

TERMODINAMIKA

V okviru **termodinamike** opisujemo makroskopske sisteme, ki so sestavljeni iz velikega števila (reda 10^{20} ali več) delcev. Če opisujemo makroskopsko opazljive pojave sistema in pri tem uporabljamo majhno število relevantnih spremenljivk, pravimo, da opisujemo sistem v okviru klasične termodinamike. V okviru klasične termodinamike je pomembno, da iz dogajanja izluščimo tista dejstva in določimo tiste lastnosti, ki nam omogočijo zadovoljivo napoved obnašanja sistema.

Termodinamski sistem je enota, ki jo v mislih oddelimo od vsega ostalega. Vse, kar ni sistem, imenujemo okolica. Stanje sistema je celota makroskopskih lastnosti, povezanih s sistemom. Če želimo doseči globlje fizikalno razumevanje makroskopsko opazljivih pojavov, bi morali opisati mikroskopsko dogajanje v sistemu. Zapisati bi morali zakone gibanja za vsak posamezen delec. V sistemih, ki jih želimo opisovati, pa je delcev tako veliko, da je to nemogoče.

Zato v okviru termodinamskega pristopa fizikalne lastnosti snovi opišemo z makroskopskimi (termodinamskimi) spremenljivkami in funkcijami stanja, pojave pa z zakoni, ki povezujejo te lastnosti in funkcije stanja. Takšne **spremenljivke** so na primer **tlak**, **gostota**, **temperatura**, **prostornina** in **koncentracija**, funkciji stanja pa sta na primer notranja energija in entropija.

Stanje sistema je celota makroskopskih lastnosti, povezanih s sistemom. **Ravnovesno stanje** sistema je stanje sistema, pri katerem ne zaznamo sprememb makroskopskih lastnosti s časom.

Med sistemom in okolico je meja, ki je lahko taka, da sistem izolira od okolice ali pa taka, da dopušča interakcijo med sistemom in okolico. V splošnem lahko preko meje med sistemom in okolico prehajata snov in energija. Če snov lahko prehaja, pravimo, da je sistem odprt, če ne more prehajati, pa pravimo, da je sistem zaprt.

Pri opisu sistema v okviru klasične termodinamike nas zanima energija, ki je povezana z notranjim stanjem snovi, ki smo jo imenovali notranja energija W_n . Energija se preko meje izmenjuje v obliki dela A in v obliki toplote Q . Spremembo notranje energije zaradi prehajanja energije preko meje sistema izraža **prvi zakon termodinamike**.

$$\boxed{dW_n = dA + dQ} \quad (1)$$

kjer je dA majhna količina dela, ki ga dovedemo sistemu, dQ pa majhna količina toplote, ki preide iz okolice v sistem. Pri tem se notranja energija sistema spremeni za dW_n . Kot smo že omenili je W_n enolična funkcija stanja, dW_n je pravi diferencial, zato velja:

$$\oint dW_n = 0, \quad (2)$$

količini dA in dQ pa nista prava diferenciala, saj sta lahko njuna integrala po zaključeni poti različna od nič,

$$\oint dA \neq 0, \quad \oint dQ \neq 0. \quad (3)$$

Prvi zakon termodinamike izraža tudi dejstvo, da se skupna energija sistema in okolice ohranja in je zato ohranitveni zakon.

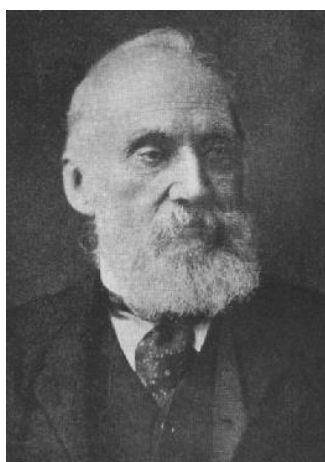
Notranja energija je prav tako kot mehanska energija v splošnem sestavljena iz potencialne in kinetične energije. Notranjo energijo namreč določa kinetična in potencialna energija delcev, ki sestavljajo sistem. V okviru klasične termodinamike stanje sistema opišemo z majhnim številom med seboj neodvisnih spremenljivk, ne znamo pa opisati gibanja in medsebojnih interakcij delcev, ki sestavljajo sistem. Pravimo, da so nekatere prostostne stopnje v sistemu skrite opazovalcu. Notranja energija W_n vsebuje prispevke, ki izvirajo iz skritih prostostnih stopenj v sistemu, temperatura T pa opisuje, v kolikšni meri so te skrite prostostne stopnje prisotne v sistemu.

