text{ bar}$$

Povečanje tlaka je torej precejšnje, čeprav segreje mo le za 1 °C. Tolikšnega tlaka posoda običajno ne prenese in poči.

Podobno kot pri kapljevinah je povečanje tlaka zaradi segrevanja pomembno tudi pri trdninah. Železniške tračnice se poleti segrejejo, pozimi ohladijo. Če med njimi ni potrebnega razmika za toplotno raztezanje oziroma krčenje, se v njih pojavi precejšen tlak, ki jih lahko zvije ali drugače poškoduje. Tudi kovinska mostovna konstrukcija ne sme biti togo vpeta na opore, da se lahko toplotno razteza ali krči. Električni daljnovid je treba napejati pozimi, da se žice poleti raztegnejo in povesejo. Če bi jih napejali poleti, bi se pozimi skrčile in potrgale.

Pri palicah, žicah in drugih podolgovatih telesih je pomembno povečanje tlaka zaradi toplotnega raztezanja v smeri poudarjene dimenzije. Palica z dolžino  $a$ , ki jo segreje mo za  $dT$ , bi se morala raztegniti za  $da = a\alpha dT$ . Če nima prostora za raztezek, se tlak v njej poveča za tolik  $dp$ , kolikor je potrebno, da se skrči nazaj do prvotne dolžine. Iz enačbe Hookovega zakona (gl. 6.19):  $\sigma = E\varepsilon$  dobimo ( $\sigma$  nadomestimo z  $dp$ )  $dp = E da/a$  oziroma:

$$dp = E\alpha dT \quad (8.40)$$

#### Primer:

Jeklene tračnice spojimo v tir pozimi pri temperaturi – 20 °C. Kolik tlak se pojavi v tračnicah poleti pri temperaturi + 30 °C? Temperaturni koeficient dolžinskega raztezka jekla je  $\alpha = 1,2 \cdot 10^{-5}/\text{K}$ , prožnostni modul je  $E = 2,1 \cdot 10^{11}\text{N/m}^2$ .

$$dp = E\alpha dT = 2,1 \cdot 10^{11}\text{bar} \cdot 1,2 \cdot 10^{-5}\text{K}^{-1} \cdot 50\text{K} = 1260 \text{ bar}$$

Tolikšnega tlaka tračnice seveda ne prenesejo, zato se zvijejo, kot da bi bile narejene iz papirja.

Tlak zaradi termičnega raztezanja se izrazi tudi v telesih, ki so sestavljena iz različnih snovi z različnimi temperaturnimi razteznostnimi koeficienti. Zaradi segrevanja se posamezni deli sestavljenega telesa različno raztezajo in na spojni ploskvi se pojavijo napetosti (natezne, strižne ali tlačne, odvisno od smeri raztezanja), ki lahko potrgajo vezi med njimi. Zaradi tega morajo biti telesa, ki so podvržena temperaturnim spremembam, sestavljena iz snovi s podobnimi razteznostnimi koeficienti.

#### Primer:

Dolga aluminijeva palica je obdana z jeklenim plaščem. Kolikšna strižna napetost ( $\tau$ ) nastane na stični ploskvi palice in plašča, če se temperatura poveča za  $dT = 10\text{ °C}$ , palica pa je privarjena na plašč? Podatki za aluminij:  $\alpha_1 = 2,3 \cdot 10^{-5}/\text{K}$ ,  $E_1 = 6 \cdot 10^5\text{bar}$ , in za jeklo:  $\alpha_2 = 1,1 \cdot 10^{-5}/\text{K}$ ,  $E_2 = 2,1 \cdot 10^6\text{bar}$ .

Osrednja aluminijeva palica se močnejše toplotno razteza kot obdajajoč jekleni plašč, zato nastane na njuni stični ploskvi napetost  $\tau$ , ki dodatno razteguje (v vzdolžni smeri) jekleni plašč, nasprotno enaka napetost  $\tau$  pa stiska aluminijevu palico in nasprotuje njenemu toplotnemu raztezk, tako da je celoten raztezek (toplotni + zaradi napetosti) obeh snovi enak:

$$\begin{aligned} da/a &= \alpha_1 dT - \tau/E_1 = \alpha_2 dT + \tau/E_2 \quad \text{ali} \\ \tau &= dT(\alpha_1 - \alpha_2)E_1 E_2 / (E_1 + E_2) = 56 \text{ bar} \\ da/a &= dT(\alpha_1 E_1 + \alpha_2 E_2) / (E_1 + E_2) = 0,00014 \end{aligned}$$

Če spoj palice in plašča ni dovolj močan, da bi prenesel tolikšne strižne napetosti, se seveda prertrga in aluminijeva palica ter jeklen plašč se raztezata neodvisno drug od drugega.

#### Termometrija

Raztezanje snovi med segrevanjem pri stalnem tlaku oziroma večanje tlaka plina pri stalni prostornini lahko izkoristimo za merjenje temperature. Med termometri te vrste je najnatančnejši **plinski termometer** (slika 8.14). V stekleni bučki je idealni plin (npr. helij), katerega tlak meri priključen manometer. V drugem kraku manometra je vakuum, tako da je razlika gladin živega srebra v obeh krakih merilo za absolutni tlak plina v bučki, ki je premo sorazmeren z merjeno temperaturo  $T$  plina v bučki (gl. 8.21):  $p = (nR/V)T$ . Kraka manometra sta povezana z gumijasto cevjo, ki omogoča izravnati gladino živega srebra v notranjem kraku tako, da je volumen plina v bučki stalen. Telo, katerega temperaturo želimo izmeriti, toplotno staknemo z bučko termometra. Ko se med telesom in bučko vzpostavi toplotno ravnovesje, je temperatura merjenega telesa enaka temperaturi plina v bučki.

Plinski termometer je dokaj natančen in ga uporabljamo tudi za umerjanje drugih vrst termometrov, je pa za vsakdanjo uporabo preneroden. Raje uporabljamo **kapljevinske termometre**, predvsem **živosrebni termometer**. Bučka z živim srebrom se nadaljuje navzgor v tenko kapilaro z enakomernim prerezom. Kapilara je evakuirana in zgoraj zatajlena. Pri natančni meritvi mora imeti kapilara enako temperaturo kot bučka. Živo srebro v bučki se z naraščanjem temperature razteza in gladina živega srebra v kapilari se dviga. Višina gladine živega srebra je potemtakem merilo za merjeno temperaturo. Če bučko termometra na hitro oplazimo s plamenom gorilnika, opazimo, da gladina živega srebra v kapilari najprej pade, nato pa se začne dvigati. Plamen najprej segreje bučko, ki se zato raztegne in njen volumen se poveča (zato gladina pade). Šele nato toplota doseže živo srebro in ga začne segrevati. Ker se živo srebro močnejše razteza kot steklo, se gladina dvigne.

**Primeri:**

1. Živosrebrni termometer ima stekleno bučko s prostornino  $V_0 = 1 \text{ cm}^3$  in kapilaro z notranjim premerom  $0,1 \text{ mm}$ . Kako dolga je stopinja na merilni skali tega termometra? Temperaturni koeficient prostorninskega raztezka živega srebra je  $\beta = 0,18 \cdot 10^{-3}/\text{K}$ , stekla pa  $\beta_s = 2,5 \cdot 10^{-5}/\text{K}$ .

Ko se bučka z živim srebrom segreje za  $dT = 1 \text{ K}$ , se volumen bučke zaradi raztezanja stekla poveča za  $dV_s = V_0\beta_s dT$  (razteza se tako, kot da bi bila vsa iz stekla), obenem se volumen živega srebra v bučki poveča za  $dV = V_0\beta dT$ . Razlika  $dV - dV_s$  se pokaže v dvigu  $h$  gladine živega srebra v kapilari:

$$dV - dV_s = Sh = h \cdot \pi d^2/4 = V_0(\beta - \beta_s)dT \quad \text{ali}$$

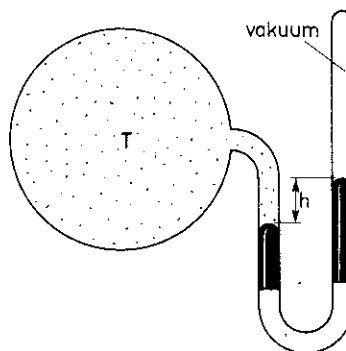
$$h = 4V_0(\beta - \beta_s)dT/\pi d^2 = 2,0 \text{ cm}$$

2. Temperaturo pare v kotlu merimo z živosrebrnim termometrom, tako da kapilara nad oznako  $T_0 = 27 \text{ }^\circ\text{C}$  moli iz kotla in ima temperaturo  $T_z = 30 \text{ }^\circ\text{C}$  okolnega zraka. Termometer pokaže temperaturo  $T_1 = 170 \text{ }^\circ\text{C}$ . Kolikšna je prava temperatura pare v kotlu?

Pravilen odčitek temperature dobimo, če ima kapilara enako temperaturo kot živo srebro v bučki, če stolpec živega srebra (med oznakama  $T_0$  in  $T_1$ ) z dolžino  $h(T_1 - T_0)$ , kjer je  $h$  dolžina stopinje na merski skali, segrejemo od  $T_z$  na  $T$ , pri čemer se raztegne za  $h(T_1 - T_0)\beta(T - T_z)$  in termometer pokaže za  $(T_1 - T_0)\beta(T - T_z)$  višjo temperaturo. Nova, prava temperatura  $T$  potemtakem zadošča enačbi:

$$T = T_1 + (T_1 - T_0)\beta(T - T_z) \quad \text{ali}$$

$$T = [T_1 - \beta T_z(T_1 - T_0)]/[1 - \beta(T_1 - T_0)] = 171,2 \text{ }^\circ\text{C}$$



Slika 8.14

Živo srebro zamrzne pri temperaturi  $-39 \text{ }^\circ\text{C}$  in zavre pri  $+356 \text{ }^\circ\text{C}$ , zato lahko živosrebrni termometer uporabljamo le v temperaturnem območju od  $-39 \text{ }^\circ\text{C}$  do okrog  $+300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Za nižje temperature (do približno  $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) nadomestimo živo srebro z alkoholom ali toluenom. Višje temperature pa raje merimo z drugimi vrstami termometrov, npr. z bimetalnim (izkoristimo različni raztezek ploskoma pritrjenih trakov), električnim uporovnim (zaradi segrevanja se električni upor žice poveča) ali s termoelektričnim (merimo termoelektrično napetost).

Ljudje so imeli opravka s temperaturo, še preden so poznali njeno zvezo z ostalimi fizikalnimi količinami, zato so temperaturo vpeljali kot osnovno fizikalno količino. Njena merska enota – stopinja – je določena s pomočjo termometra. V Evropi se največ uporablja t. i. **Celzijeva temperaturna lestvica** ( $^\circ\text{C}$ ), v kateri je temperatura zmrzišča vode označena z  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ , temperatura vrelišča (pri normalnem tlaku) pa  $+100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Temperaturna razlika med vreliščem in zmrziščem vode je potemtakem razdeljena na sto delov (stopinj), enako kot pri Kelvinovi temperaturi. Torej je temperaturna razlika  $1 \text{ K}$  enako velika kot  $1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Kadar imamo opravka s **temperaturnimi razlikami, je vseeno, ali navajamo temperaturo v Kelvinih ali v  $^\circ\text{C}$** . Razlika med Kelvinovo in Celzijovo je zgolj v legi ničle:  $0 \text{ }^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$  ali splošno:

$$T(\text{K}) = T(^\circ\text{C}) + 273$$



Ponekod v anglosaških državah še uporabljajo t. i. **Fahrenheitovo temperaturno lestvico** ( $^{\circ}\text{F}$ ). V tej je ledišče vode pri  $+32^{\circ}\text{F}$ , vrelišče pa pri  $+212^{\circ}\text{F}$ . Velja:

$$T(^{\circ}\text{C}) = (5/9)[T(^{\circ}\text{F}) - 32]$$

Vsak termometer je treba umeriti, to je natančno določiti njegovo merilno lestvico. V ta namen uporabljamo tele referenčne temperature:

	$T(^{\circ}\text{C})$	$T(\text{K})$
vrelišče helija (pri norm. tlaku)	-269,0	4,2
vrelišče kisika	-183,97	90,18
trojna točka vode	0,01	273,16
vrelišče vode	100,00	373,15
vrelišče žvepla	444,60	717,75
vrelišče srebra	960,80	1233,95

Na koncu omenimo še natančno definicijo enote temperature Kelvina: **Kelvin je 273,16-ti del temperature trojne točke vode** (trojna točka je temperatura, pri kateri obstajajo v medsebojnem ravnovesju vsa tri agregatna stanja: plinsko, trdno in kapljevinsko).

## Notranja energija snovi

Poleg kinetične energije ( $W_k$ ), ki jo ima telo zaradi gibanja glede na okolico, ter različnih potencialnih energij  $W_p$  (zaradi konservativnih sil, ki od zunaj učinkujejo na telo) ima telo še **notranjo energijo** ( $W_n$ ), ki je odvisna od notranje zgradbe in stanja snovi. Ker je snov zgrajena iz velikega števila molekul, ki se neprestano gibljejo in medsebojno sodelujejo, je notranja energija snovi sestavljena iz različnih deležev. K notranji energiji  $W_n$  npr. prištevamo različne jedrske energije (te se sproščajo, ko se spreminjajo atomska jedra, npr. ob radioaktivnosti), različne kemične energije (zaradi sprememb sestave molekul ob kemičnih reakcijah), potencialno energijo molekul zaradi medmolekularnih sil (ta se npr. spreminja ob krčenju ali raztezanju snovi ter ob spremembah agregatnega stanja, npr. ob taljenju ali izparevanju itd.) ter kinetično energijo zaradi neurejenega (termičnega) gibanja molekul oziroma atomov v snovi. Kemične in jedrske energije obravnavamo kot spremembo notranje energije posamičnih molekul. Notranjo energijo snovi ( $W_n$ ) potemtakem v splošnem izrazimo takole:

$$W_n(\text{snovi}) = W_k \begin{matrix} \text{(termično} \\ \text{gibajočih se} \\ \text{molekul)} \end{matrix} + W_p \begin{matrix} \text{(molekul} \\ \text{zaradi sil} \\ \text{med njimi)} \end{matrix} + W_n(\text{molekul}) \quad (8.40)$$

V tem poglavju nas zanimajo t. i. **toplotni pojavi** v snovi; pri teh se zgrada in notranja sestava samih molekul ne spreminjata. V snovi se torej ne dogajajo kemične reakcije ali druge atomarne spremembe (snov npr. ne oddaja svetlobe ali drugega sevanja). Obravnavamo le pojave, ki so v zvezi z neurejenim gibanjem molekul in njihovim medsebojnim učinkovanjem (z medmolekularnimi silami). K spremembi notranje energije snovi torej prispevata le prva člena na desni strani zgornje enačbe.

Kinetični člen notranje energije snovi je v zvezi s temperaturo ( $T$ ), potencialni člen pa je odvisen predvsem

od povprečne razdalje med molekulami, torej od gostote oziroma od volumna snovi. Tako je notranja energija snovi v splošnem funkcija temperature in volumna oziroma tlaka:  $W_n = W_n(T, V)$ . Odvisnost od volumna ali tlaka je pomembna predvsem v kapljevinah in trdninah, pri razredčenih plinih pa jo lahko zanemarimo.

## Notranja energija plina – ekvipartijski teorem

Plin je zelo razredčena snov, povprečna razdalja med molekulami je običajno velika v primerjavi z velikostjo samih molekul. Ker imajo medmolekularne sile kratak doseg, učinkujejo na molekule le ob trkih, drugače pa se molekule prosto gibljejo. Notranja energija plina je zato pretežno sestavljena iz kinetične energije termično gibajočih se molekul (potencialni člen, ki je posledica učinkovanja medmolekularnih sil, zanemarimo), kar pomeni da je odvisna od temperature, odvisnost od volumna ali tlaka pa zanemarimo:

$$W_n(\text{plina}) = W_k \text{molekul}(T) \quad (8.40a)$$

Ta predpostavka velja natančno le za idealni plin, z zadovoljivo natančnostjo pa jo lahko uporabimo tudi za razredčene realne pline pri visokih temperaturah.

V toplotno ravnovesnem plinu ima vsaka molekula v povprečju enako kinetično energijo ( $W_{kin}$ ), ki je odvisna od temperature (gl. str. 181). Notranjo energijo plina  $N$  molekul potemtakem lahko izrazimo z:

$$W_n(\text{plina}) = N \cdot \bar{W}_{kin}(T) \quad (8.41)$$

Za plin kot množico molekul, ki se gibljejo povsem neurejeno in pogosto trkajo druga ob drugo, velja t. i. **klasična ali Boltzmannova statistika**, za katero lahko dokažemo t. i. **ekvipartijski teorem** (dokaz presega naš okvir). Ta pravi, da je **povprečna kinetična energija molekule** ( $\bar{W}_{kin}$ ) **enaka  $kT/2$  za vsako stopnjo njenega gibanja oziroma za vsak kvadratni člen v izrazu za kinetično energijo molekule** ( $T$  je temperatura plina v K,  $k$  je Boltzmannova konstanta =  $1,38 \cdot 10^{-23} \text{J/K}$ ).