V okviru **kinetične teorije** plinov (kot predhodnice statistične termodinamike), ki jo bomo najprej obravnavali, pri opisu gibanja delcev uporabljamo statistična povprečja, dobljene informacije pa tolmačimo v obliki termodinamskih spremenljivk, funkcij in zakonov, ki jih uporabljamo v okviru klasične termodinamike.

18. Kinetična teorija plinov

Obravnavamo razredčen plin enoatomnih molekul. Ker je plin razredčen, je povprečna razdalja med molekulami zadosti velika, da lahko zanemarimo interakcijske energije med molekulami plina. Plin v katerem lahko zanemarimo interakcijske energije med molekulami plina ter volumen molekul glede na volumen posode v kateri je zaprt plin, imenujemo idealni plin.

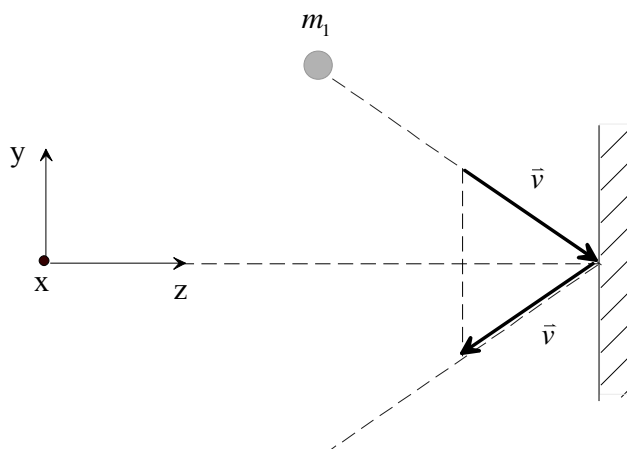
V nadaljevanju izpeljemo izraz za odvisnost tlaka (p) idealnega plina v odvisnosti od temperature (T) in volumna (V). Predpostavimo, da je tlak na steno posode s plinom posledica trkov molekul plina ob steno posode. Steno posode obravnavamo kot popolnoma ravno in gladko. Kartezični koordinatni sistem orientiramo tako, da kaže z-os v smeri pravokotno na vertikalno steno posode.



William Thomson lord Kelvin
(1824 – 1907)

Ob prožnem trku molekule s steno posode se spremeni samo z-komponenta vektorja hitrosti

$$\vec{v} = (v_x, v_y, v_z) \quad (1)$$



Skupni sunek sile stene na molekulo, ki se odbija od stene je torej:

$$\int F_S dt = -m_1 v_z - m_1 v_z = -2m_1 v_z \quad (2)$$

kjer je $-m_1 v_z$ z-komponenta gibalne količine molekule po trku in $m_1 v_z$ z-komponenta gibalne količine molekule pred trkom s steno posode. Masa m_1 je masa ene molekule. V skladu s III. Newtonovim zakonom o akciji in reakciji na osnovi enačbe (2) sledi, da je sunek sile molekule plina na steno posode $\int F_1 dt$ nasprotno enak, torej:

$$\int F_1 dt = -\int F_S dt = 2m_1 v_z \quad (3)$$

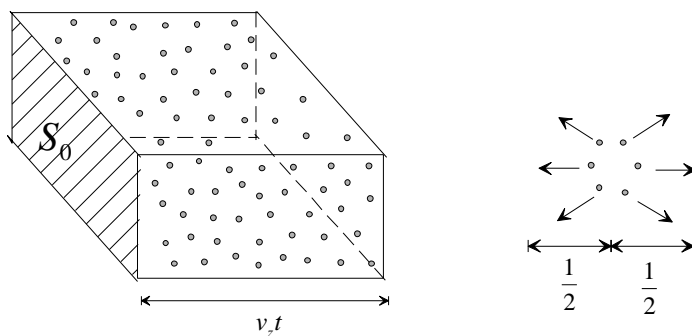
V času t trči na del stene s površino S_0 v povprečju

$$N_0 = \frac{1}{2} n S_0 v_z t \quad (4)$$

molekul, kjer je

$$n = \frac{N}{V} \quad (5)$$

številna gostota molekul, N celotno število molekul v plinu in V volumen posode. V izrazu (4) smo upoštevali, da je številna gostota molekul v povprečju enaka po celi posodi. S faktorjem $\frac{1}{2}$ smo upoštevali, da ima v danem volumnu $V_0 = S_0 v_z t$ le polovica molekul usmerjeno hitrost proti steni.