**Enoatomna molekula** ima tri stopnje prostosti: lahko se giblje v katerikoli od treh koordinatnih smeri  $x$ ,  $y$  ali  $z$ ; njeno kinetično energijo izrazimo s tremi kvadratnimi členi:  $(\mu/2)v^2 = (\mu/2)(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$ . Povprečna kinetična energija termično gibajočih se enoatomnih molekul v plinu pri temperaturi  $T$  je potemtakem enaka:

$$\bar{W}_{kin} = (3/2)kT \quad \text{za enoatomno molekulo} \quad (8.42)$$

Dvoatomna molekula (to je telo iz dveh točkastih teles, gl. str. 64) ima 5 stopenj prostosti (3 stopnje za translacijo težišča in 2 stopnji za rotacijo okrog dveh pravokotnih osi). Sledi:

$$\bar{W}_{kin} = (5/2)kT \quad \text{za dvoatomno molekulo} \quad (8.43)$$

Tri- in več-atomne molekule imajo še eno dodatno stopnjo prostosti (rotacija okrog tretje osi), skupno torej 6 stopenj prostosti, zato je:

$$\overline{W_{kin}} = 3kT \quad \text{za večatomno molekulo} \quad (8.44)$$

Notranjo energijo plina (recimo za enoatomne molekule) potemtakem napišemo v obliki:

$$W_n = N(3/2)kT$$

Število molekul ( $N$ ) izrazimo z maso ( $m$ ) plina (gl. 8.18):  $N = nN_A = (m/M_{kg})N_A$ . Ker je  $kN_A = R$  (plinska konstanta), dobimo:

$$W_n = m(3R/2M_{kg})T$$

Parameter  $3R/2M_{kg}$ , ki je odvisen od vrste plina, označimo s  $c_v$  (imenuje se **specifična toplota pri stalnem volumnu**), tako da je

$$W_n = mc_v T$$

Če se temperatura plina spremeni za  $dT$ , se njegova notranja energija spremeni za:

$$dW_n = mc_v dT \quad (8.45)$$

Sprememba notranje energije ( $dW_n$ ) je premo sorazmerna z maso ( $m$ ) in spremembo temperature ( $dT$ ); odvisna je še od parametra  $c_v$ , ki je tem večji, čim manjša je molekulska masa:

$$c_v = \begin{cases} 3R/2M_{kg} & \text{za enoatomne molekule} \\ 5R/2M_{kg} & \text{za dvoatomne molekule} \\ 3R/M_{kg} & \text{za večatomne molekule} \end{cases} \quad (8.46)$$

Notranjo energijo znamo izračunati za idealni plin, pri katerem je odvisna le od temperature. Če se npr. idealni plin izotermno raztegne ali skrči, se njegova notranja energija zaradi tega ne spremeni. Pri realnih plinih pa moramo upoštevati tudi spremembo notranje energije zaradi spremembe potencialne energije molekul, ta pa je odvisna od volumna oziroma tlaka plina. Izraz za spremembo notranje energije realnih plinov je zato precej bolj zapleten kot za idealne pline in ga niti ne moremo teoretično najti. Posebej to velja za kapljevine in trdnine. Kljub temu računamo spremembo notranje energije poljubne snovi zaradi spremembe temperature s preprosto enačbo (8.45):  $dW_n = mc_v dT$ , le da je parameter  $c_v$  snovi odvisen od temperature in ga določimo eksperimentalno za vsako snov posebej.

### Energijski zakon termodinamike – toplota

Notranjo energijo snovi lahko spremenimo na več načinov. Če se snov giblje in gibanju nasprotujejo nekonvativne sile (npr. trenje, upor zraka), se mehanska energija (npr. kinetična) snovi porablja, snov pa se segreva, kar pomeni, da njena notranja energija narašča. Pri teh pojavih se mehanska energija deloma spreminja v notranjo energijo snovi. Med deformiranjem (npr. gnetenjem) ali stiskanjem snovi trošimo mehansko delo. Snov se pri tem segreva, torej se izgubljeno mehansko delo nalaga v notranjo energijo snovi. Snovi lahko dovajamo tudi električno delo; električni tok segreva snov, električno delo se pretvarja v notranjo energijo snovi. Možen je tudi obraten pojav, da snov oddaja mehansko delo na računa manjšanja

lastne notranje energije. To se npr. dogaja med raztezanjem snovi. Raztezajoča se snov odriva okolišno snov (npr. bat), pri čemer opravlja mehansko delo, obenem pa se ohlaja (njena notranja energija se manjša).

V zgoraj naštetih primerih se notranja energija snovi spreminja zaradi dela ( $dA$ ), ki ga snov prejema ali oddaja. S predznakom povemo, ali snov delo prejema ali oddaja:

$$dA \begin{cases} > 0 & \text{snov delo prejme} \\ < 0 & \text{snov delo odda} \end{cases}$$

Če gre za delo tlaka ( $p$ ) med raztezanjem ali krčenjem snovi (za  $dV$ ), je:

$$dA = -pdV$$

Med raztezanjem snovi je  $dV$  pozitiven, med krčenjem pa negativen.

Notranjo energijo snovi lahko spremenimo tudi tako, da snovi dovedemo toploto ( $dQ$ ) ali ji toploto odvzamemo (snov toplotno staknemo s toplejšo ali hladnejšo snovjo). S trki med molekulami in zaradi medmolekularnih sil se notranja energija prek toplotnega stika »prenaša« iz toplejše snovi v hladnejšo snov, kar pomeni, da se notranja energija toplejše snovi zmanjšuje, notranja energija hladnejše snovi pa povečuje. Pravimo, da se skozi snov pretaka **toplota** – iz snovi z višjo temperaturo v snov z nižjo.

$$dQ \begin{cases} > 0 & \text{snov prejema toploto (stik s toplejšo snovjo)} \\ < 0 & \text{snov oddaja toploto (stik s hladnejšo snovjo)} \end{cases}$$

Ker je toplota del notranje energije (in sicer tisti del, ki se pretaka), je merimo v energijskih enotah, to je v J (stara merska enota toplote je kcal = 4200 J).

Notranjo energijo snovi v splošnem spremenimo tako z delom kot s toploto. **Energijski zakon termodinamike** (ali t. i. **I. zakon termodinamike**) pravi, da je **sprememba notranje energije snovi enaka vsoti dovedenega dela in dovedene toplote**:

$$dW_n = dA + dQ \quad (8.48)$$

Poseben primer je t. i. adiabatna sprememba, pri kateri je snov toplotno izolirana od okolice, tako da ni izmenjave toplote z okolico ( $dQ = 0$ ) in je:

$$dW_n = dA \quad \text{adiabatna sprememba} \quad (8.48a)$$

Med adiabatno spremembo se notranja energija snovi spreminja le zaradi dela, ki ga snov prejema ali oddaja.

Pravimo, da je **sprememba snovi krožna** (zaključena), če se snov po končani spremembi vrne v izhodno stanje. **Sprememba notranje energije med krožno spremembo je nič**:

$$\begin{aligned} dW_n = dA + dQ = 0 & \text{ ali} \\ dA = -dQ & \text{ krožna sprememba} \end{aligned} \quad (8.48b)$$

**Kolikor dela snov med krožno spremembo odda (ali prejme), toliko toplote prejme (ali odda).**

### Specifična toplota

Vzemimo, da spreminjamo notranjo energijo snovi z dovajanjem toplote. Zanima nas, koliko toplote je potrebno, da se 1 kg snovi segreje za 1 K (tej toploti pravimo specifična toplota). Med segrevanjem se snov v splošnem razteza in odriva okolišno snov, zato oddaja delo:  $dA = -pdV$ . Dovedena toplota mora torej kriti tako povečanje notranje energije ( $dW_n$ ) in tudi delo, ki ga snov ob segrevanju oddaja:

$$dQ = dW_n - dA = dW_n + pdV$$

Snov med segrevanjem ne oddaja dela, če **toploto dovajamo pri stalnem volumnu** (če preprečimo toplotno raztezanje snovi). Tedaj je  $dV = 0$  in celotna dovedena toplota se porabi za povečanje notranje energije snovi:

$$dQ = dW_n = mc_v dT \quad \text{pri } V = \text{konst.} \quad (8.49)$$

Od tod sledi, da parameter  $c_v$  (gl. 8.45) pove množino toplote, ki segreje 1 kg snovi za 1 K (pri stalni prostornini); to je **specifična toplota snovi pri stalnem volumnu** (merska enota J/kgK). Običajno segrevamo snov pri stalnem tlaku, tako da se snov med segrevanjem razteza, pa je potrebna toplota tako za segrevanje kot za delo zaradi raztezanja. **Specifična toplota pri stalnem tlaku ( $c_p$ ) je zato večja od  $c_v$ . Velja:**

$$\begin{aligned} dQ = mc_v dT + pdV = mc_p dT & \text{ pri } p = \text{konst.} \quad \text{ali} \\ c_p = c_v + (p/m)dV/dT = c_v + (pV/m)\beta & \end{aligned} \quad (8.50)$$

kjer je  $\beta$  temperaturni koeficient prostorninskega raztezka snovi (gl. 8.33). Razlika med  $c_p$  in  $c_v$  je potemtakem odvisna od tega, kako se snov med segrevanjem razteza. Za idealne pline velja plinska enačba (8.21):  $pV = nRT = (m/M\text{kg})RT$  ter  $\beta = 1/T$  (gl. 8.35), tako da je:

$$c_p - c_v = R/M\text{kg} \quad \text{za idealne pline} \quad (8.51)$$

oziroma (gl. 8.46):

$$c_p = \begin{cases} 5R/2M\text{kg} & \text{za enoatomni plin} \\ 7R/2M\text{kg} & \text{za dvoatomni plin} \\ 4R/M\text{kg} & \text{za večatomni plin} \end{cases} \quad (8.52)$$

Za zrak je npr.  $c_p = 1010$  J/kgK ter  $c_v = 720$  J/kgK; razlika med njima je  $R/M\text{kg} = 8300$  J/29 kgK = 290 J/kgK. Običajno izmerimo  $c_p$ ,  $c_v$  pa izračunamo (za pline) iz zgornje enačbe.

Zanimivo je, da je razmerje  $c_p/c_v$  za vse enoatomne pline enako in posebej za vse dvoatomne pline enako itd.:

$$c_p/c_v = \begin{cases} 5/3 = 1,67 & \text{(enoatomni plin, npr. helij)} \\ 7/5 = 1,40 & \text{(dvoatomni plin, npr. dušik)} \\ 4/3 = 1,33 & \text{(večatomni plin, npr. CO}_2\text{)} \end{cases} \quad (8.53)$$

Specifično toploto ( $c_p$  ali  $c_v$ ) znamo izračunati za idealne pline. Za realne pline ter predvsem za kapljevine pa jo je treba izmeriti. Izmerimo množino toplote (ali

električnega dela v toplotno izolirani snovi), ki segreje 1 kg snovi za 1 K. Meritev je kolikor toliko enostavna, če se nanaša na  $c_p$ . Težje je meriti  $c_v$ , saj je težko doseči, da se snov med segrevanjem ne bi raztezala (gl. tlak pri toplotnem raztezanju, str. 191).

Od vseh snovi ima največjo specifično toploto voda (4,2 kJ/kgK), led ima v temperaturnem območju od 0 °C do -10 °C  $c_p$  okrog 2,1 kJ/kgK, razna olja in polivinil okrog 1,1 kJ/kgK, steklo 0,84 kJ/kgK, aluminij 0,85 kJ/kgK itd.

Navadno se snov segreva ali ohlaja pri stalnem tlaku, zato moramo poznati njeno specifično toploto  $c_p$ ; ta je v splošnem odvisna od temperature. Toplota  $Q$ , ki je potrebna, da se snov z maso  $m$  segreje za  $\Delta T$  (ali ki jo moramo snovi odvzeti, da se ohladi za  $\Delta T$ ), je dana z enačbo (8.50), ki jo poznamo že iz srednje šole:

$$Q = mc_p \Delta T \quad (8.54)$$

Sprememba temperature ( $\Delta T$ ) pri dani dovedeni toploti  $Q$  je odvisna od produkta mase ( $m$ ) in specifične toplote ( $c_p$ ) snovi; ta produkt imenujemo **toplotna kapaciteta snovi** ( $C$ ):

$$C = mc_p \quad (\text{merska enota J/K}) \quad (8.55)$$

tako da je:

$$Q = C \Delta T \quad (8.56)$$

**Toplotna kapaciteta snovi pove množino toplote, ki je potrebna, da se snov segreje za 1 K, oziroma, koliko toplote mora snov oddati, da se ohladi za 1 K.**

Nobena snov ni povsem toplotno izolirana od okolice, zato toplota priteka v snov (če je okolica toplejša od nje) ali izteka iz nje (če je okolica hladnejša). Koliko se snov zaradi tega segreva ali ohlaja, je odvisno od njene toplotne kapacitete. Čim večja je ta (čim večja sta masa in specifična toplota snovi), tem manj se temperatura snovi spreminja zaradi toplotne izmenjave z okolico. Snov z izredno veliko toplotno kapaciteto se imenuje **toplotni rezervoar**; njegova temperatura je praktično konstantna, četudi prejema ali izgublja nekaj toplote. Vsaka snov, ki je toplotno povezana z rezervoarjem, ima bolj ali manj stalno temperaturo.

Velik toplotni rezervoar je npr. ocean; njegova temperatura se kljub poletnemu ogrevanju in zimskemu ohlajanju le malo spreminja. Zaradi različne toplotne kapacitete posameznih delov zemeljskega površja (gozdne površine z veliko vlage imajo precej večjo kapaciteto kot suha kamnita tla) se zrak ob stiku s površjem različno segreva: nad kamnitim površjem se prej segreva in razredči kot nad gozdnim; nastane tlačna razlika, ki požene zračne tokove. Ti so nasprotno usmerjeni ponoči, ko se površje ohlaja.

Debeli betonski zidovi zgradb imajo precejšnjo toplotno kapaciteto, zato se podnevi počasi segrevajo, ponoči pa počasi ohlajajo. Drugače je z lahкими zidovi (npr. iz lesa ali stiropora); njihova temperatura se spreminja skoraj sočasno s temperaturo zunanega zraka. Če torej želimo, da se temperatura zgradbe (in zraka v notranjosti) ne spreminja tako močno kot temperatura zunanega zraka, morajo imeti zidovi veliko toplotno kapaciteto; biti morajo masivni in vsebujejo naj čimveč

kristalno vezane vode (beton). Nasprotno pa je potrebna majhna toplotna kapaciteta, če naj se zgradba po vključitvi notranjega gretja čimprej segreje.

### Primer:

Snov s toplotno kapaciteto  $C$  prejema stalen toplotni tok  $P$  (to je množina toplote, ki jo snov prejme v enoti časa, merska enota je  $W = J/s$ ). Obenem izgublja toploto v okolico, ki ima stalno temperaturo  $T_0$ . Predpostavljamo, da je toplota, ki jo snov izgubi v enoti časa, premo sorazmerna s temperaturno razliko snovi in okolice, to je enaka  $h(T - T_0)$ , kjer je  $h$  dan parameter (merska enota  $W/K$ ), ki je odvisen od toplotne izolacije snovi ( $h = 0$ , če je snov toplotno izolirana od okolice). Kako se temperatura ( $T$ ) snovi spreminja s časom, če je v začetku ( $t = 0$ ), ko začne pritekati tok  $P$ , enaka temperaturi  $T_0$  okolice?

Po času  $t$  od začetka se temperatura snovi dvigne od začetne  $T_0$  na  $T$ . V naslednjem kratkem časovnem intervalu  $dt$  prejme snov toploto  $Pdt$  in obenem izgubi  $h(T - T_0)dt$  toplote v okolico. Razlika med prejeto in oddano toploto je toplota  $dQ$ , ki dvigne temperaturo snovi za  $dT$ . Sledi:

$$dQ = Pdt - h(T - T_0)dt = CdT \quad \text{ali} \\ dT/(T - T_0 - P/h) = -(h/C)dt$$

Po integraciji, upoštevaje začetni pogoj  $T = T_0$  za  $t = 0$ , dobimo:

$$T = T_0 + (P/h)[1 - \exp(-ht/C)] \quad (8.57)$$

Temperatura snovi se eksponentno približuje končni vrednosti  $T_0 + P/h$ , ki jo doseže po zelo dolgem času ( $t \rightarrow \infty$ ). Na sliki (8.15) sta skicirana dva grafa  $T(t)$ : zviščena črta se nanaša na snov z veliko toplotno kapaciteto, črtkana pa na majhno. Končna temperatura  $T(\infty) = T_0 + P/h$  je neodvisna od toplotne kapacitete ( $C$ ) snovi (pri tej temperaturi se dovod toplote zaradi toka  $P$  ravno izenači z odvodom v okolico). Vendar snov prej doseže to temperaturo, če ima manjšo kapaciteto. V začetku, za  $t \ll C/h$ , velja  $\exp(-ht/C) \approx 1 - ht/C$  ter  $T \approx T_0 + Pt/C$  (snov z manjšim  $C$  se hitreje segreva).

Za vajo ponovi zgornji račun, vendar za primer, da ima snov v začetku temperaturo  $T_1$ , ki je višja od temperature okolice. Nariši graf  $T(t)$ .

Skupaj s snovjo se segreva ali ohlaja tudi njena posoda. Zato moramo poznati **toplotno kapaciteto posode**; vedeti moramo, koliko toplote je potrebne, da se posoda segreje za 1 K. To je posebej pomembno pri natančnem merjenju specifične toplote merjenca v **kalorimetru**. V posodi kalorimetra je dana množina ( $m_1$ ) vode. Vodo mešamo, da je enakomerno topla, in sproti merimo njeno temperaturo. Brž ko se ta ustali (npr. pri  $T_1$ ), vržemo v posodo merjenec z maso  $m_2$ , ki smo ga predhodno segreti na temperaturo  $T_2$ . Voda se začne segrevati. Še naprej jo mešamo in merimo njeno temperaturo. Čez čas se ustali, dobimo t.i. **zmesno temperaturo** ( $T_z$ ). Merjenec se je ohladil od začetne temperature  $T_2$  na zmesno temperaturo  $T_z$  in pri tem oddal toploto  $m_2c_2(T_2 - T_z)$ , kjer je  $c_2$  merjena speci-

fična toplota. Oddano toploto prejmeta voda in posoda, ki se skupno segrejeta od  $T_1$  na  $T_z$ , za kar je potrebna toplota  $(m_1c_1 + C_k)(T_z - T_1)$ ; tu je  $C_k$  toplotna kapaciteta kalorimetra. Če zanemarimo izgubo toplote v okolico (posoda kalorimetra je dobro toplotno izolirana), je oddana toplota enaka prejeti in dobimo enačbo:

$$m_2c_2(T_2 - T_z) = (m_1c_1 + C_k)(T_z - T_1)$$

$c_1$  je znana specifična toplota vode ( $= 1 \text{ kcal/kgK} = 4200 \text{ J/kgK}$ ). S pomočjo zgornje enačbe primerjamo merjeno specifično toploto  $c_2$  z znano specifično toploto vode. Pri natančni meritvi moramo upoštevati tudi izgubo toplote v okolico.

### Primer:

V posodi s toplotno kapaciteto  $C_k = 450 \text{ J/K}$  imamo 2 litra vode s temperaturo  $80^\circ\text{C}$ . V posodo dolijemo 5 litrov ledenomrzle vode ( $0^\circ\text{C}$ ). Kolikšna je zmesna temperatura, če zanemarimo izgubo toplote v okolico?

Ker imamo opravke s temperaturnimi razlikami, lahko temperaturo merimo kar v  $^\circ\text{C}$ .

$$(m_1c + C_k)(T_1 - T_z) = m_2c(T_2 - T_z)$$

kjer je  $c = 4200 \text{ J/kgK}$ ,  $m_1 = 2 \text{ kg}$ ,  $T_1 = 80^\circ\text{C}$ ,  $m_2 = 5 \text{ kg}$  in  $T_2 = 0^\circ\text{C}$ .

$$T_z = [(m_1c + C_k)T_1 + m_2cT_2]/[(m_1 + m_2)c + C_k] = 23,7^\circ\text{C}$$

### Adiabatne spremembe

so spremembe v toplotno izolirani snovi, pri katerih se nič toplote ne izmenja z okolico. Četudi toplotna izolacija snovi ni popolna, lahko spremembo obravnavamo kot adiabatno, če je le dovolj hitra, tako da lahko izmenjavo toplote z okolico v času spremembe zanemarimo (to je možno, saj toplota »teče« razmeroma počasi). Kolikor toliko hitre spremembe (npr. nenadna kompresija ali ekspanzija plina) so adiabatne.

Za adiabatne spremembe velja:

$$dQ = 0 \quad \text{ter (gl. energijski zakon termodinamike, 8.48):}$$

$$dW_n = dA$$

**Sprememba notranje energije snovi med adiabatno spremembo je enaka dovedenemu delu.** Če snov delo prejme, se segreje; če ga odda, se ohladi. Tako se npr. plin med raztezanjem ohlaja, med stiskanjem pa segreva.

Za ilustracijo pojava, da se plin med adiabatnim raztezanjem ohlaja, napravimo tale poskus (slika 8.16). Velika steklena buča je zaprta s čepom, ki ima dve cevki. Ena vodi do manometra, druga je prek ventila povezana z okolico. Skozi to pihujemo, da se tlak zraka v bučki nekoliko poveča, ter takoj nato zapremo ventil. Počakamo nekaj minut, da se temperatura stisnjene in segretega zraka v bučki izravna s temperaturo okolice (da se gladina živega srebra v manometru umiri).

Nato ventil odpremo, zrak puhne iz bučke in tlaka se izravnata, nakar ventil zopet zapremo. Zdaj ima zrak v bučki enak tlak kot okolišni zrak, le da je hladnejši, ker se je med ekspanzijo ohladil. Ohlajeni zrak v bučki se zaradi pritekanja toplote iz okolice postopoma segreva in njegov tlak narašča (kar pokaže priklučeni manometer). Ko se temperaturi spet izenačita, je tlak v bučki nekoliko večji od zunanjega tlaka. Ta razlika dokazuje, da se je zrak med raztezanjem (ko je butnil iz bučke) ohladil. Raztezanje je dovolj hitro, da je adiabatno.

Podobno se zrak ohlaja, ko se med dviganjem navzgor po pobočjih razteza (ker je zgoraj redkejši zrak). Kompresorji in zračne stiskalke se močno segrejejo; delo, potrošeno med adiabatnim stiskanjem zraka, se skoraj v celoti nalaga v notranjo energijo zraka, ki se zato segreva.

Poglejmo, kako se spreminja tlak plina med adiabatnim stiskanjem ali raztezanjem. Kakšno je to spreminjanje med izotermno spremembo, že vemo (gl. 8.32):  $p = nRT/V$ . Med izotermnim stiskanjem ( $dW_n = 0$  in  $dQ = -dA$ ) moramo odvajati ravno toliko toplote, kolikor dela trošimo, da se temperatura zaradi stiskanja ne povečuje. Če to dosežemo, se tlak povečuje obratno sorazmerno s prostornino (gl. izoterme na sliki 8.12). Med adiabatnim stiskanjem pa toplote ne odvajamo, torej pričakujemo, da se tlak povečuje med stiskanjem močneje kot v izotermnem primeru.

Za adiabatno spremembo plina velja:

$$dW_n = dA = mc_v dT = -pdV$$

Ker je  $p = nRT/V = m(R/Mkg)T/V = m(c_p - c_v)T/V$  (gl. 8.51), dobimo diferencialno enačbo, ki povezuje spremembo prostornine s spremembo temperature:

$$dT/T + (\kappa - 1)dV/V = 0, \quad \kappa = c_p/c_v > 1$$

Po integraciji dobimo:  $\ln T + (\kappa - 1)\ln V = konst.$  ali

$$TV^{\kappa-1} = konst. = T_0V_0^{\kappa-1} \quad (8.58)$$

Ker je  $\kappa > 1$  (gl. 8.53), se temperatura plina med stiskanjem (manjšanjem prostornine  $V$ ) povečuje, med raztezanjem pa zmanjšuje.

**Primer:**

Dušik v posodi z batom ima prostornino  $V_0 = 50$  litrov in temperaturo  $20^\circ\text{C}$ . Kolikšna je nova temperatura dušika, če njegovo prostornino adiabatno zmanjšamo na polovico?

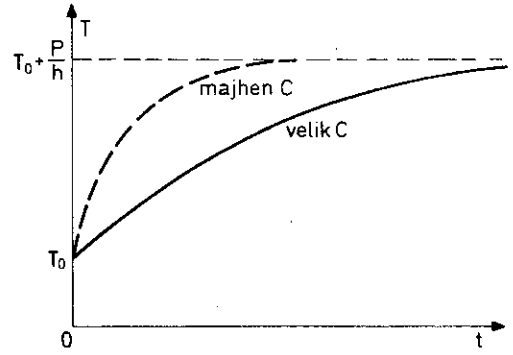
$$T = T_0 (V_0/V)^{\kappa-1} \quad \kappa = 1,40 \text{ (dušik je dvoatomen)}$$

$$T = 293 \text{ K} \cdot 2^{0,40} = 387 \text{ K} = 114^\circ\text{C}$$

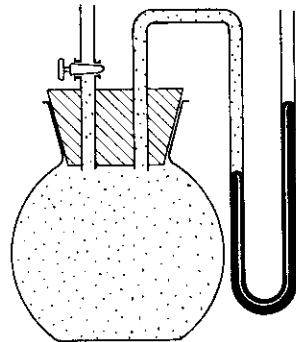
Zvezo med tlakom  $p$  in prostornino  $V$  plina med adiabatno spremembo dobimo iz enačbe (8.58), če še upoštevamo plinski zakon (8.31):  $pV/T = konst.$  Pomnožimo obe enačbi, da se temperatura  $T$  krajša:

$$TV^{\kappa-1} \cdot pV/T = konst. \quad \text{ali}$$

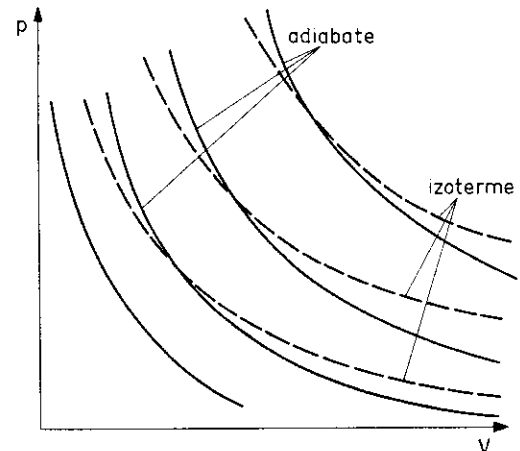
$$pV^\kappa = konst. = p_0V_0^\kappa \quad \text{enačba adiabate} \quad (8.59)$$



Slika 8.15



Slika 8.16



Slika 8.17

Graf odvisnosti tlaka  $p$  od prostornine  $V$  (zvljučene črte na sliki 8.17) se imenuje **adiabata**. Ker je  $\kappa > 1$ , so adiabate bolj strme kot izoterme (črtkane črte na sliki), kar pomeni, da tlak plina med adiabatnim stiskanjem močneje narašča kot med izotermnim.

Med izotermno spremembo se vsi idealni plini (ne glede na maso molekul) obnašajo enako, pa to med adiabatno spremembo velja posebej za enoatomne pline, posebej za dvoatomne itd. (gl. 8.53).

**Adiabatna stisljivost.** Stisljivost snovi povezuje relativno spremembo prostornine snovi ( $dV/V$ ) in spremembo tlaka ( $dp$ ):

$$dV/V = -\chi dp \quad (\text{gl. 6.20})$$

(Predznak minus zato, ker pozitivnemu  $dp$  ustreza negativen  $dV$ ). Za adiabatno stiskanje idealnega plina velja enačba (8.59):  $pV^\kappa = \text{konst.}$  ali po logaritmiranju:  $\ln p + \kappa \ln V = \text{konst.}$  Diferencial te enačbe je:  $dp/p + \kappa dV/V = 0$  ali

$$dV/V = -(1/\kappa p) dp = -\chi dp$$

$$\boxed{\chi = 1/\kappa p} \quad \text{adiabatna stisljivost} \quad (8.60)$$

Za izotermno stiskanje plina dobimo, da je  $\chi = 1/p$ , torej je izotermna stisljivost večja od adiabatne.

Za vajo še pokažimo, da je delo tlaka med adiabatno spremembo plina od  $V_0$  na  $V_1$  enako spremembi notranje energije.

$$dA = -pdV$$

$$A = -\int_{V_0}^{V_1} p dV = -p_0 V_0^\kappa \int_{V_0}^{V_1} V^{-\kappa} dV = \frac{p_0 V_0^\kappa}{\kappa - 1}$$

$$(V_1^{-\kappa+1} - V_0^{-\kappa+1})$$

$$A = \frac{c_v p_0}{c_p - c_v} [V_1 (V_0/V_1)^\kappa - V_0] = \frac{c_v p_0}{c_p - c_v}$$

$$(V_1 p_1/p_0 - V_0) =$$

$$A = \frac{c_v}{c_p - c_v} (p_1 V_1 - p_0 V_0) = \frac{c_v nR}{c_p - c_v} (T_1 - T_0) =$$

$$mc_v(T_1 - T_0)$$

$$A = \Delta W_n$$

Delo  $A$  tlaka med adiabatno spremembo plina najenostavneje določimo tako, da najprej iz enačbe (8.58):  $T_0 V_0^{\kappa-1} = T_1 V_1^{\kappa-1}$  izračunamo spremembo temperature ( $T_1 - T_0$ ), nato pa spremembo notranje energije:  $\Delta W_n = mc_v(T_1 - T_0)$ , ki je enaka iskanemu delu.

## Prevajanje toplote (kondukcija)

Ob stiku različno toplih snovi ali če imajo različna mesta dane snovi različno temperaturo, teče toplota ( $Q$ ) od mest z višjo temperaturo do mest z nižjo, kar pomeni, da se notranja energija toplejših mest zmanj-

šuje, hladnejših pa povečuje. Zaradi pretakanja toplote se toplejša mesta ohlajajo, hladnejša pa segrevajo. **Toplota preneha teči**, ko imajo vsa mesta enako temperaturo, torej ko so **staknjene snovi v toplotnem ravnovesju**. Kakršnakoli temperaturna razlika pa pomeni pretakanje toplote.

**Prevajanje toplote** skozi snov je drugo ime za **difuzijo notranje energije** skozi snov; ta je posledica medmolekularnih trkov. Molekule snovi z medsebojnimi trki »prenašajo« notranjo energijo (oziroma si jo podajajo) od vročih mest na hladnejša.

V kateri smeri teče toplota skozi snov, je odvisno od krajevne porazdelitve temperature v snovi. To porazdelitev lahko predstavimo s t. i. izotermnimi ploskvami. **Izotermna ploskev povezuje sosednja mesta snovi, ki imajo v danem trenutku enako temperaturo.** vzdolž dane izotermne ploskve se temperatura ne spreminja. V snovi si mislimo narisanih več izotermnih ploskev; vsaki od njih pripada dana temperatura. Na sliki (8.18) so označene presečnice (izvlečene črte) izotermnih ploskev (ki so pravokotne na ravnino lista) z ravnino lista v pravokotnem oglu zidu, katerega notranja stena ima temperaturo  $T_1$ , zunanja pa nižjo temperaturo  $T_2$ . Označene izotermne ploskve se nanašajo na temperature  $T'$ ,  $T''$  itd. med  $T_1$  in  $T_2$ . Proč od ogla so posamezne izotermne ploskve praktično ravne in vzporedne s stenama, na območju ogla pa so zakrivljene.

**Toplota teče v smeri pravokotno na izotermne ploskve.** Črtkane črte na sliki (8.18) predstavljajo smer pretakanja toplote skozi zid. Proč od ogla torej toplota teče vzporedno v smeri pravokotno skozi zid.

Pomembno je, da vemo, kako hitro se toplota pretaka skozi snov, koliko toplote steče v enoti časa skozi dano izotermno ploskev (skozi dan prečni prerez). Poznati moramo t. i. **toplotni tok** ( $P$ ). Recimo da v kratkem časovnem intervalu  $dt$  steče skozi izotermno ploskev toplota  $dQ$ . **Toplotni tok  $P$  skozi to ploskev je količnik pretečene toplote ( $dQ$ ) in časovnega intervala ( $dt$ ), v katerem toplota preteče:**

$$\boxed{P = dQ/dt} \quad (\text{merska enota J/s} = \text{W}) \quad (8.61)$$

Stara enota toplotnega toka je bila  $\text{kcal/h} = 4200 \text{ J/3600 s} = 7/6 \text{ W}$ .

Če poznamo toplotni tok  $P$  kot funkcijo časa, izračunamo toploto  $Q$ , ki steče skozi ploskev v daljšem časovnem intervalu (npr. od 0 do  $t$ ) po enačbi:

$$Q = \int dQ = \int_0^t P(t) dt \quad (8.62)$$

Pri stacionarnih temperaturnih razmerah je  $P$  neodvisen od časa, pa se zgornja enačba poenostavi v:

$$Q = Pt$$

## Stacionarna porazdelitev temperature

Toplotni tok vedno odteka s toplejših mest in doteka na hladnejša; poganja ga temperaturna razlika. Zaradi toplotnega toka se toplejša mesta ohlajajo, hladnejša pa segrevajo. **Toplotni tok zmanjšuje temperaturne razlike v snovi.** Zaradi tega se toplotni tok (če je snov prepuščena sama sebi) postopoma zmanjšuje in na koncu povsem preneha, ko se v snovi vzpostavi toplotno ravnovesje (ko je temperatura na vsakem

mestu snovi enaka). Toplotno ravnovesje v snovi torej tudi pomeni, da ni toplotnih tokov.

Brž ko so temperature na različnih mestih snovi različne, se skozi snov pretaka toplotni tok in temperature v snovi se spreminjajo s časom. Če želimo v snovi vzdrževati **stalne temperaturne razlike** (t. i. **stacionarno temperaturno stanje**), moramo toplejšim mestom od zunaj dovajati ravno tolik toplotni tok, kolikršnega ta mesta izgubljajo zaradi prevajanja skozi snov do hladnejših mest. Obenem moramo hladnejšim mestom odvzeti enak toplotni tok, kot priteka do njih (slika 8.19).

**Stacionarnost temperature v snovi** (da se temperatura na posameznih mestih snovi ne spreminja s časom) pomeni, da **skozi vsak prečni prerez snovi** (skozi vsako izotermno ploskev) **teče enak toplotni tok**. Količršen toplotni tok priteka v snov na eni strani, tolikršen odteka iz snovi na drugi strani in tolik tudi teče skozi vsak vmesni prerez v snovi. Če toplotni tok skozi posamezne prereze v snovi ni enak, se toplota na posameznih dosekih snovi nabira (ali izgublja) in temperatura se spreminja s časom (raste ali pada).

Podoben pojav imamo pri stacionarnem gibanju tekočine (str. 166). Če se hitrost na posameznih mestih tekočine ne spreminja s časom, teče skozi vsak prečni prerez tokovne cevi enak masni tok tekočine (gl. 7.29).

### Zakon prevajanja toplote

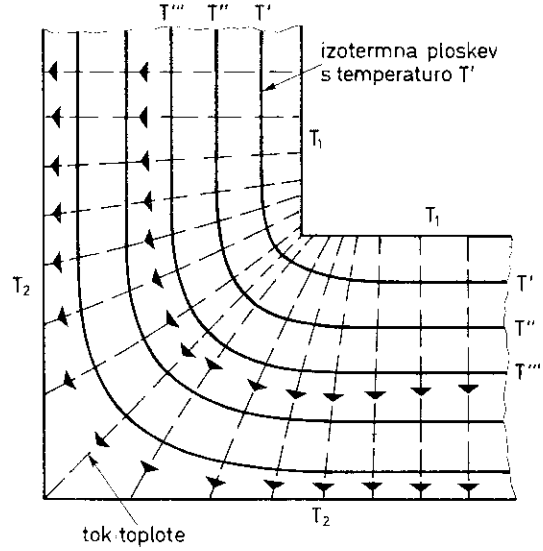
Zaradi enostavnosti vzemimo, da so izotermne ploskve ravne in vzporedne, torej da toplota teče »premočrtno« v smeri pravokotno skozi izotermne ploskve. To npr. dosežemo, če imamo palico z enakoomernim prerezom, ki je ob straneh toplotno izolirana, tako da toplota teče le vzdolž palice; ali če imamo zid z veliko površino, pri katerem teče toplota pretežno (če zanemarimo razmere ob robovih in oglih, gl. sliko 8.18) v smeri pravokotno skozi zid.

Vzemimo telo v obliki palice z dolžino  $L$  in z enakoomernim prerezom  $S$ . Palici na eni strani dovajamo stalen toplotni tok ( $P$ ), tako da je tam stalna temperatura  $T_1$  (npr.  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ), z druge strani palice pa toplotni tok odvajamo (palico hladimo), da ima ta stran stalno temperaturo  $T_2$  (npr.  $0\text{ }^\circ\text{C}$ ). Ob straneh je palica toplotno izolirana (slika 8.20). Toplotni tok  $P$ , ki pri stalni temperaturni razliki ( $T_1 - T_2$ ) na dolžini  $L$  teče skozi palico, izmerimo npr. tako, da izmerimo maso ledu, ki se ob hladni strani palice stali v enoti časa. Meritev napravimo za različne temperaturne razlike, različne dolžine in preseke palice ter še za različne snovi. Dobljeni merski rezultati kažejo, da je:

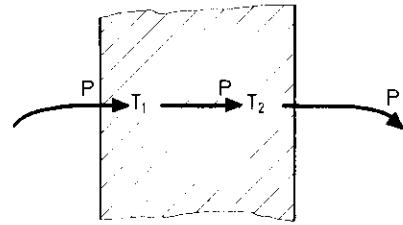
**Toplotni tok  $P$  premo sorazmeren s temperaturno razliko ( $T_1 - T_2$ ) in s prečnim prerezom ( $S$ , skozi katerega toplota teče) ter obratno sorazmeren z dolžino ( $L$ , na kateri je temperaturna razlika).** Odvisnost od vrste snovi zajamemo s parametrom  $\lambda$  (t. i. **toplotna prevodnost snovi**), tako da je:

$$P = \lambda S(T_1 - T_2)/L \quad (8.63)$$

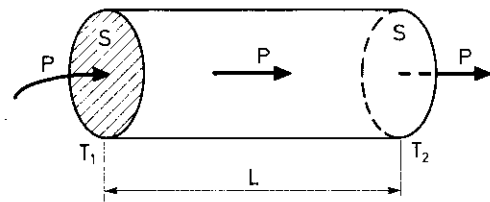
Kako hitro snov pri danih pogojih prevaja toploto, je odvisno od njene **toplotne prevodnosti**  $\lambda$  (merska enota  $\text{W/mK}$ ). Dobri prevodniki toplote (npr. kovine) imajo toplotno prevodnost nekaj sto  $\text{W/mK}$ . Snov z



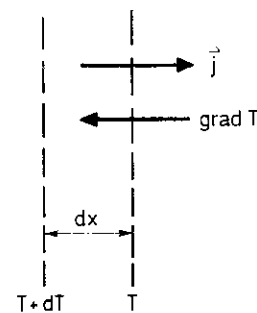
Slika 8.18



Slika 8.19



Slika 8.20



Slika 8.21



majhno toplotno prevodnostjo (nekaj stotink do desetinke W/mK) se imenuje **toplotni izolator**, npr. zrak, mineralna volna, stiropor itd. Najboljši toplotni izolator je mirujoči zrak ( $\lambda$  okrog 0,025 W/mK). Volna je dober toplotni izolator predvsem zato, ker se med njenimi vlakni zadržuje zrak.