Skupni sunek sile N_0 molekul na del stene s površine S_0 v času t je tako:

$$N_0 \int_0^t F_1 dt = N_0 2 m_1 v_z. \quad (6)$$

Ustrezen tlak na steno posode pa je:

$$p = \frac{N_0 \int_0^t F_1 dt}{S_0 t} = \frac{N_0 2 m_1 v_z}{S_0 t}. \quad (7)$$

Če vstavimo izraz (4) v enačbo (7) dobimo:

$$p = n m_1 v_z^2. \quad (8)$$

Seveda z-komponenta hitrosti (v_z) ni enaka za vse molekule. Zato moramo v zgornji enačbi v_z^2 nadomestiti z njeno povprečno vrednostjo za vse molekule v posodi, ki jo označimo kot $\langle v_z^2 \rangle$.

$$\boxed{p = n m_1 \langle v_z^2 \rangle}, \quad (9)$$

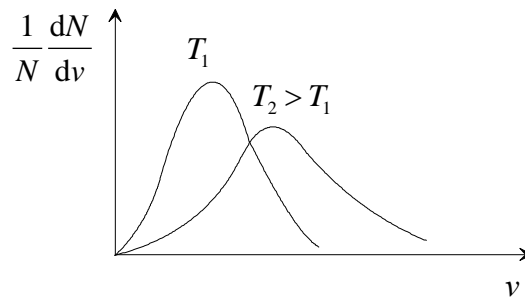
kjer je tudi p le povprečna vrednost tlaka na steno posode. V nadaljevanju ocenimo vrednost $\langle v_z^2 \rangle$.

Porazdelitev molekul po velikosti hitrosti

$$v = \left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (10)$$

je leta 1931 eksperimentalno določil I. F. Zartman (glejte J. Strnad: Fizika, 1. del).

Zartmanova eksperimentalno določena porazdelitev molekul po velikosti hitrosti se lahko teoretično zelo dobro popiše z Maxwell-Boltzmanovo porazdelitveno funkcijo:



Normalizirana porazdelitev (verjetnostna gostota):

$$\rho(v) = \frac{1}{N} \frac{dN}{dv} = A v^2 \exp\left(-\frac{W_t}{kT}\right), \quad (11)$$

kjer je $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K Boltzmanova konstanta, A normalizacijska konstanta in

$$W_t = \frac{1}{2} m_1 v^2 = \frac{1}{2} m_1 (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2), \quad (12)$$

translacijska kinetična energija ene molekule plina. Temperaturo T merimo vedno le v stopinjah Kelvina.



Ludwig Boltzmann
(1844 - 1906)

Normalizacijsko konstanto A določimo iz pogoja

$$\int_0^{\infty} \rho(v) dv = \int_0^{\infty} A v^2 \exp\left(-\frac{m_1 v^2}{2kT}\right) dv = 1. \quad (13)$$

Enačba (13) upošteva, da ima izbrana molekula vedno neko velikost hitrosti v intervalu med 0 in ∞ . Faktor v^2 v Maxwell-Boltzmanovi porazdelitvi v bistvu izhaja iz integracije verjetnostne gostote $\rho(v) \propto \exp\left(-\frac{m_1 v^2}{2kT}\right)$ po celem prostoru velikosti hitrosti, kjer vzamemo za element volumna prostora kar prostornino tanke krogelne lupine z volumnom

$dV_v = 4\pi v^2 dv$. Pri integraciji v enačbi (13) uvedemo novo spremenljivko $x^2 = \frac{m_1 v^2}{2kT}$ in dobimo:

$$\int_0^{\infty} A \left(\frac{2kT}{m_1} \right)^{\frac{3}{2}} x^2 e^{-x^2} dx = 1. \quad (14)$$