#### Primer:

40 cm debel zid je narejen iz rdeče opeke, ki ima toplotno prevodnost  $\lambda = 0,6$  W/mK. Kolikšen toplotni tok teče skozi  $m^2$  tega zidu, če ima notranja stena stalno temperaturo  $+20^\circ\text{C}$ , zunanja pa  $-15^\circ\text{C}$ ? Koliko kWh toplote se izgubi skozi  $m^2$  zidu v 10 urah, če so temperature stalne?

Pri prevajanju toplote delamo s temperaturnimi razlikami, zato lahko temperaturo navajamo kar v  $^\circ\text{C}$ :  $T_1 = 20^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = -15^\circ\text{C}$ ,  $L = 0,4$  m,  $S = 1$   $m^2$ .

$$P = \lambda S(T_1 - T_2)/L = 52 \text{ W}$$

$$Q = Pt = 52 \text{ W} \cdot 10 \text{ h} = 520 \text{ Wh} = 0,52 \text{ kWh} = 1,9 \text{ MJ}$$

Količnik toplotnega toka  $P$  in površine  $S$  ploskve, skozi katero tok teče, se imenuje (ploskovna) **gostota toplotnega toka** ( $j$ ):

$$j = P/S \quad (\text{merska enota: W/m}^2) \quad (8.64)$$

Toplotni tok  $P$  oziroma njegovo gostoto  $j$  lahko obravnavamo kot vektor; njegova smer je po definiciji smer pretakanja toplote, to je **smer manjšanja temperature**.

Iz enačbe (8.63) sledi, da je gostota toplotnega toka premo sorazmerna s količnikom  $(T_1 - T_2)/L$ , ki pove **spremembo temperature na enoto dolžine v smeri toka toplote**. Ta količnik imenujemo **gradient temperature – grad T**:

$$|\text{grad } T| = \Delta T/L \quad (\text{merska enota: K/m})$$

**Grad T** je po definiciji vektor, ki je pravokoten na izotermno ploskev in **kaže v smer naraščanja temperature**; njegova velikost pove spremembo temperature na enoto dolžine v smeri pravokotno na izotermno ploskev. Na sliki (8.21) sta skicirani sosednji izotermni ploskvi s temperaturama  $T$  in  $T + dT$ , ki sta razmaknjeni za  $dx$  (sta pravokotni na list). Vektor **grad T** je usmerjen od »hladnejše« ploskve k toplejši, torej **kaže smer naraščanja temperature**; njegova velikost je:

$$|\text{grad } T| = dT/dx$$

Kjer so izotermne ploskve zgoščene, je gradient temperature velik (temperatura se močno spreminja s krajem). Nasprotno – razredčene izotermne ploskve pomenijo majhen temperaturni gradient.

**Zakon prevajanja toplote** (8.63) potemtakem lahko zapišemo tudi v obliki:

$$j = -\lambda \text{ grad } T \quad (8.65)$$

**Gostota toplotnega toka je premo sorazmerna z gradientom temperature**. Predznak minus vstavimo zato,

ker ima vektor  $j$  smer padanja temperature, vektor **grad T** pa nasprotno.

Omenili smo, da je pri **stacionarnih temperaturah** v zidu toplotni tok  $P$  skozi vsak prečni prerez zidu enako velik. To pomeni, da se v homogenem zidu (enak  $\lambda$ ) gradient temperature ne spreminja s krajem, **temperatura linearno upada v smeri pretakanja toplote** (slika 8.22). Kakršenkoli odklon od linearnega poteka temperature s krajem v smeri toplotnega toka pomeni, da se toplotni tok spreminja s krajem in da porazdelitev temperature ni stacionarna. **V stacionarnem stanju je krajevna porazdelitev temperature v homogeni snovi linearna** (pri enodimenzijemskem pretakanju).

#### Toplotni upor

Toplotni tok  $P = dQ/dt$  ima pri prevajanju toplote podobno vlogo kot volumenski tok ( $\Phi_v = dV/dt$ ) pri pretakanju tekočine ali kot električni tok ( $I = de/dt$ ) pri prevajanju elektrenine. Tok tekočine imamo zaradi tlačne razlike ( $\Delta p$ ), električni tok pa zaradi električne napetosti ( $U$ , to je razlike električnih potencialov). Medtem ko toplotni tok teče skozi snov zaradi temperaturne razlike ( $\Delta T$ ). Kakor električni tok zapišemo z Ohmovim zakonom ( $I = U/R$ ) ter podobno volumenski tok viskozne tekočine po cevi ( $\Phi_v = \Delta p/R_p$ , gl. 7.36), kjer sta  $R$  in  $R_p$  električni ter pretočni upor, lahko tudi **zakon prevajanja toplote** (8.63) napišemo kot **Ohmov zakon**:

$$P = \Delta T/R \quad (8.66)$$

Tu je  $R$  **toplotni upor** (merska enota je K/W).

**Toplotni tok je premo sorazmeren s temperaturno razliko in obratno sorazmeren s toplotnim uporom snovi**.

Velik toplotni upor snovi pomeni, da je za dan toplotni tok skozi snov potrebna velika temperaturna razlika med koncema snovi, oziroma da se pri dani temperaturni razliki pretaka skozi snov majhen toplotni tok. **Toplotni upor zidu pove, koliko kelvinov temperaturne razlike mora biti med obema stranema zidu, da skozi zid teče 1 W toplotnega toka**.

Primerjava enačbe (8.66) z enačbo (8.63) pokaže, da je **toplotni upor premo sorazmeren z dolžino in obratno sorazmeren s toplotno prevodnostjo ter prečnim prezrom**:

$$R = L/\lambda S \quad (8.67)$$

O tem nas prepriča tudi miselni poskus. Mislimo si enaki palici (dolžina  $L$ , presek  $S$ ) z enako temperaturno razliko ( $\Delta T$ ). Palici najprej povežemo zaporedno (slika 8.23a), da dobimo palico z dvojno dolžino ( $2L$ ) ter z dvojno temperaturno razliko ( $2\Delta T$ ) med koncema. Toplotni tok skozi sestavljeno palico je očitno enako velik kot skozi posamični palici, kljub podvojeni temperaturni razliki. Torej se s podvojitvijo dolžine palice podvoji tudi njen toplotni upor, ali splošno: toplotni upor je premo sorazmeren z dolžino.

Da je toplotni upor obratno sorazmeren s prečnim presekom, ugotovimo, če palici staknemo vzporedno (slika 8.23b). Dobimo palico z dvojnimi presekom ( $2S$ ),

skozi katero pa teče dvojni toplotni tok ( $2P$ ). Toplotni tok se kljub enaki temperaturni razliki poveča zato, ker se s povečanjem preseka zmanjša toplotni upor.

Podoben izraz poznamo tudi za električni upor:  $R = \zeta L/S$ ;  $\zeta$  je specifični električni upor,  $1/\zeta$  je specifična električna prevodnost. Toplotna prevodnost  $\lambda$  je torej analogna specifični električni prevodnosti.

**Večplastni zid.** Običajno je zid zgradbe sestavljen iz več plasti, npr. iz opeke ali betona, iz zunanega ter notranjega ometa in iz dodatne zaščitne plasti (stiropor). Posamezne plasti lahko obravnavamo kot **zaporedno zvezane toplotne upornike** (slika 8.24). Prva plast (debelina  $L_1$ , toplotna prevodnost  $\lambda_1$ ) ima upor  $R_1 = L_1/\lambda_1 S$ , druga upor  $R_2 = L_2/\lambda_2 S$ , tretja  $R_3 = L_3/\lambda_3 S$  itd. Toplotni tok  $P$ , ki na topli strani (pri temperaturi  $T_1$ ) vstopa v prvo plast zidu, je enak toplotnemu toku, ki na hladni strani (pri temperaturi  $T_2$ ) izstopa iz zidu. Enako velik toplotni tok teče skozi vsako vmesno plast. V posameznih plasteh je krajevni potek temperature linearen, na stičnih ploskvah sosednjih plasti pa se koleno sto prelomi (slika 8.25). Temperaturni  $T'$  in  $T''$  na stičnih ploskvah sta tolikšni, da skozi vsako plast teče enak toplotni tok  $P$ :

$$P = (T_1 - T')/R_1 \quad \text{za prvo plast} \quad (8.68a)$$

$$P = (T' - T'')/R_2 \quad \text{za drugo plast} \quad (8.68b)$$

$$P = (T'' - T_2)/R_3 \quad \text{za tretjo plast} \quad (8.68c)$$

Celotna temperaturna razlika ( $T_1 - T_2$ ) zidu se porazdeli med posamezne plasti tako, da skozi vsako plast teče enak toplotni tok. Največji del te razlike zato prejme plast z največjim toplotnim uporom. Čim manjši je upor plasti, tem manj se temperaturi na obeh straneh plasti razlikujeta.

Iz enačb (8.68a) in (8.68c) izračunamo:

$$T' = T_1 - PR_1$$

$$T'' = T_2 + PR_3$$

Dobljeni temperaturi vmesnih stičnih ploskev vstavimo v enačbo (8.68b) in dobimo izraz za toplotni tok  $P$ :

$$PR_2 = T' - T'' = (T_1 - T_2) - P(R_1 + R_3) \quad \text{ali} \\ P = (T_1 - T_2)/(R_1 + R_2 + R_3) = (T_1 - T_2)/R \quad (8.69)$$

kjer je

$$R = R_1 + R_2 + R_3 + \dots \quad (8.70)$$

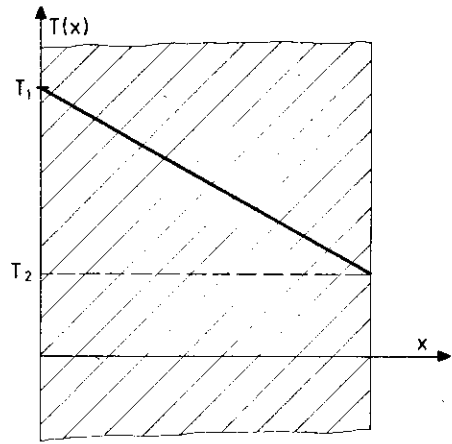
celoten toplotni upor večplastnega zidu.

**Toplotni upor večplastnega zidu je vsota toplotnih uporov posameznih plasti.** (Podobno se v elektriki seštevajo električni upori zaporedno zvezanih upornikov)

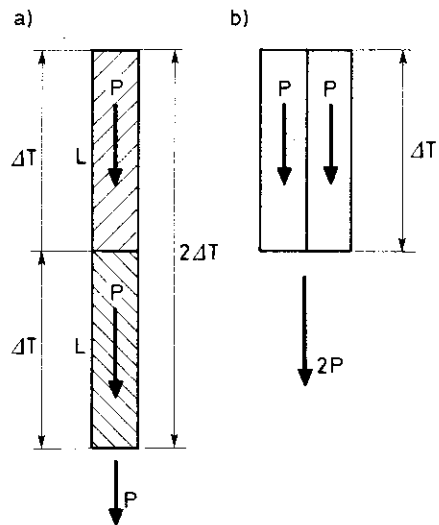
Temperaturi stičnih ploskev sta:

$$T' = T_1 - (T_1 - T_2)R_1/R = [T_1(R_2 + R_3) + T_2R_1]/R \quad (8.71a)$$

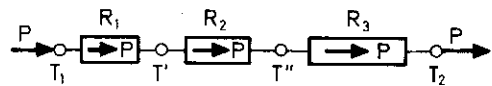
$$T'' = T_2 + (T_1 - T_2)R_3/R = [T_1R_3 + T_2(R_1 + R_2)]/R \quad (8.71b)$$



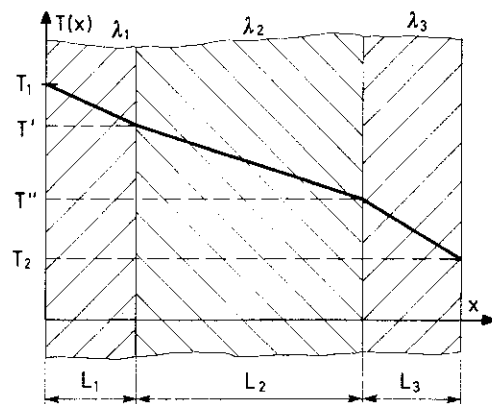
Slika 8.22



Slika 8.23



Slika 8.24



Slika 8.25

**Primer:**

1. 25 cm debel betonski zid (toplotna prevodnost  $\lambda_1 = 2,5 \text{ W/mK}$ ) želimo na zunanji strani obdati s stiroporom ( $\lambda_2 = 0,045 \text{ W/mK}$ ). Najmanj kolikšna mora biti debelina ( $L_2$ ) stiropora, da toplotni tok skozi  $1 \text{ m}^2$  zidu pri notranji temperaturi  $T_1 = 20^\circ\text{C}$  in zunanji  $T_2 = -10^\circ\text{C}$  ne prekorači  $P = 20 \text{ W}$ ? Kolikšna je temperatura ( $T'$ ) na meji med betonom in stiroporom v tem mejnem primeru?

$$\begin{aligned} P &= (T_1 - T_2)/R \\ R &= (T_1 - T_2)/P = 30\text{K}/20\text{W} = 1,5 \text{ K/W} = R_1 + R_2 \\ L_2 &= \lambda_2(RS - L_1/\lambda_1) = 6,3 \text{ cm} \\ T' &= T_1 - PR_2 = T_1 - PL_2/\lambda_1 S = 20^\circ\text{C} - 2\text{K} = 18^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Na betonskem delu zidu je temperaturna razlika 2 K, na stiroporu pa kar 28 K.

2. Zid je narejen iz opeke ( $L_2 = 40 \text{ cm}$ ,  $\lambda_2 = 0,6 \text{ W/mK}$ ) in notranjega ometa ( $L_1 = 5 \text{ cm}$ ,  $\lambda_1 = 0,2 \text{ W/mK}$ ). Na zunanji strani dodamo toplotno zaščito iz stiropora ( $\lambda_3 = 0,045 \text{ W/mK}$ ). Najmanj kolikšna mora biti debelina ( $L_3$ ) te plasti, da opečnati del zidu ne bo ohlajen pod  $0^\circ\text{C}$ , če je notranja temperatura  $T_1 = 20^\circ\text{C}$ , zunanja pa  $T_2 = -10^\circ\text{C}$ ? Kolikšna je temperatura ( $T_0$ ) na sredini opečnatega dela zidu?

Temperatura  $T'$  na stiku opeke in stiropora mora biti najmanj  $0^\circ\text{C}$ . Iz enačbe (8.71b) potem dobimo (za  $T' = 0$ ):

$$\begin{aligned} T_2(R_1 + R_2) + T_1 R_3 &= 0 \quad \text{ali} \\ R_3 &= -(R_1 + R_2)T_2/T_1 \quad \text{ter} \\ L_3 &= -\lambda_3(L_1/\lambda_1 + L_2/\lambda_2)T_2/T_1 = 8,2 \text{ cm} \end{aligned}$$

Na meji med notranjim ometom in opeko je temperatura (gl. 8.71a):

$$\begin{aligned} T' &= [T_1(L_2/\lambda_2 + L_3/\lambda_3) + T_2 L_1/\lambda_1]/(L_1/\lambda_1 + L_2/\lambda_2 + L_3/\lambda_3) \\ T' &= 17,3^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Ker je krajevni potek temperature skozi opečnati del zidu linearen, je temperatura  $T_0$  na sredini zidu kar aritmetična sredina temperatur  $T'$  in  $T''$ :

$$T_0 = (T' + T'')/2 = 8,6^\circ\text{C}$$

**Valjasta toplotna cev.** Parne in druge toplovodne cevi so obdane z debelo toplotno zaščito (mineralna volna), ki zmanjšuje toplotno izgubo v okolico. Za takšno cev ne moremo neposredno uporabiti zakona toplotnega prevajanja (8.66), saj ta velja za ravne plasti, kjer toplota teče skozi enake preseke ( $S$ ). Pri debeli valjasti plasti pa toplota teče v radialni smeri in se preseki v smeri toka spreminjajo.

Pomagamo si tako, da debelo valjasto plast v mislih razdelimo na tanke valjaste plasti. Vsaka od njih je dovolj tanka, da lahko zanjo uporabimo zakon toplotnega prevajanja, oziroma da lahko izračunamo njen toplotni upor. Tenka valjasta plast s polmerom  $r$  (dolžino  $L$ ) in debelino  $dr$  ima toplotni upor:

$$dR = dr/\lambda S = dr/(\lambda \cdot 2\pi rL)$$

Toplotna cev ima npr. notranji polmer  $r_1$  in zunanji  $r_2$  (njena dolžina vzdolž osi je  $L$ ), zato gre polmer  $r$  tankih plasti od  $r_1$  do  $r_2$  (slika 8.26). Celoten upor  $R$  valjaste cevi je vsota (integral) diferencialnih uporov  $dR$  posameznih plasti (plasti so zaporedno zvezani uporniki):

$$R = \int dR = (1/2\pi\lambda L) \int_{r_1}^{r_2} r^{-1} dr = (1/2\pi\lambda L) \ln(r_2/r_1) \quad (8.72)$$

Če je temperatura v notranjosti cevi  $T_1$ , na zunanji površini pa  $T_2$ , teče radialno skozi steno cevi toplotni tok:

$$P = (T_1 - T_2)/R = \frac{2\pi\lambda L}{\ln(r_2/r_1)} (T_1 - T_2) \quad (8.73)$$

**Primer:**

Parna cev z notranjim polmerom  $r_1 = 10 \text{ cm}$  je ovita z 20 cm debelo plastjo mineralne volne ( $\lambda = 0,06 \text{ W/mK}$ ). Koliko kg pare se kondenzira v eni uri na 1 m dolgem odseku cevi, če je zunaj stalna temperatura  $0^\circ\text{C}$ , para v cevi pa ima temperaturo  $100^\circ\text{C}$ ? Kondenzacijska toplota pare je  $q_i = 540 \text{ kcal/kg} = 0,63 \text{ kWh/kg}$ .

Toplota  $Q$ , ki v času  $t = 1 \text{ h}$  uide skozi steno cevi v okolico (=  $Pt$ ) gre na račun toplote, ki se sprosti pri kondenzaciji pare (=  $mq_i$ ). Sledi:

$$\begin{aligned} mq_i &= Q = Pt = (T_1 - T_2)t/R \quad \text{ter} \\ m &= \frac{2\pi\lambda L(T_1 - T_2)t}{q_i \ln(1 + d/r_1)} = 0,054 \text{ kg} = 54 \text{ g} \end{aligned}$$

**Kroglasta toplotna zaščita:** Recimo, da imamo kroglasto posodo s polmerom  $r_1$ , v kateri je shranjena snov s temperaturo  $T_1$  (npr. čaj pozimi). Posodo obdamo s toplotno zaščito kroglaste oblike (debelina  $d$ , toplotna prevodnost  $\lambda$ ). V okolici je stalna temperatura  $T_2$ .

Toplotni upor  $R$  kroglaste zaščite izračunamo podobno kot za valjasto plast (slika 8.26). Zaščito v mislih razdelimo na tanke kroglaste plasti. Ena takšna s polmerom  $r$  in debelino  $dr$  ima toplotni upor:

$$dR = dr/\lambda S = dr/(\lambda \cdot 4\pi r^2)$$

Ker so posamezne plasti povezane zaporedno, je upor celotne zaščite enak:

$$\begin{aligned} R &= \int dR = (1/4\pi\lambda) \int_{r_1}^{r_1+d} r^{-2} dr = \frac{1}{4\pi\lambda} \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_1+d} \right) \\ R &= d/[\lambda \cdot 4\pi r_1(r_1 + d)] \quad (8.74) \end{aligned}$$

**Primer:**

Voda v kroglastem akvariju s polmerom  $r_1 = 20 \text{ cm}$  ima v začetku ( $t = 0$ ) temperaturo  $T_0 = 25^\circ\text{C}$ . Posoda je obdana z  $d = 5 \text{ cm}$  debelo plastjo s toplotno prevodnostjo  $\lambda = 0,5 \text{ W/mK}$ . Kako se temperatura vode v akvariju spreminja s časom, če je zunaj stalna temperatura  $T_2 = 10^\circ\text{C}$ ? Po kolikšnem času ( $t_1$ ) se temperatura zmanjša na  $T_1 = 18^\circ\text{C}$ ?

(Glej podoben primer na strani 198)

Po času  $t$  od začetka se temperatura vode spusti s  $T_0$  na  $T$ . V naslednjem kratkem času  $dt$  izgubi voda toploto  $dQ = Pd t$  (ki uide v okolico), zaradi česar se njena temperatura spremeni za  $dT$ :

$dQ = Pd t = -mc_p dT$  (predznak minus zato, ker je  $dT$  negativen, ker  $T$  pojeha)

$$(T - T_2) \cdot 4\pi\lambda r_1(1 + r_1/d)dt = -\rho(4\pi r_1^3/3)c_p dT$$

Tu je  $c_p$  specifična toplota vode = 4200 J/kgK in  $\rho$  njena gostota (=  $10^3$  kg/m<sup>3</sup>). Zaradi preglednosti združimo vse snovne in geometrijske parametre vode in akvarija v parameter:

$$\gamma = 3\lambda(1 + r_1/d)/(\rho c_p r_1^2) = 4,46 \cdot 10^{-5}/s$$

tako da dobimo za temperaturo  $T$  diferencialno enačbo:

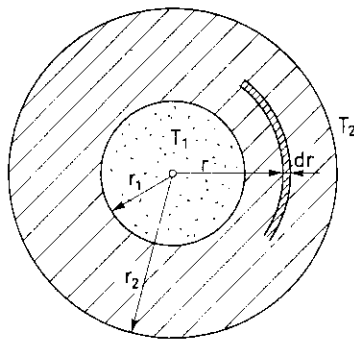
$$dT = -\gamma(T - T_2)dt \quad \text{ali} \\ dT/(T - T_2) = -\gamma dt$$

Po integraciji, upoštevaje začetni pogoj  $T = T_0$  za  $t = 0$ , dobimo rezultat:

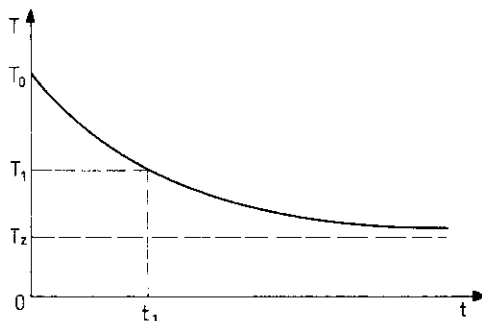
$$\ln \frac{T - T_2}{T_0 - T_2} = -\gamma t \quad \text{ali} \\ T = T_2 + (T_0 - T_2)\exp(-\gamma t)$$

Temperatura vode se torej eksponentno približuje zunanji temperaturi (slika 8.27). Vrednost  $T_1$  doseže po času:

$$t_1 = (1/\gamma)\ln \frac{T_0 - T_2}{T_1 - T_2} = 1,41 \cdot 10^4 s = 3,9 \text{ ur}$$



Slika 8.26



Slika 8.27

### Prestop toplote s stene na zrak

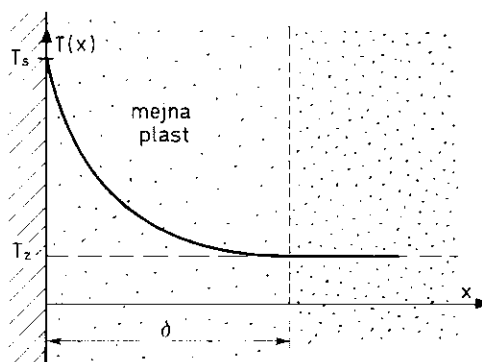
Stena zidu ima običajno za nekaj stopinj drugačno temperaturo kot okolni zrak. Prehod od temperature zraka ( $T_z$ ) do temperature stene ( $T_s$ ) se izvrši v tanki (okrog cm debeli) plasti zraka tik ob steni, v t. i. **termični mejni plasti** (slika 8.28); debelina mejne plasti je  $\delta$ .

Zaradi različne temperature je gostota zraka v mejni plasti drugačna kot v okolnem zraku (in se tudi spreminja s časom); drugačen je tudi lom svetlobe, zato mejna plast »migeta«. Takšno migetajočo mejno plast npr. vidimo tik nad razbeljeno asfaltno cesto ali pozimi ob osvetljeni temni steni.

**Gostota toplotnega toka** ( $P/S$ ), ki s stene prestopa v zrak (ali v obratni smeri, če je zrak toplejši od stene), je **premo sorazmerna z razliko temperature stene in okolnega zraka**:

$$P/S = \alpha(T_s - T_z) \quad \text{Newtonova enačba} \quad (8.75)$$

Sorazmernostni faktor  $\alpha$  (dimenzija W/m<sup>2</sup>K) se imenuje **prestopni koeficient**; odvisen je od termodinamičnih lastnosti stene in zraka ter od viskoznosti in hitrosti zraka ob steni. Veter, ki piha mimo stene, povečuje odzvem toplote s stene, zato je  $\alpha$  pri večji hitrosti zraka večji (v tem koeficientu je torej zajet tudi odzvem toplote s konvekcijo zraka mimo stene). Za zunanje navpične stene ima prestopni koeficient  $\alpha$  vrednosti okrog 15 – 20 W/m<sup>2</sup>K, za notranje pa 8 – 10 W/m<sup>2</sup>K. Čim



Slika 8.28

večji je prestopni koeficient (to je čim boljši je prestop toplote s stene na zrak), tem manjša je temperaturna razlika na mejni plasti, tem manj se temperatura zraka razlikuje od temperature stene.

Če Newtonovo enačbo (8.75) napišemo v obliki Ohmovega zakona ( $P = \Delta T/R$ ), ugotovimo, da na mejno plast ob  $1 \text{ m}^2$  stene odpade toplotni upor:

$$1/\alpha = \text{toplotni upor mejne zračne plasti za } 1 \text{ m}^2 \text{ stene} \quad (8.76)$$

Navadno nas bolj kot temperatura stene ( $T_1$  ali  $T_2$ ) zanima temperatura zraka (npr.  $T_n$  ob notranji steni in  $T_z$  ob zunanji, slika 8.29). Zakon prevajanja toplote (8.66) zato raje izrazimo s temperaturama notranjega in zunanjega zraka, kar pomeni, da moramo poleg toplotnega upora samega zidu upoštevati tudi upor mejnih zračnih plasti na obeh straneh zidu:

$$P = (T_n - T_z)/R \quad (8.77)$$

kjer je  $R$  celoten toplotni upor:

$$R = R_{\text{mejnih plasti}} + R_{\text{zidu}} = 1/\alpha_n S + 1/\alpha_z S + L/\lambda S \quad (8.78)$$

$\alpha_n$  je prestopni koeficient ob notranji steni zidu,  $\alpha_z$  ob zunanji.

#### Primer:

Kolik toplotni tok uhaja skozi  $1 \text{ m}^2$  steklene šipe z debelino  $L = 3 \text{ mm}$  ( $\lambda = 0,8 \text{ W/mK}$ ), če ima zrak ob notranji strani temperaturo  $T_n = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ , ob zunanji pa  $T_z = -10 \text{ }^\circ\text{C}$ ? Prestopna koeficienta sta:  $\alpha_n = 10 \text{ W/m}^2\text{K}$  in  $\alpha_z = 20 \text{ W/m}^2\text{K}$ .

$$R = (1/\alpha_n + 1/\alpha_z + L/\lambda)S = 0,15 \text{ K/W}$$

$$P = (T_n - T_z)/R = 200 \text{ W}$$

Steklena šipa ima toplotni upor predvsem zaradi mejnih zračnih plasti; sama šipa je pretenka, da bi opazno zadrževala toploto. Zato je za dobro toplotno izolacijo okna pomembno, da preprečimo konvekcijo zraka ob šipi (dvojna in trojna zasteklitev).

#### k – faktor (specifična toplotna izguba zidu)

Toplotno zaščitne sposobnosti zidu povemo s t. i.  $k$ -faktorjem, ki predstavlja **toplotni tok skozi  $1 \text{ m}^2$  zidu pri temperaturni razliki  $1 \text{ K}$  na obeh straneh zidu**, to je:

$$k = P/\Delta T = \lambda/L \quad (\text{W/m}^2\text{K}) \quad (8.79)$$

Torej je  **$k$ -faktor enak obratni vrednosti toplotnega upora  $1 \text{ m}^2$  zidu**.

Za večplastni zid z mejnima zračnima plastema računamo  $k$ -faktor z enačbo (gl. 8.78):

$$1/k = 1/\alpha_n + L_1/\lambda_1 + L_2/\lambda_2 + \dots + 1/\alpha_z \quad (8.80)$$

Kot primer omenimo, da je za zunanji zid stanovanjske zgradbe predpisan  $k$ -faktor  $0,4 \text{ W/m}^2\text{K}$ . Zid mora biti

narejen iz takšnih snovi, da  $1 \text{ m}^2$  zidu prepušča pri temperaturni razliki  $1 \text{ K}$  med notranjim in zunanjim zrakom kvečjemu  $0,4 \text{ W}$  toplotnega toka. Tak zid s površino  $4 \times 2,5 \text{ m}$  potemtakem prepušča pri notranji temperaturi  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  in zunanji  $-15 \text{ }^\circ\text{C}$  toplotni tok  $0,4 \cdot 10 \cdot 35 \text{ W} = 140 \text{ W}$ .

Enojno zastekleno okno (3-milimetrska šipa) ima  $k$ -faktor okrog  $6,0 \text{ W/m}^2\text{K}$  (gl. primer na tej strani). Okno z dvojno zasteklitvijo ima  $k = 3 \text{ W/m}^2\text{K}$  in okno s trojno šipo okrog  $1,8 \text{ W/m}^2\text{K}$ .

#### Primeri:

1. Izračunaj  $k$ -faktor zidu, ki ga sestavlja  $25 \text{ cm}$  votle opeke ( $\lambda_1 = 0,6 \text{ W/mK}$ ),  $5 \text{ cm}$  ometa ( $\lambda_2 = 1 \text{ W/mK}$ ) in  $10 \text{ cm}$  stiropora ( $\lambda_3 = 0,045 \text{ W/mK}$ ). Prestopni koeficient na notranji strani zidu je  $\alpha_n = 8 \text{ W/m}^2\text{K}$ , na zunanji pa  $\alpha_z = 25 \text{ W/m}^2\text{K}$ .

$$1/k = 1/\alpha_n + L_1/\lambda_1 + L_2/\lambda_2 + L_3/\lambda_3 + 1/\alpha_z =$$

$$\approx 2,85 \text{ m}^2\text{K/W}$$

$$k = 0,35 \text{ W/m}^2\text{K}$$

2. Zid neke stene ima  $k$ -faktor  $k_z = 0,25 \text{ W/m}^2\text{K}$ , vgrajeno okno pa  $k_0 = 1,8 \text{ W/m}^2\text{K}$ . Največ koliko odstotkov površine stene lahko zavzema okno, da je povprečni  $k$ -faktor stene manjši od predpisanega  $k = 0,4 \text{ W/m}^2\text{K}$ ?

Površina celotne stene je  $S$ , površina okna je  $S_0$ . Skozi steno teče pri temperaturni razliki  $1 \text{ K}$  toplotni tok:

$$Sk = S_0 k_0 + (S - S_0) k_z$$

Sledi:

$$S_0/S = (k - k_z)/(k_0 - k_z) = 0,097 = 10\%$$

#### Nestacionarni temperaturni pojavi

Doslej smo razpravljali o stacionarnih temperaturnih pojavih. Temperature na različnih mestih snovi so sicer različne, vendar se ne spreminjajo s časom; skozi vsak prečni prerez teče enak toplotni tok. Pri teh pojavih nas zanima, kako se temperatura spreminja s krajem in kolik toplotni tok teče skozi snov pri danih (stalnih) pogojih. Od snovnih parametrov je pomembna edinole toplotna prevodnost  $\lambda$ . Stacionarno porazdelitev temperature v zidu npr. dobimo, če vzdržujemo temperaturo zraka na notranji in zunanji strani zidu na stalni ravni.

Brž ko se temperatura zraka na eni ali drugi strani zidu spremeni, postane **porazdelitev temperature** v zidu **nestacionarna**, kar pomeni, da se spreminja s časom.

Recimo, da je v začetku temperatura na vsakem mestu zidu (tudi na stenah in v zraku) enaka  $T_0$ . Zid je torej v toplotnem ravnovesju pri temperaturi  $T_0$ . V trenutku  $t = 0$  nenadoma dvignemo temperaturo notranje stene na  $T_1$  (na steno npr. posvetimo) in jo nato držimo stalno. V trenutku  $t = 0$  je temperatura enaka  $T_0$  za vse  $x > 0$ , razen za  $x = 0$ , kjer je  $T_1$  (prelomljena pravokotna črta na sliki 8.30). Takoj po začetku začne v zid pritekati toplotni tok (ta je največji skozi notranjo steno, kjer smo dvignili temperaturo), zato se temperature na

posameznih mestih zidu povišujejo. Približen krajevni potek temperature za posamezne trenutke  $t_1, t_2, \dots$  je skiciran na sliki (8.30). Najmanj naraste temperatura na zunanji strani zidu, do katere priteka najmanjši toplotni tok. Po zelo dolgem času (ravna črta za  $t \rightarrow \infty$ ) se temperature v zidu približajo stacionarnemu stanju, za katerega je značilen linearen krajevni potek. Od česa je odvisna končna temperatura  $T_2$  na zunanji strani zidu?

Poleg toplotne prevodnosti sta pri nestacionarnih temperaturnih pojavih pomembni tudi gostota ter specifična toplota snovi, ali z drugimi besedami, pomembna je **toplotna kapaciteta** ( $\rho c_p$ ) snovi. Čim večja je ta, tem več toplote je potrebno, da se temperatura snovi spremeni. Kako hitro zid reagira na spremembo zunanje temperature, je odvisno od razmerja  $\lambda/\rho c_p$ , ki se imenuje **termična difuzivnost** (merska enota  $m^2/s$ ). Večja toplotna prevodnost  $\lambda$  namreč pomeni, da toplotni tok močnejše prodira v notranjost zidu, manjša toplotna kapaciteta  $\rho c_p$  pa, da ta toplotni tok močnejše spremeni temperaturo. Zid z veliko termično difuzivnostjo (majhna toplotna kapaciteta, dober prevodnik toplote, npr. tanka kovinska stena) hitro reagira na spremembo zunanje temperature, to pomeni, da se hitro približa novemu stacionarnemu stanju, ki ustreza spremenjenim zunanji pogojem. Nasprotno pa je zid z majhno termično difuzivnostjo (velika toplotna kapaciteta, slab prevodnik toplote) toplotno inercialen, le počasi reagira na zunanje temperaturne spremembe.

Pomemben nestacionarni temperaturni pojav je **stik različno toplih teles**. Če hodimo po hladnih betonskih tleh, je občutek hladnejši kot na lesenih tleh, četudi sta temperaturi obeh tal enaki. Očitno betonska tla močnejše in hitreje odvajajo toploto iz nog kot lesena tla. Ob dotiku s hladnejšim telesom pa jo hitreje oddajajo. Ta razlika je posledica različne toplotne kapacitete in toplotne prevodnosti različnih tal.

Recimo, da staknemo različno topli dolgi telesi. Levo telo ima toplotno prevodnost  $\lambda_1$ , gostoto  $\rho_1$  in specifično toploto  $c_1$ , ter je v začetku segreto na temperaturo  $T_1$ . Desno telo ima  $\lambda_2, \rho_2, c_2$  in  $T_2$ . Telesi sta ob straneh toplotno izolirani, da toplota teče le v smeri ( $x$ ) pravokotno na njuno stično ploskev. Kako se temperatura na posameznih mestih levega in desnega telesa spreminja s časom potem, ko telesi staknemo? Teoretska rešitev tega problema presega naš okvir, zato navajamo le rezultat.