Ob upoštevanju

$$\int_0^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{4}$$

iz enačbe (14) sledi:

$$A = \left(\frac{m_1}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{4}{\pi^{\frac{1}{2}}}, \quad (15)$$

torej:

$$\rho(v) = \left(\frac{m_1}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{4}{\pi^{\frac{1}{2}}} v^2 \exp\left(-\frac{m_1 v^2}{2kT}\right). \quad (16)$$

Izračunajmo povprečni kvadrat velikosti hitrosti (v^2) (glejte še Bronštejn-Semendjajev: Matematični priročnik):

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 \rho(v) dv = \frac{3kT}{m_1}. \quad (17)$$

Ob upoštevanju enačbe (10) sledi iz enačbe (17):

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = \frac{3kT}{m_1}. \quad (18)$$

Če zanemarimo gravitacijsko potencialno energijo, velja $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$, oziroma:

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{kT}{m_1}, \quad (19a)$$

$$\langle v_y^2 \rangle = \frac{kT}{m_1}, \quad (19b)$$

$$\langle v_z^2 \rangle = \frac{kT}{m_1}. \quad (19c)$$

Če vstavimo enačbo (19c) v enačbo (9) dobimo:

$$p = nkT, \quad (20)$$

oziroma:

$$pV = \frac{m}{M} RT, \quad (21)$$

kjer smo upoštevali $n = N/V$ (enačba (5)) ter:

$$R = N_A k = 8314 \text{ J/kmol K} \quad (22)$$

splošna plinska konstanta

$$M = N_A m_1 \quad (23)$$

masa kilomola in

$$N_A = 6 \cdot 10^{26} / \text{kmol} \quad (24)$$

Avogadrovo število.

Enačbo (21) imenujemo plinska enačba za idealni plin, ki povezuje termodinamske spremenljivke p , V in T . Iz enačbe (21) sledi, da je:

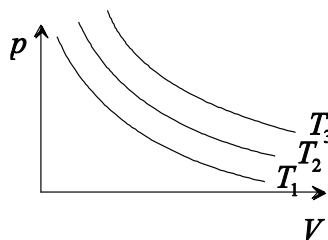
$$\text{pri } T = \text{konst.} \Rightarrow p \propto \frac{1}{V}, \quad (25)$$

$$\text{pri } V = \text{konst.} \Rightarrow p \propto T, \quad (26)$$

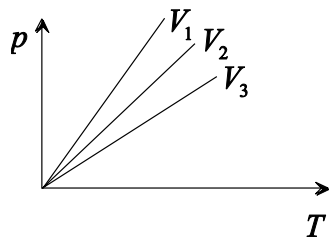
$$\text{pri } p = \text{konst.} \Rightarrow V \propto T. \quad (27)$$

V tridimenzionalnem koordinatnem sistemu (p , V , T) lahko torej narišemo družine krivulj, ki nastanejo kot preseki ploskev stanj z ravninami $T = \text{konst.}$ (izoterme), $p = \text{konst.}$ (izobare) in $V = \text{konst.}$ (izohore):

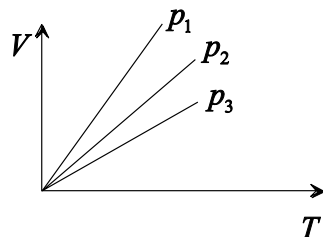
izoterme:



izohore:



izobare:



Notranja energija idealnega plina enoatomnih molekul (W_n) se sestoji iz skupne translacijske kinetične energije vseh molekul v plinu in je enaka produktu števila vseh molekul (N) in povprečne translacijske kinetične energije ene molekule z maso m_1 (glejte enačbo (12)):

$$W_n = N \langle W_t \rangle = N \left\langle \frac{1}{2} m_1 v^2 \right\rangle = N \left(\frac{1}{2} m_1 \langle v_x^2 \rangle + \frac{1}{2} m_1 \langle v_y^2 \rangle + \frac{1}{2} m_1 \langle v_z^2 \rangle \right). \quad (28)$$

Ob upoštevanju enačb (19a) – (19c):

$$\frac{1}{2} m_1 \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2} kT, \quad \frac{1}{2} m_1 \langle v_y^2 \rangle = \frac{1}{2} kT, \quad \frac{1}{2} m_1 \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{2} kT, \quad (29)$$

iz enačbe (28) sledi:

$$\boxed{W_n = N \frac{3}{2} kT}. \quad (30)$$

Na osnovi enačbe (30) sklepamo, da je notranja energija enoatomnega idealnega plina enolična funkcija absolutne temperature, ki jo merimo v stopinjah Kelvina. Enačbo (30) lahko zapišemo v obliki

$$W_n = m \left(\frac{3}{2} \frac{R}{M} \right) T, \quad (31)$$

kjer smo upoštevali, da je masa celotnega plina $m = N m_1$.