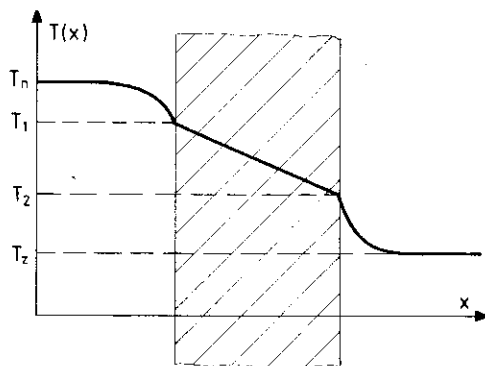
Takoj po stiku dobi stična ploskev obeh teles končno temperaturo:

$$T_s = (T_1 b_1 + T_2 b_2) / (b_1 + b_2) \quad (8.81)$$

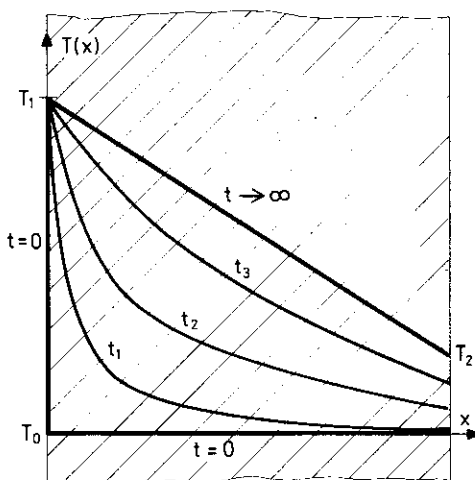
kjer je

$$b_1 = \sqrt{\lambda_1 \rho_1 c_1} \text{ in } b_2 = \sqrt{\lambda_2 \rho_2 c_2}$$

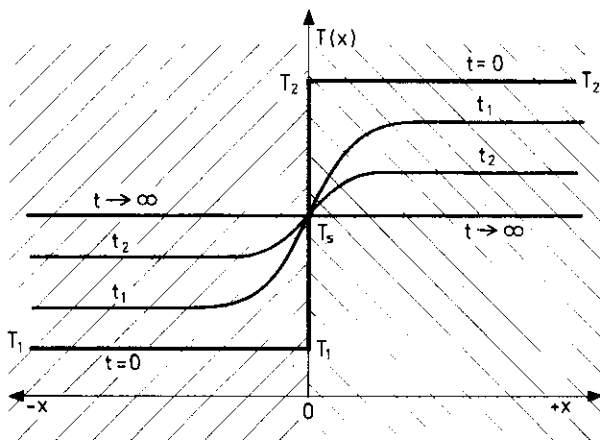
ki je nekakšno povprečje začetnih temperatur  $T_1$  in  $T_2$  staknjenih teles. Če sta telesi enaki ( $b_1 = b_2$ ), je temperatura  $T_s$  njune stične ploskve kar aritmetična sredina njunih začetnih temperatur:  $(T_1 + T_2)/2$ . Pri različnih snoveh pa je **temperatura stične ploskve bliže temperaturi telesa z večjim produktom  $\lambda \rho c$** . Telo z večjim parametrom  $b$  se na stični ploskvi manj ohladi (oziroma segreje) kot snov z manjšim  $b$ . Parameter  $b$  je torej nekakšna utež, s katero telo vpliva na tempera-



Slika 8.29



Slika 8.30



Slika 8.31

turo stične ploskve, je pa tudi merilo za toploto, ki mora ob stiku »vdreti« v snov, da se ta segreje, oziroma, ki jo mora telo oddati, da se ohladi. Zato se parameter  $b$  imenuje **toplotna vdornost**.

Krajevni potek temperature v zelo dolgih staknjenih telesih za posamezne trenutke  $t_1, t_2, \dots$  je na sliki (8.31). Po zelo dolgem času sta staknjeni telesi v toplotnem ravnovesju pri temperaturi  $T_s = (T_1 b_1 + T_2 b_2)/(b_1 + b_2)$ . Če stopimo na hladna tla z veliko toplotno vdornostjo (npr. na betonska tla), se temperatura nog zniža bolj, kot če stopimo na enako hladna tla z majhno toplotno vdornostjo (npr. na opečnata tla, katerih  $b$  je približno dvakrat manjši kot za betonska, ali na smrekova s šestkrat manjšo vdornostjo). Podobno je ob dotiku z vročim telesom; zapeče nas tem bolj, čim večja je njegova toplotna vdornost. V tem pogledu so najslabše kovine (predvsem baker in aluminij), najboljše pa lahke izolacijske snovi (npr. pluta).

**Primer:** Veliko klado hrastovega lesa s temperaturo  $T_1 = 20^\circ\text{C}$  položimo na hladna betonska tla s temperaturo  $T_2 = -10^\circ\text{C}$ . Kolikšna je temperatura njune stične ploskve? Toplotna vdornost hrastovega lesa je  $b_1 = 640 \sqrt{\text{s}} \text{ W/m}^2\text{K}$ , betona pa  $b_2 = 2360 \sqrt{\text{s}} \text{ W/m}^2\text{K}$ .

$$T_s = (b_1 T_1 + b_2 T_2)/(b_1 + b_2)$$

$$T_s = 0,21 T_1 + 0,79 T_2 = -3,7^\circ\text{C}$$

## Konvekcija

Prevajanje toplote z difuzijo (kondukcijo) je razmeroma počasno; da se »prenese« dovolj toplote, je npr. potreben čas nekaj minut ali celo nekaj ur. V **tekočinah** pa je poleg kondukcije pomemben tudi **pretok toplote s konvekcijo**, to je s pretakanjem tekočine. Kadar se tekočina pretaka z zunanjo pomočjo (npr. z ventilatorji ali črpalkami), je **konvekcija prisilna**. O **naravni konvekciji** govorimo tedaj, če se tekočina pretaka zgolj zaradi vzgona (sama od sebe). Segreti deli tekočine se razredčijo in zaradi vzgona dvignejo, njihovo mesto pa zasedejo hladnejše in gostejše plasti. **Pri naravni konvekciji se toplejše plasti tekočine dvigajo, hladnejše pa spuščajo**. Kadar naravna konvekcija ni dovolj učinkovita ali če ne poteka v želeni smeri, uporabimo prisilno konvekcijo, kot npr. pri centralnem ogrevanju stanovanjskih kompleksov.

Pomemben primer naravne konvekcije je cirkulacija ozračja zaradi neenakomernega ogrevanja tal. Zrak tik nad segretim tlemi se segreva in redči ter se zaradi vzgona dviga. Dvigajoči se segreti zrak (ki je običajno tudi vlažen) se med dviganjem dodatno razteza (ker se okolni zračni tlak manjša) in zato ohlaja. Na neki višini se toliko ohladi, da se prenasiti z vlago. Odvečna vlaga se kondenzira v kapljice, nastane oblak – kumulus, ki je nad stebrom dvigajočega se toplega zraka (t. i. **termični vzgornik**).

S konvekcijskimi tokovi se ozračje temeljito premeša. Teh tokov ni, če je t. i. **temperaturna inverzija** (če je spodaj hladen zrak, hladna zemeljska tla, in je zrak z višino toplejši). Zrak tedaj miruje, večinoma je tudi nasičen z vlago in nesnaga (megleni, hladni dnevi).

Strmo dvigajoč se dim iz dimnikov je znamenje, da je zgoraj hladen zrak. Če pa dvigajoč se dim naleti na toplejše plasti, se zakrivi in razleže v vodoravni smeri.

Konvekcija v ozračju je pomembna predvsem v stanovanjskih prostorih, saj se z njo ozračje temeljito premeša in enakomerno ogreje. Zrak nad radiatorjem ob oknu se segreva in dviga (slika 8.32). Nastali konvekcijski tokovi prenesejo topel in svež zrak pod strop v notranjost prostora. Smer konvekcijskih tokov na različnih mestih najenostavneje raziščemo s plamenom sveče.

V nekaterih variantah uporabe sončne energije za ogrevanje stanovanjskih prostorov se uporablja t. i. **Trombejev zid**. Masiven južni zid zgradbe je na zunanji strani počrtnjen in obdan s stekleno šipo (vmes je približno 10 cm zraka, slika 8.33). Vpadni sončni žarki se absorbirajo v počrtnjenem zidu. Zrak ob zidu se zato segreje in dviga. Dvigajoči se segreti zrak vstopa skozi zgornje odprtine v notranjost prostora, kjer se ohladi in spodaj izstopa skozi odprtine v zidu, da se ponovno ogreje ob počrtnjenem zidu itd. Tako se absorbirana sončna energija deloma prenese v notranji prostor. Enak sistem uporabimo tudi poleti za ventilacijo in ohlajevanje prostorov (slika 8.34). Zgornje odprtine v zidu zapremo in omogočimo izstop segretega zraka v okolico. Ob počrtnjenem zidu dvigajoč se segret zrak zdaj vleče zrak iz prostora in s tem omogoča prodor hladnega zraka skozi odprtino na severni strani v prostor.

Konvekcijski tokovi nastajajo tudi v morjih in oceanih. Sončna svetloba prodre nekaj metrov pod vodno gladino in torej ogreva tudi vodne plasti pod gladino. Voda se ohlaja predvsem z gladine (z infrardečim sevanjem, z izhlapevanjem in z vetrom). Dodatno temu je še različno sončno ogrevanje na različnih geografskih širinah. Nastali konvekcijski tokovi prenašajo toploto s toplih geografskih področij na hladna. Anglija ima npr. zaradi Zalivskega toka okrog  $10^\circ\text{C}$  višjo povprečno letno temperaturo kot vzhodna ameriška obala na enaki geografski širini.

Zelo poučno je opazovanje konvekcijskih tokov vode v posodi z velikim, vodoravnim dnom, ki ga segrevamo. Vodne plasti ob dnu so tople, zgornje na gladini pa hladne. Takšno stanje je nestabilno, saj se skušajo spodnje tople plasti dvigniti, zgornje hladne pa spustiti. Vendar seveda ne gre, da bi se tekočina na istem mestu i spuščala i dvigala. Vzpostavijo se konvekcijski tokovi v obliki kvadratnih celic (v navpičnem prerezu), katerih stranica je enaka globini vode. Na sliki (8.35) je skiciran navpičen prerez skozi nastale konvekcijske celice. V okrogli posodi se celice podaljšujejo v krožne kolobarje (v sredini posode se voda dviga), v pravokotni posodi pa so konvekcijske klobase ravne (z osjo vzdolž kratke stranice posode).

V kapljevinah z veliko površinsko napetostjo (npr. v tekočih kovinah) je oblika konvekcijskih tokov odvisna tudi od tega, kako močno se površinska napetost kapljevine spreminja s temperaturo. Vemo, da se površinska napetost kapljevine zmanjša, če se kapljevina segreje (gl. str. 150). Na mestih gladine, kjer se topla kapljevina zaradi vzgona dviga, se torej površinska napetost zmanjša. Zaradi tega nastanejo na gladini dodatni tokovi, ki skušajo območje manjše površinske napetosti (to je višje temperature) razširiti (gl. str. 152).

Gladina kapljevine ni več ravna: na hladnejših predelih (kjer se kapljevina spušča) je višja, na toplejših mestih (kjer topla kapljevina priteka na površje) pa je kotanjasto nižja (slika 8.36). Posamezne konvekcijske celice imajo na gladini značilno heksagonalno obliko.

Zgoraj omenjena naravna konvekcija je pomembna npr. pri sušenju oljnih barv (na platnu) ali drugih tankih filmov. V večjem merilu nastaja v tekočem plašču v notranjosti Zemlje in je menda glavno gonilo za počasno potovanje kontinentov.

## Toplotni stroji

Toplotni stroji so stroji, ki s krožnimi spremembami spreminjajo notranjo energijo snovi (oziroma toploto) v mehansko delo. V naravi so praktično neizčrpane zaloge notranje energije, npr. v oceanskih vodah. Zelo koristno bi bilo, ako bi lahko notranjo energijo morij spreminjali v delo. Z ohlavitvijo morja le za kakšno stopinjo bi dobili toliko dela, da bi bil človeštvo za vedno rešeno energetskih skrbi. Žal je takšno spreminjanje možno le v omejenih pogojih, ki zelo zmanjšujejo uporabnost notranje energije snovi za delo. Zaradi tega pravimo, da je notranja energija snovi manj vredna oblika energija.

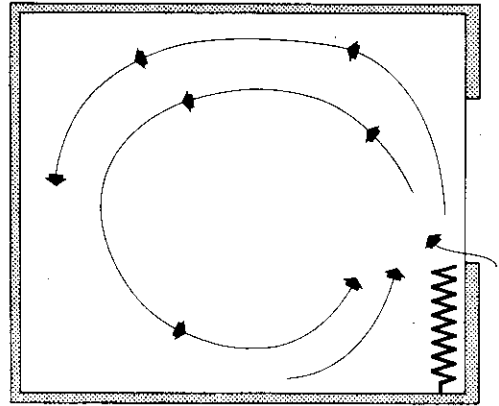
### Shema toplotnega stroja

Spreminjati notranjo energijo snovi v delo, se pravi, spreminjati energijo neurejenega gibanja molekul oziroma neurejenega stanja molekul v snovi v energijo urejenega gibanja. To pa samo od sebe ne gre. Neurejeno gibanje molekul se npr. deloma uredi med raztezanjem snovi ter med pretakanjem toplote (z mest z višjo temperaturo do mest z nižjo).

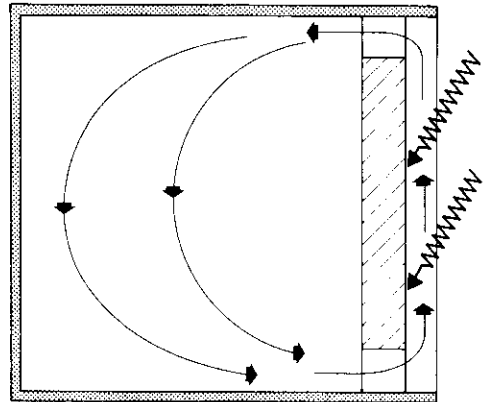
**Raztezanje snovi, predvsem plinov, omogoča delno spreminjanje notranje energije snovi v mehansko delo.** Med raztezanjem odriwa plin stene posode (npr. bat) in s tem opravlja delo. Obenem se ohlaja, njegova notranja energija se zmanjšuje. Torej plin oddaja delo na račun manjšanja lastne notranje energije. Če se plin razteza izotermno, prejema toliko toplote, kolikor dela oddaja. V tem primeru se torej dovedena toplota spreminja v delo.

Raztezanje plina je lahko delovni proces toplotnega stroja le, če je del krožne spremembe. Plin se mora vrniti v izhodno stanje, da lahko začne nov cikel. Toda med vračanjem v izhodno stanje moramo plin stiskati, za kar trošimo delo (ki se spreminja nazaj v notranjo energijo plina oziroma v toploto). Zaradi tega lahko raztezanje in stiskanje plina uporabimo kot delovni proces toplotnega stroja le, če **plin med raztezanjem odda več dela, kot ga med stiskanjem do izhodnega stanja zahteva nazaj.** To dosežemo, če je **tlak plina med raztezanjem večji** (npr. enak  $p_1$ ) **kot med stiskanjem** (npr.  $p_2$ ), oziroma če **ima plin med raztezanjem višjo temperaturo** (npr.  $T_1$ ) **kot med stiskanjem** ( $T_2$ ). Plin mora biti med raztezanjem povezan s toplotnim rezervoarjem z visoko temperaturo, med stiskanjem pa s hladnim rezervoarjem.

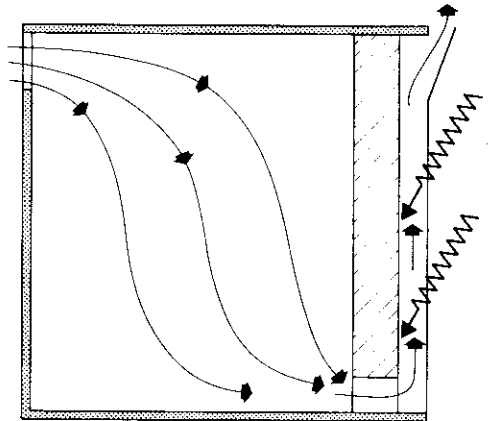
**Plin dobiva toploto od toplega rezervoarja (med raztezanjem) in jo prenaša v hladen rezervoar (med stiskanjem), vmes pa opravi nekaj dela.**



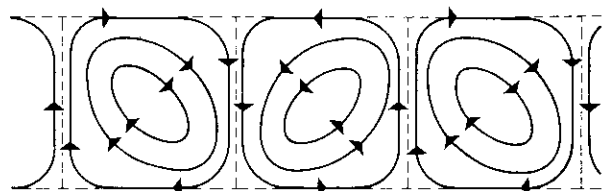
Slika 8.32



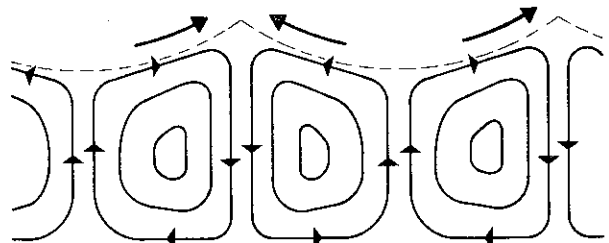
Slika 8.33



Slika 8.34



Slika 8.35



Slika 8.36



Vsak toplotni stroj ima toplotni rezervoar z visoko temperaturo ( $T_1$ ), toplotni rezervoar z nizko temperaturo ( $T_2$ ) in delovno sredstvo (npr. plin), ki prenaša toploto od toplega do hladnega rezervoarja in vmes opravlja delo. **Ni mogoč toplotni stroj, ki bi bil priključen le na tople rezervoar in bi vso prejeto toploto spreminjal v delo** (tak stroj bi bil **perpetuum mobile druge vrste**). Toplotni stroj mora biti povezan tudi s hladnim rezervoarjem, tako da se toplota z delovnim sredstvom prenaša od toplega do hladnega rezervoarja. Le s takšnim postopkom je mogoče s krožnimi spremembami spreminjati del toplote oziroma notranje energije v mehansko delo  $A$  (slika 8.37).

Nekaj enostavnih primerov: **toplotni stroj na vroč zrak** (slika 8.38). Valj z delovnim batom (na desni strani slike) je v zvezi s prostorom, v katerem se premika regulirni bat (ta ima veliko toplotno kapaciteto in je dober izolator toplote). V prostoru na spodnji strani regulirnega bata ima zrak visoko temperaturo  $T_1$  (to stran valja npr. segrevamo s plamenom), v prostoru na zgornji strani pa je zrak z nizko temperaturo  $T_2$  (npr. temperatura okolice). Pomikanje regulirnega bata je sinhronizirano s pomikanjem delovnega bata. Ko se delovni bat dviga (delovni akt), je regulirni bat dvignjen, tako da v delovni valj priteka pretežno vroč zrak (slika 8.38a). V drugi etapi cikla se regulirni bat spusti in delovni bat med vračanjem stiska zrak v ohlajeni del prostora, kjer je nižji tlak (slika 8.38b).

Klasičen primer toplotnega stroja je **parni stroj** (slika 8.39). Delovno sredstvo je vodna para, vroč toplotni rezervoar je parni kotel, v katerem nastaja para z visoko temperaturo (npr.  $200^\circ\text{C}$ ) in visokim tlakom (npr. 10 bar). Visokotlačna para vstopa v delovni valj, kjer potiska bat in s tem opravlja delo. Vračajoči se bat jo stiska v kondenzor, kjer se pri nižji temperaturi ( $T_2$ ) kondenzira. Posebna črpalka vrača nastalo vodo v parni kotel, s čimer se krožna sprememba zaključí.

Vstop pare v delovni valj uravnava ventil  $Z_1$ ; ta se odpre, tik preden se delovni bat ustavi v skrajni levi legi. Para z visokim tlakom  $p_1$  potiska bat v desno. Kljub raztezanju je njen tlak stalen ( $p_1$ ), saj v kotlu nastaja nova para (kotel segrevamo s plamenom, da je kljub izparevanju temperatura stalna  $T_1$ ). Ta del krožne spremembe pare je na sliki (8.40) predstavljen s prehodom  $1 \rightarrow 2$ . V točki 2 se ventil  $Z_1$  zapre in para v delovnem valju se razteza naprej približno adiabatno, zato njena temperatura in tlak padata (prehod  $2 \rightarrow 3$ ). Tik preden bat doseže skrajno desno lego, se spodnji ventil  $Z_2$  odpre (točka 3) in tlak pare se hipoma zmanjša na tlak  $p_2$  v kondenzorju, pri čemer se para tudi ohladi na  $T_2$ . Vračajoči se bat (poganja ga vztrajnik) potiska paro s stalnim tlakom  $p_2$  v kondenzor, pri čemer se para kondenzira (in oddaja toploto kondenzorju). V točki 5 se ventil  $Z_2$  zapre in takoj za tem odpre ventil  $Z_1$ ; tlak pare v delovnem valju se hipoma dvigne na  $p_1$  in cikel se ponovi. Vidimo, da je para med raztezanjem povezana s toplim rezervoarjem (od katerega prejema toploto), med stiskanjem pa s hladnim (ki mu predaja toploto). V enem ciklu opravljeno neto delo ( $A$ ) je na grafu  $p(V)$  (slika 8.40) predstavljen s črtkano površino (delo pri stiskanju ali raztezanju je produkt tlaka in spremembe prostornine, gl. str. 196). Oddano delo je torej tem večje, čim bolj se tlaka med raztezanjem in stiskanjem pare razlikujeta, torej čim večja je razlika temperatur ( $T_1 - T_2$ ) obeh toplotnih rezervoarjev.

Primer naravnega toplotnega stroja v velikem obsegu je t. i. **hidrološki cikel**. Topel rezervoar so morja, jezera in podobno, ki jih ogreva sonce. Delovno sredstvo je vodna para, izhlapevajoča z vodne gladine. Dvigajoča se vodna para se v višjih hladnih plasteh ozračja ter ob hladnih pobočjih visokih gora kondenzira v vodne kapljice. Nastale padavine se zberejo v potoke in reke, ki na poti do morja opravljajo delo (mlini, hidroelektrarne).

Pri toplotnem stroju nas zanima njegov **izkoristek**, koliko odstotkov prejete toplote stroj spremeni v delo. Delovno sredstvo prejema toploto (npr.  $Q_1$  v vsakem ciklu) od toplega rezervoarja in oddaja nekaj manj toplote ( $Q_2$ ) hladnemu rezervoarju. Ker je sprememba krožna, se notranja energija delovnega sredstva ne spremeni ( $\Delta W_n = 0$ ), pa iz energijskega zakona termodinamike (8.48) sledi, da je oddano delo ( $A$ ) enako razliki med prejeto in oddano toploto:

$$A = Q_1 - Q_2 \quad (8.82)$$

**Izkoristek toplotnega stroja** ( $\eta$ ) definiramo kot **količnik oddanega dela ( $A$ ) in prejete toplote ( $Q_1$ )**:

$$\eta = A/Q_1 = 1 - Q_2/Q_1 \quad (8.83)$$

**Izkoristek toplotnega stroja je vedno manjši od ena**, celo v idealnem primeru, da ni nobenih energijskih izgub (npr. zaradi trenja, izgube toplote zaradi pomanjkljive toplotne izolacije in podobno). Ena bi bil le za  $Q_2 = 0$ , ako torej stroj ne bi oddajal toplote hladnemu rezervoarju, ako ne bi bil povezan z njim (tak stroj bi bil pravi perpetuum mobile, saj bi črpalko energijo iz praktično neomejenih zalog notranje energije).

V splošnem velja, da je izkoristek toplotnega stroja tem večji, čim bolj se temperaturi obeh toplotnih rezervoarjev razlikujeta. Običajni toplotni stroji imajo izkoristek od 5% (parni stroj) do 30% (moderna parna turbina).

### Idealen Carnotov toplotni stroj

Da ugotovimo, kako je izkoristek toplotnega stroja odvisen od temperatur  $T_1$  in  $T_2$  obeh toplotnih rezervoarjev, izberemo kot delovno sredstvo idealni plin, katerega enačbo stanja  $pV = nRT$  poznamo (gl. 8.21). Carnotov toplotni stroj dela s krožnimi spremembami, ki so sestavljene iz dveh izotermnih in dveh adiabatnih prehodov (slika 8.41). Plin s temperaturo  $T_1$  (točka 1) se izotermno raztegne od prostornine  $V_1$  do prostornine  $V_2$  (točka 2), pri čemer tlak opravi delo:

$$A_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} V^{-1} dV = -nRT \ln(V_2/V_1) \quad (8.84)$$

kolikor toplote plin tudi prejme (od toplega rezervoarja):

$$Q_1 = -A_{12} = nRT_1 \ln(V_2/V_1)$$

Prehod  $2 \rightarrow 3$  je adiabatni (plin niti ne prejema niti ne oddaja toplote), zato se plin med raztezanjem do prostornine  $V_3$  ohladi s  $T_1$  na temperaturo  $T_2$  hladnega rezervoarja, pri čemer se njegova notranja energija zmanjša za  $mv_V(T_1 - T_2)$ , kolikor dela plin tudi odda (gl. str. 199).

V drugi polovici cikla (3 → 4 → 5) stiskamo plin (najprej izotermno, nato adiabatno); plinu vrnemo delo  $nRT_2(V_3/V_4) + mc_v(T_1 - T_2)$ , plin pa odda (hladnemu rezervoarju) toploto:

$$Q_2 = nRT_2 \ln(V_3/V_4)$$

Po končani krožni spremembi odda plin v celoti delo:

$$A = nRT_1 \ln(V_2/V_1) - nRT_2 \ln(V_3/V_4)$$

Izkoristek idealnega Carnotovega toplotnega stroja potemtakem znaša:

$$\eta = A/Q_1 = 1 - (T_2/T_1) \ln(V_3/V_4) / \ln(V_2/V_1)$$

Prehoda 2 → 3 in 4 → 1 sta adiabatna, zato velja (gl. 8.58):

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \quad \text{ter}$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$$

Dobljeni enačbi delimo drugo z drugo in dobimo:

$$V_2/V_1 = V_3/V_4 \quad \text{ter}$$

$$\eta = 1 - T_2/T_1 = (T_1 - T_2)/T_1 \quad (8.85)$$

Primerjava z enačbo (8.83) pokaže, da velja:

$$Q_1/Q_2 = T_1/T_2 \quad (8.86)$$

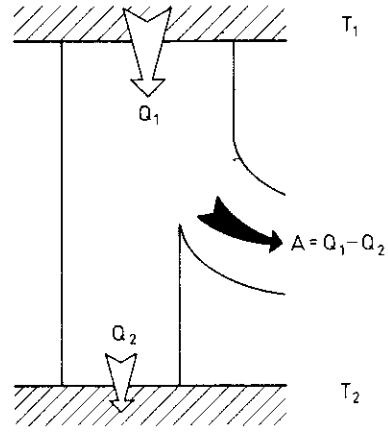
Količnik prejete in oddane toplote je torej enak količniku temperatur (kelvinovih) obeh toplotnih rezervoarjev.

**Primer:**

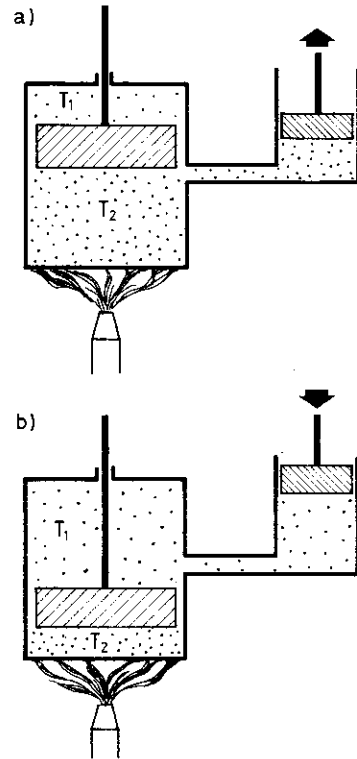
Največ kolikšen je lahko (v idealnem primeru) izkoristek toplotnega stroja, ki »dela« med temperaturama 200 °C in 80 °C?

$$\eta = 1 - T_2/T_1 = 1 - 353/473 = 0,25 = 25\%$$

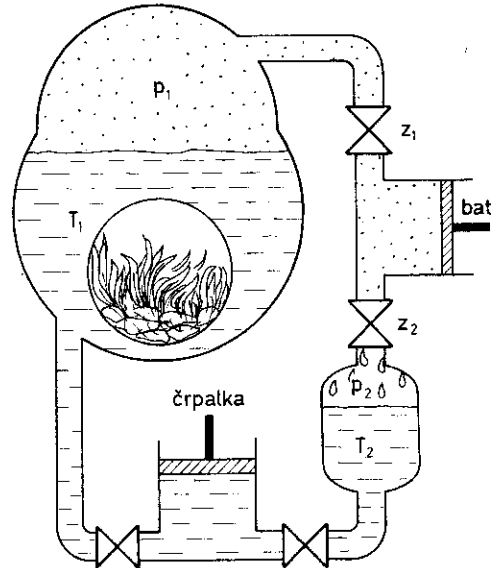
Zgoraj smo izpeljali izkoristek t. i. Carnotovega toplotnega stroja. S pojmom idealen tu ne mislimo le na to, da recimo zanemarimo trenje in druge nekonservativne sile (ki trošijo delo), ampak se ta pojem nanaša predvsem na predpostavko, da ima celoten plin enako temperaturo in enak tlak, da se sprememba izvršuje zelo počasi, to je da plin prejema in oddaja toploto zelo počasi, tako da se celoten plin enako segreva oziroma ohlaja (da prehaja skozi sama termična ravnovesna stanja). Dejansko so seveda spremembe končno hitre. Plin ima npr. ob stiku s toplim rezervoarjem (kjer prejema toploto) višjo temperaturo in večji tlak kot ob batu, kjer opravlja delo. V fazi stiskanja pa ima ob batu višji tlak kot ob stiku s hladnim rezervoarjem (ki mu oddaja toploto). Zaradi teh razlik na območju delovnega plina je celotno neto delo manjše, kot smo ga zgoraj izračunali. Temperaturni gradient (in s tem tudi gradient tlaka) na območju delovnega plina zmanjšuje



Slika 8.37



Slika 8.38



Slika 8.39

delovno sposobnost toplotnega stroja. Več o tem bo govora v poglavju o reverzibilnih in ireverzibilnih spremembah (gl. str. 215).

### Hladilni stroj

Hladilni stroj je obrnjen toplotni stroj. Delovno sredstvo toplotnega stroja prenaša toploto od mesta z višjo temperaturo do mesta z nižjo (ta pojav poteka sam od sebe) in spotoma opravi nekaj dela, pri hladilnem stroju pa je obratno: delovno sredstvo odnaša toploto s hladnega mesta in jo skupaj z delom ( $A$ ), ki je za ta prehod potrebno, odlaga na toplem mestu. Razliko med toplotnim in hladilnim strojem lahko ilustriramo s primerom vodnega padanja. Ko voda pada (z višje lege na nižjo), spotoma oddaja delo. Nasprotno pa moramo delo trošiti, da se voda dvigne z nižje lege na višjo (višina vode je analogna temperaturi, toplota pa spremembi težnostne potencialne energije vode).

Mislimo si, da pri toplotnem stroju na vroč zrak (slika 8.39) prenehamo dovajati toploto (odmaknemo plamen). Ko se plin med delovnim aktom razteza, se obenem tudi ohlaja; temperatura  $T_1$  toplega rezervoarja se zato manjša (in tlak  $p_1$  plina). Po nekaj ciklih se  $p_1$  približa tlaku  $p_2$  in neto delo  $A$  postane premajhno, da bi stroj premagoval trenje; stroj se zato ustavi. Na os priključimo elektromotor in poganjamo stroj naprej (trošimo delo). Po vsakokratnem nadaljnjem ciklu se temperatura  $T_1$  zmanjša in kmalu postane nižja od temperature  $T_2$  prej hladnejšega rezervoarja. Zdaj stroj deluje kot hladilni stroj.

Shema hladilnega stroja je skicirana na sliki (8.42). Stroj jemlje toploto ( $Q_2$ ) hladnemu rezervoarju (s temperaturo  $T_2$ ) in jo skupaj z delom  $A$ , ki je potrebno za pogon stroja, odda kot toploto  $Q_1 = Q_2 + A$  toplemu rezervoarju pri višji temperaturi  $T_1$ .

S hladilnim strojem (npr. hladilnikom) odnašamo toploto iz hladnega prostora (toploto, ki zaradi slabe toplotne izolacije priteka iz okolice v ohlajen prostor in ga segreva) in jo odlagamo toplejši okolici, za kar je potrebno delo. Pravimo, da je hladilni stroj tem bolj učinkovit, čim več toplote ( $Q_2$ ) odvzame hladnemu prostoru in čim manj dela ( $A$ ) zahteva za to.

**Učinek hladilnega stroja** ( $v$ ) zato definiramo kot količnik odnesene toplote ( $Q_2$ ) in potrošenega dela ( $A$ ):

$$v = Q_2/A = Q_2/(Q_1 - Q_2) \quad (8.87)$$

Ker je hladilni stroj le obrnjen toplotni stroj, veljajo zanj enake zakonitosti. Za idealen (Carnotov) hladilni stroj zato velja enačba (8.86):  $Q_1/Q_2 = T_1/T_2$ , tako da je  $v = T_2/(T_1 - T_2)$ . Učinek realnega hladilnega stroja je seveda manjši od idealnega:

$$v \leq T_2/(T_1 - T_2) \quad (8.88)$$

Čim manjši je učinek hladilnega stroja, tem več dela je potrebnega za prenos dane množine toplote, oziroma tem manj toplote se prenese za dano potrošeno delo. Splošno velja, da je učinek tem manjši, čim nižja je temperatura hladnega prostora in čim toplejša je okolica, kamor stroj odlaga toploto.

### Primeri:

1. Kolik bi bil učinek idealnega hladilnega stroja, ki bi ohlajal prostor s temperaturo  $-5^\circ\text{C}$  in odlagal toploto zunanjemu zraku s temperaturo  $+20^\circ\text{C}$ ?

$$v = T_2/(T_1 - T_2) = 268/25 = 11$$

Za 1 kWh prenesene toplote bi potemtakem potrošili približno 0,1 kWh električnega dela. Učinek realnih hladilnih strojev je okrog 2–5.

2. S hladilnim strojem želimo ohladiti snov s temperaturo  $T_0$  na nižjo temperaturo  $T_1$ . Koliko dela bi za to potrošil idealen hladilni stroj, ki bi odlagal toploto okolici, katere temperatura je enaka začetni temperaturi  $T_0$  snovi?

Recimo, da je snov (masa  $m$ , specifična toplota  $c$ ) ohlajena na temperaturo  $T$ . Da se njena temperatura zmanjša za  $dT$ , moramo vzeti toploto  $dQ = mcdT$  in jo prenesti v okolico s temperaturo  $T_0$ , za kar hladilni stroj potroši delo  $dA = dQ/v = mcdT(T_0 - T)/T$ . Celotno delo je:

$$A = \int dA = mc \int_{T_1}^{T_0} (T_0/T - 1) dT$$

$$A = mc [T_0 \ln(T_0/T_1) - T_0 + T_1] \quad (8.89)$$

Ako bi želeli ohladiti snov na absolutno ničlo ( $T_1 = 0$ ), bi potrošili neskončno veliko dela. To je odraz dejstva, da absolutne ničle ni mogoče doseči.

Tehnične izvedbe hladilnih strojev so dokaj raznovrstne. Voda ni primerna kot delovno sredstvo za prenašanje toplote, ker ima v temperaturnem območju, v katerem hladilni stroji običajno delajo, premajhen parni tlak in zato prepočasi izpareva. Pogosto uporabljajo amoniak (vrelišče  $-33^\circ\text{C}$  pri navadnem tlaku) ter posebne organske snovi (freone). Shema tehniške izvedbe hladilnega stroja je na sliki (8.43). Kompresor stisne hladilno sredstvo (to se pri tem segreje) in ga pošene skozi hladilna rebra (na zadnji strani hladilnika), kjer ga zunanji zrak ohladi (mu odvzame toploto). Ohlajeno sredstvo pod visokim tlakom vstopa skozi ekspanzijski ventil v ohlajevalni prostor, kjer se raztegne in izpari; za izparitev potrebno toploto odvzame notranjosti hladilnika. Vplinjeno hladilno sredstvo nato vstopa v kompresor in cikel se začne znova.

**Toplotna črpalka** je varianta hladilnega stroja, prirejena za ogrevanje prostorov. Poudarek ni na hladilnem prostoru, od koder stroj jemlje toploto ( $Q_2$ ), ampak na toplem prostoru, kamor stroj odlaga toploto  $Q_1 = Q_2 + A$ , pri čemer je  $A$  delo, potrošeno za pogon kompresorja. Če prostor ogrevamo npr. z električnim grelcem, dobimo za porabljeno električno delo  $A$  kvečjemu  $A$  toplote. Toplotna črpalka pa pri potrošenem delu  $A$  odda prostoru toploto  $A + Q_2$ , pri čemer dodatno toploto  $Q_2$  črpa iz hladnega prostora (ki se zato še ohlaja). Oddana toplota  $Q_1 = Q_2 + A = A(1 + v)$  je za faktor  $(1 + v)$  večja od porabljenega dela. Pri  $v = 3$  dobimo za vsak kWh potrošenega dela (električnega) kar 4 kWh toplote.