Sprememba notranje energije (ΔW_n) vsake snovi je v splošnem enaka vsoti dovedene ali odvedene toplote (Q) in dovedenega ali opravljenega dela (A):

$$\boxed{\Delta W_n = A + Q}. \quad (32)$$

To je prvi zakon termodinamike, ki smo ga omenili že na začetku. Če upoštevamo samo delo tlaka (p) je le to enako:

$$A = - \int_{V_1}^{V_2} p dV, \quad (33)$$

kjer predznak minus pred integralom poskrbi, da je delo pozitivno, če ga sistem prejema (pri stiskanju) in negativno, če ga sistem oddaja (pri razpenjanju). Pri stiskanju sistema je namreč $V_2 - V_1 < 0$, pri razpenjanju sistema pa je $V_2 - V_1 > 0$. V termodinamiki se postavimo vedno na stališče sistema. Če sistemu delo dovajamo, je delo pozitivno. Če pa sistem opravlja delo (n.pr. pri razpenjanju plina) pa je delo negativno. Prav tako je toplota Q pozitivna, če jo sistemu dovajamo in negativna, če sistem oddaja toploto. Toplota Q in delo A nista enolični funkciji stanja, torej nista funkciji p , V , in T . Zato v diferencialni obliki energijskega zakona, to je **1. zakona termodinamike**:

$$dW_n = dQ + dA, \quad (34)$$

dQ in dA nista prava diferenciala, pač pa samo majhna dovedena (odvedena) toplota oziroma majhno dovedeno (odvedeno) delo. Če upoštevamo samo delo v obliki enačbe (33) iz enačbe (34) za izohorno spremembo ($V = \text{konst.}$) sledi

$$(dQ)_V = dW_n, \quad (35)$$

ker je $dA = -p dV = 0$. Pri dani konstantni prostornini lahko dovedeno (odvedeno) toploto v linearnem približku izrazimo kot funkcijo spremembe temperature (dT) v obliki:

$$(dQ)_V = dW_n = m c_V dT, \quad (36)$$

kjer je m masa, c_V pa specifična toplota pri konstantni prostornini.

Kot je razvidno iz enačbe (31) velja relacija (36) za idealni enoatomni plin vedno, torej tudi za primere, ko prostornina ni konstantna:

$$dW_n = m c_V dT, \quad (37a)$$

kjer je

$$c_V = \frac{3}{2} \frac{R}{M}. \quad (37b)$$

Če je med termodinamsko spremembo pritisk p konstanten, dovedena (odvedena) toplota ni enaka spremembi notranje energije W_n . Da lahko tudi v primeru $p = \text{konst.}$ dovedeno (odvedeno) toploto zapišemo kot spremembo termodinamske funkcije definiramo enolično funkcijo stanja entalpijo (H), v obliki:

$$H = W_n + pV. \quad (38)$$

Velja:

$$dH = dW_n + p dV + V dp = dQ - p dV + p dV + V dp = dQ + V dp . \quad (39)$$

V primeru, ko je $p = \text{konst.}$ iz zgornje enačbe sledi:

$$(dQ)_p = dH . \quad (40)$$

V linearnem približku lahko $(dQ)_p$ izrazimo v obliki:

$$(dQ)_p = dH = c_p m dT , \quad (41)$$

kjer je c_p specifična toplota pri konstantnem pritisku.

Za idealni plin lahko izpeljemo zvezo med c_p in c_v kot sledi. Obravnavamo izobarno spremembo idealnega plina iz stanja p, V, T v stanje p_1, V_1, T_1 . Velja:

$$(Q)_p = c_p m (T_1 - T) , \quad (42)$$

$$(A)_p = -p (V_1 - V) , \quad (43)$$

$$\Delta W_n = c_v m (T_1 - T) . \quad (44)$$

Ob upoštevanju enačb (42) – (44) zapišemo 1. zakon termodinamike za zgornji primer izobarne spremembe idealnega plina:

$$\Delta W_n = (Q)_p + (A)_p , \quad (45)$$

oziroma

$$c_v m (T_1 - T) = c_p m (T_1 - T) - p (V_1 - V) . \quad (46)$$

Ob upoštevanju plinske enačbe:

$$p V_1 = \frac{m}{M} R T_1, \quad p V = \frac{m}{M} R T ,$$

prepišemo enačbo (46) v obliko:

$$c_v m (T_1 - T) = c_p m (T_1 - T) - m \frac{R}{M} (T_1 - T) ,$$

oziroma:

$$c_v = c_p - \frac{R}{M} . \quad (47a)$$

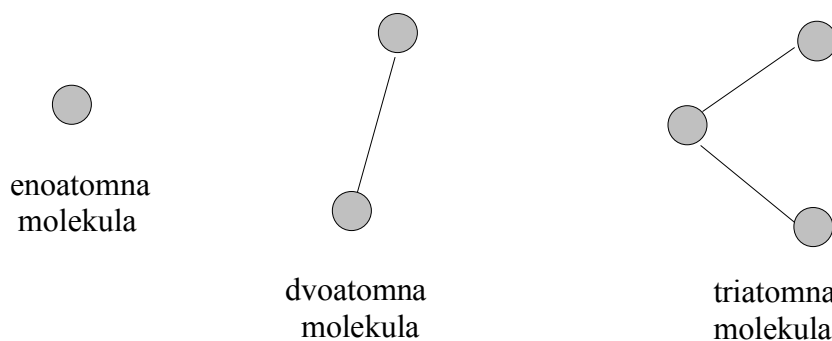
ali:

$$\boxed{c_p = c_v + \frac{R}{M}}. \quad (47b)$$

Iz enačb (37b) in (47b) izračunamo končno še specifično toploto enoatomnega idealnega plina pri konstantnem pritisku:

$$c_p = \frac{5}{2} \frac{R}{M}. \quad (48)$$

Dosedanji računi so bili omejeni na enoatomni idealni plin. Kako pa je z vrednostima c_p in c_v , če so molekule idealnega plina dvoatomne ali triatomne si pogledjmo v nadaljevanju.



Najprej se spomnimo, da smo pri kinetični energiji enoatomne molekule upoštevali le translacijsko kinetično energijo $W_r = \frac{1}{2} m v^2$ (enačba (12)), rotacijsko kinetično energijo pa nismo upoštevali. Omenjeni postopek naknadno opravičimo v okviru klasične fizike s predpostavko, da so vztrajnostni momenti enoatomne molekule okoli vseh glavnih osi ($J_i = \int r_i^2 dm$) zanemarljivi zaradi majhnih dimenzij molekule. V nasprotju z enoatomno molekulo, pa so vztrajnostni momenti z dvoatomne molekule zanemarljivi samo za eno glavno os, tako da je rotacijska kinetična energija dvoatomne molekule približno enaka:

$${}^2W_r = \frac{1}{2} J_1 \omega_1^2 + \frac{1}{2} J_2 \omega_2^2. \quad (49)$$

Če pa je molekula plina triatomna pa moramo upoštevati celo vse tri prispevke k rotacijski kinetični energiji:

$${}^3W_r = \frac{1}{2} J_1 \omega_1^2 + \frac{1}{2} J_2 \omega_2^2 + \frac{1}{2} J_3 \omega_3^2, \quad (50)$$

kjer so J_1 , J_2 in J_3 vztrajnostni momenti okrog treh glavnih osi in $\vec{\omega} = (\omega_1, \omega_2, \omega_3)$.