Toplotne črpalke za ogrevanje stanovanjskih prostorov običajno jemljejo toploto okolišnemu zraku, podzemni vodi (npr. iz vodnjakov), jezera, reke, s streh zgradb in

podobno. Toplotna črpalka torej črpa energijo okolja (skupaj s sončno energijo, ki se absorbira na strehah in fasadah zgradb) in jo »potiska« v ogrevane prostore. Zanimivo je, da streha hiše prestreza več energije okolja, kolikor je je treba za ogrevanje prostorov v hiši; le da je temperatura prenizka. Toplotna črpalka omogoča, da lahko to energijo izkoriščamo tudi za ogrevanje. Pri tem porabimo (za pogon črpalke) okrog 30–35% vseh kurilnih potreb električnega dela.

### Entropija

Razpoložljivost notranje energije snovi za spremembo v mehansko delo izrazimo z novo termodinamsko količino, t. i. **entropijo** ( $S$ ). To količino vpeljemo kot **funkcijo stanja**, ki se med **adiabatno spremembo ne spremeni**, pod pogojem, da je sprememba dovolj počasna, da ima celotna snov enak tlak oziroma enako temperaturo. Kakor je temperatura parameter dane izoterme (kar pomeni, da se med izotermno spremembo ne spremeni, gl. sliko 8.12), tako je **entropija parameter adiabate** (gl. sliko 8.17). Vsaki adiabatni pripada dana entropija. Če se tlak spreminja z volumnom tako (adiabatno), da se pomikamo **vzdolž dane adiabate** (sprememba naj bo počasna – reverzibilna), **se entropija ne spremeni**. Pač pa se spremeni, če prestopimo z ene adiabate na drugo. Videli bomo, da imajo adiabate, ki so bolj oddaljene od koordinatnih osi, večjo entropijo.

Kaj se spremeni, če preidemo z ene adiabate (ki ima npr. entropijo  $S_1$ ) na drugo (z entropijo  $S_2$ ), pokažimo s Carnotovo krožno spremembo (slika 8.44), ki jo sestavljata dve izotermni in dve adiabatni spremembi (gl. str. 210). Z ene adiabate preidemo na drugo tako, da izotermno (in zelo počasi – reverzibilno) dovedemo toploto, npr.  $Q_1$  pri temperaturi  $T_1$  (kar pomeni, da se pomaknemo vzdolž izoterme s temperaturo  $T_1$ ) ali toploto  $Q_2$  pri temperaturi  $T_2$  (če gremo vzdolž izoterme s temperaturo  $T_2$ ) itd. Obravnavajoč izkoristek Carnotovega idealnega toplotnega stroja, smo ugotovili, da velja:  $Q_1/Q_2 = T_1/T_2$  (gl. 8.86) ali

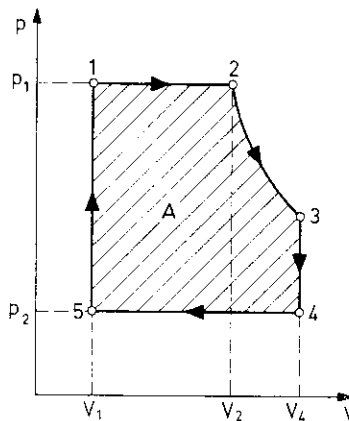
$$Q_1/T_1 = Q_2/T_2 = \dots$$

Kvocient toplote in temperature, pri kateri toploto dovedemo (reverzibilno), da preidemo z ene adiabate na drugo, je neodvisen od temperature, kar pomeni, da je enak za različne prehode med adiabatama. Ne glede na to, po kateri izotermi preidemo z ene adiabate na drugo, je kvocient  $Q/T$  enak. Ta kvocient zato izberemo kot merilo za razliko entropij obeh adiabat:

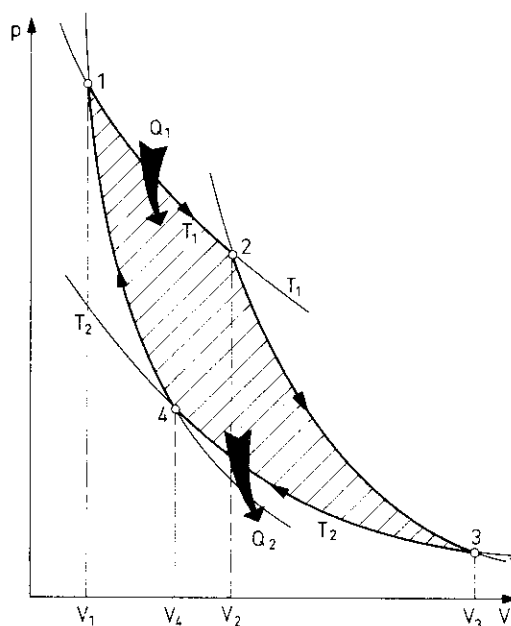
$$S_2 - S_1 = \Delta S = Q/T \quad (\text{merska enota: J/K}) \quad (8.90)$$

**Sprememba entropije snovi je enaka kvocientu izotermno in reverzibilno dovedene toplote ter temperature, pri kateri toploto dovedemo, in sicer se entropija snovi poveča, če snov prejme toploto, ter zmanjša, če jo odda.**

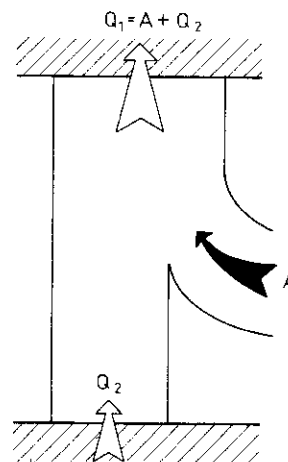
Vidimo, da se tako definirana entropija zares ne spremeni med prehodom vzdolž adiabate (saj je  $Q = 0$ ), če je le sprememba dovolj počasna, da sta tlak in temperatura po celotni snovi enaka. Poleg tega je sprememba entropije pri prehodu z ene adiabate na drugo neodvisna od oblike prehoda, tako da je entropija zares enolična funkcija stanja toplotno izolirane snovi.



Slika 8.40



Slika 8.41



Slika 8.42

Poznamo le spremembo entropije snovi, ne pa njene absolutne vrednosti; o njej se moramo posebej dogovoriti (podobno je znana sprememba potencialne energije, absolutno vrednost pa določimo po dogovoru). Običajno se dogovorimo, da je entropija tekoče vode pri 0 °C enaka 0 J/K. Omenimo še, da je **entropija aditivna**, kar pomeni, da se spremembe entropije pri posameznih spremembah snovi algebrski seštevajo:

$$\Delta S = (\Delta S)_1 + (\Delta S)_2 + \dots$$

Pri nekaterih spremembah je sprememba entropije negativna, pri drugih pozitivna, tako da je celotna sprememba pozitivna, negativna ali celo nič. Če je snov sestavljena iz različnih snovi, se spremembe entropije posamičnih snovi ravno tako algebrski seštevajo v spremembo entropije celotne snovi.

Toploto npr. dovajamo izotermno med taljenjem ali izparevanjem (to je med fazno spremembo), navadno pa se temperatura snovi med dovajanjem toplote povečuje. V tem splošnem primeru računamo spremembo entropije tako, da razstavimo prehod od ene adiabatne na drugo na diferencialno majhne izotermne in adiabatne prehode (slika 8.45). Med diferencialnimi adiabatnimi prehodi se entropija ne spremeni in ostanejo diferencialne spremembe med izotermnimi prehodi. Pri enem takšnem diferencialnem prehodu se npr. prenese toplota  $dQ$  pri temperaturi  $T$  in se zato entropija spremeni za  $dS = dQ/T$ . Celotna sprememba entropije zato znaša:

$$\Delta S = \int dS = \int dQ/T \quad (8.90a)$$

### Primer:

Za koliko se poveča entropija snovi z maso  $m$ , če snov reverzibilno segrejemo od  $T_1$  na  $T_2$ ?

$$dQ = mcdT \quad (c = \text{specifična toplota snovi})$$

$$\Delta S = mc \int_{T_1}^{T_2} dT/T = mc \ln(T_2/T_1) \quad (8.91)$$

Računski primer:  $m = 1$  kg vode,  $T_1 = 0$  °C,  $T_2 = 100$  °C

$$\Delta S = 1 \text{ kg} \cdot 4200 \text{ Jkg}^{-1} \cdot \ln(373/273) = 1,31 \text{ kJ/K}$$

### Entropijski zakon

Spremembo entropije snovi v splošnem računamo z enačbo (8.90a). Pri tem kot samo po sebi umevno vzamemo, da sta temperatura in tlak (ter druge termodinamske količine) na vsakem mestu enaka, to je da je snov v termodinamskem ravnovesju. Zaradi toplote se sicer spreminjata s časom, vendar enako po celotni snovi, tako da snov prehaja v novo stanje skozi sama vmesna ravnovesna stanja. To bi bilo možno le, če bi toplota pritekala (in bi se spremembe dogajale) neskončno počasi, kar se pa seveda v praksi ne dogaja. Deli snovi, ki so blizu toplega rezervoarja, iz katerega priteka toplota, se segrejejo prej kot oddaljeni. Različna mesta snovi imajo zato različno temperaturo in toplota se v snovi pretaka (od toplejših mest na hladnejša). To pretakanje pa povečuje entropijo celotne snovi.

Recimo, da je na enem mestu snovi temperatura  $T_1$ , na drugem pa  $T_2 < T_1$ . V kratkem času  $dt$  steče toplota  $dQ$  s toplejšega mesta na hladnejše, zaradi česar se entropija toplejšega mesta spremeni (zmanjša) za  $dS_1 = -dQ/T_1$ , entropija hladnejšega pa (poveča) za  $dS_2 = dQ/T_2$ . Celotna sprememba entropije (v času  $dt$ ) je:  $dS = dS_1 + dS_2 = dQ(1/T_2 - 1/T_1) > 0$ , ker je  $T_1 > T_2$ . Torej se **entropija snovi povečuje, če se v snovi (zato ker snov ni v toplotnem ravnovesju) pretaka toplota**. Podobno se entropija snovi povečuje, če se v snovi zaradi trenja in drugih nekonservativnih sil sprošča toplota.

Pojavi, ki **povečujejo entropijo toplotno izolirane snovi**, se imenujejo **neobrnljivi** ali **ireverzibilni pojavi**. Neobrnljivi zato, ker ne morejo potekati v obratni smeri, da bi npr. toplota tekla s hladnejših mest na toplejša in bi se zato entropija snovi zmanjševala. Entropija toplotno izolirane snovi se ne povečuje le v skrajnem primeru, če se spremembe dogajajo dovolj počasi, da se termodinamske količine enako spreminjajo po celotni snovi. Takšni pojavi se imenujejo **obrnljivi (reverzibilni)**. V praksi so vsi pojavi bolj ali manj neobrnljivi, zato se entropija toplotno izolirane snovi vedno povečuje. Dosedanje izkušnje potrjujejo ta zaključek, ki je zato postal zakon, t.i. **entropijski zakon**:

**Entropija toplotno izoliranega sistema se ne more zmanjšati, kvečjemu je stalna:**

$$\Delta S \geq 0$$

Enačaj velja za idealen primer, da se v sistemu dogajajo le obrnljive spremembe.

### Primer:

1. Za koliko se spremeni entropija, če v toplotno izolirani posodi zmešamo 1 kg vode s temperaturo 20 °C in 1 kg vode s temperaturo 40 °C?

Končna (zmesna) temperatura mešanice je  $T_z = 30$  °C. Hladnejša voda se je segrela od  $T_1 = 20$  °C na  $T_z = 30$  °C, zaradi česar se je njena entropija povečala za  $\Delta S_1 = mc_p \ln(T_z/T_1)$  (gl. 8.91) = 4200 · ln(303/293) J/K = 141 J/K. Entropija tople vode pa se med mešanjem spremeni (zmanjša) za  $\Delta S_2 = mc_p \ln(T_z/T_2) = 4200 \cdot \ln(303/313)$  J/K = -136 J/K. Celotna sprememba entropije med mešanjem različno toplih voda je:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 141 \text{ J/K} - 136 \text{ J/K} = 5 \text{ J/K}$$

Entropija mešanice se torej poveča. Mešanje različno toplih snovi je neobrnljiv pojav.

2. S pomočjo entropijskega zakona izpelji izraz za izkoristek idealnega toplotnega stroja (gl. 8.85)

Toplotni stroj lahko obravnavamo kot toplotno izoliran sistem, ki ga sestavljajo topel rezervoar s temperaturo  $T_1$ , hladen rezervoar s temperaturo  $T_2$  in delovno sredstvo, ki s krožnimi spremembami prenaša toploto iz toplega v hladen rezervoar, vmes pa opravlja delo  $A = Q_1 - Q_2$ . Če se v sistemu dogajajo le obrnljive spremembe (stroj je idealen), se entropija sistema ne spremeni.

Topel rezervoar med krožno spremembo odda toploto  $Q_1$  pri temperaturi  $T_1$ , zato se njegova entropija spremeni za  $\Delta S_1 = -Q_1/T_1$ . Hladen rezervoar prejme toploto  $Q_2$  pri temperaturi  $T_2$ , čemur ustreza povečanje entropije za  $\Delta S_2 = Q_2/T_2$ , delovno sredstvo (kakršnokoli že je) pa se po končani krožni spremembi vrne v izhodno stanje in se njegova entropija ne spremeni. Spremembo entropije celotnega sistema zato izrazimo z:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0$$

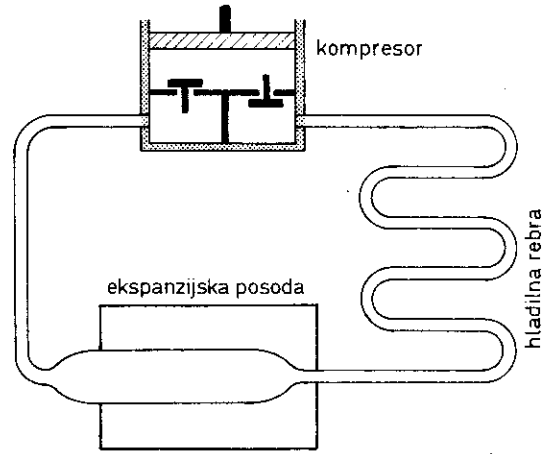
ali

$$Q_1/Q_2 = T_1/T_2 \text{ ter } \eta = A/Q_1 = 1 - Q_2/Q_1 = 1 - T_2/T_1,$$

kar smo morali dokazati.

Iz zgornjega izvajanja tudi sledi, da **imajo vsi idealni toplotni stroji** (ne glede na vrsto delovnega sredstva in ne glede na obliko krožne spremembe), **ki delajo med danima temperaturama, enak izkoristek**.

Zaradi neobrnljivih sprememb, ki se vedno dogajajo v realnem toplotnem stroju (toplota se npr. prehitro pretaka, hladilno sredstvo se prehitro razteza ali krči in podobno), je  $\Delta S > 0$  in zato  $Q_2/Q_1 > T_2/T_1$  ter  $\eta < 1 - T_2/T_1$  (gl. str. 211).

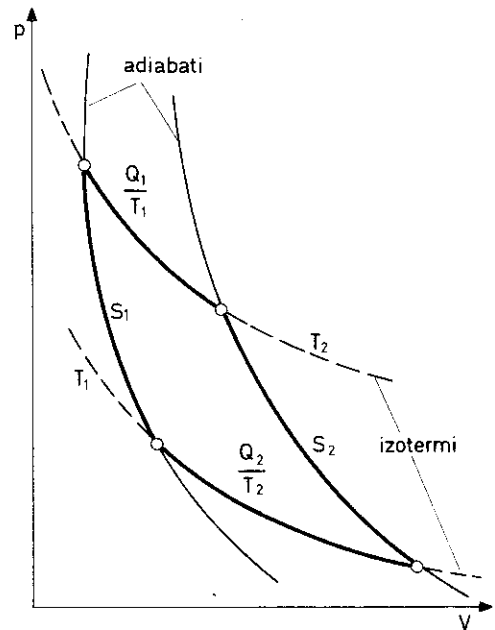


Slika 8.43

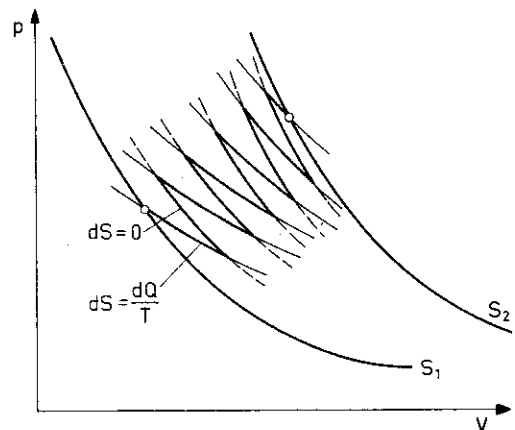
V zaključenem sistemu (toplotno izoliran od okolice) se dogajajo le takšni pojavi, da se entropija celotnega sistema povečuje. Možno je sicer, da se entropija nekaterih delov sistema (tistih, ki oddajajo toploto) zmanjšuje, vendar se obenem povečuje entropija drugih delov sistema (tistih, ki toploto prejemajo), tako da je celotna sprememba entropije pozitivna, da se celotna entropija povečuje.

Tipičen neobrnljiv pojav, zaradi katerega se **entropija sistema povečuje**, je **pretakanje toplote v sistemu**, s toplih mest na hladna mesta, kar je posledica temperaturnih razlik v sistemu. Videli smo, da ravno **temperaturne razlike omogočajo delno pretvorbo notranje energije snovi v delo**. Toda s pretakanjem toplote se **temperaturne razlike v sistemu zmanjšujejo**. Torej se obenem s **povečevanjem entropije sistema zmanjšuje zmožnost pretvarjanja notranje energije sistema v delo**.

Zaključen sistem, ki ni v toplotnem ravnovesju (v katerem obstajajo temperaturne razlike) postopoma prehaja v stanja z večjo entropijo, temperaturne razlike se zmanjšujejo, dokler ne doseže toplotnega ravnovesja, ko je temperatura na vsakem mestu enaka, entropija pa največja. V tem končnem stanju ni več možno spremenjati notranje energije sistema v delo (t. i. **toplotna smrt**).



Slika 8.44



Slika 8.45