Celotna kinetična energija je tako za dvoatomne molekule plina:

$${}^2W_k = W_t + {}^2W_r = \frac{1}{2} m_1 v_x^2 + \frac{1}{2} m_1 v_y^2 + \frac{1}{2} m_1 v_z^2 + \frac{1}{2} J_1 \omega_1^2 + \frac{1}{2} J_2 \omega_2^2, \quad (51)$$

za triatomne molekule pa:

$${}^3W_k = W_t + {}^3W_r = \frac{1}{2} m_1 v_x^2 + \frac{1}{2} m_1 v_y^2 + \frac{1}{2} m_1 v_z^2 + \frac{1}{2} J_1 \omega_1^2 + \frac{1}{2} J_2 \omega_2^2 + \frac{1}{2} J_3 \omega_3^2, \quad (52)$$

Enako kot v primeru enoatomnih molekul tudi sedaj energije povprečimo:

$$\langle {}^2W_k \rangle = \left\langle \frac{1}{2} m_1 v_x^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} m_1 v_y^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} m_1 v_z^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} J_1 \omega_1^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} J_2 \omega_2^2 \right\rangle, \quad (53)$$

$$\langle {}^3W_k \rangle = \left\langle \frac{1}{2} m_1 v_x^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} m_1 v_y^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} m_1 v_z^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} J_1 \omega_1^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} J_2 \omega_2^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} J_3 \omega_3^2 \right\rangle. \quad (54)$$

V primeru enoatomnih molekul smo ugotovili, da velja

$$\left\langle \frac{1}{2} m_1 v_x^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m_1 v_y^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m_1 v_z^2 \right\rangle = \frac{1}{2} kT. \quad (29)$$

Zato v nadaljevanju predpostavimo, da za dvoatomne molekule velja:

$$\left\langle \frac{1}{2} J_1 \omega_1^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} J_2 \omega_2^2 \right\rangle = \frac{1}{2} kT, \quad (55)$$

in za triatomne molekule:

$$\left\langle \frac{1}{2} J_1 \omega_1^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} J_2 \omega_2^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} J_3 \omega_3^2 \right\rangle = \frac{1}{2} kT. \quad (56)$$

Iz enačb (53), (54), (29), (55) in (56) tako sledi:

$$\langle {}^2W_k \rangle = \frac{5}{2} kT, \quad (57)$$

$$\langle {}^3W_k \rangle = \frac{6}{2} kT. \quad (58)$$

Ob upoštevanju

$$W_n = N \langle W_k \rangle, \quad (59)$$

kjer je N število molekul plina iz enačb (57) in (58) sledi:

$$\text{dvoatomne molekule } W_n = N \langle {}^2W_k \rangle = N \frac{5}{2} kT, \quad (60)$$

$$\text{triatomne molekule } W_n = N \langle {}^3W_k \rangle = N \frac{6}{2} kT, \quad (61)$$

oziroma:

$$\text{dvoatomne molekule } W_n = m \left(\frac{5}{2} \frac{R}{M} \right) T, \quad (62)$$

$$\text{triatomne molekule } W_n = m \left(\frac{6}{2} \frac{R}{M} \right) T. \quad (63)$$

Ob upoštevanju definicije specifične toplote pri konstantnem volumnu (enačba (36)) pa lahko zapišemo:

$$\text{dvoatomni plin } W_n = m c_v T, \quad c_v = \frac{5}{2} \frac{R}{M}, \quad (64)$$

$$\text{triatomni plin } W_n = m c_v T, \quad c_v = \frac{6}{2} \frac{R}{M}. \quad (65)$$

Že prej smo za enoatomni plin izpeljali (enačba (37)):

$$W_n = m c_v dT, \quad c_v = \frac{3}{2} \frac{R}{M}. \quad (66)$$

Ob upoštevanju relacije (47b) lahko tako na osnovi enačb (64) – (66) napravimo naslednjo tabelo:

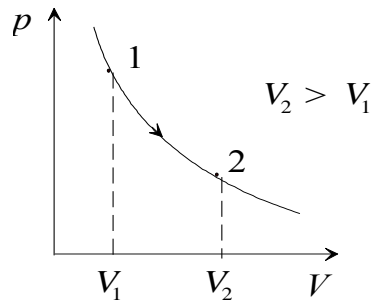
vrsta plina	c_v	c_p	$\kappa = c_p / c_v$
enoatomni	$\frac{3}{2} \frac{R}{M}$	$\frac{5}{2} \frac{R}{M}$	$\frac{5}{3} \approx 1.66$
dvoatomni	$\frac{5}{2} \frac{R}{M}$	$\frac{7}{2} \frac{R}{M}$	$\frac{7}{5} = 1.4$
triatomni	$\frac{6}{2} \frac{R}{M}$	$\frac{8}{2} \frac{R}{M}$	$\frac{4}{3} \approx 1.33$

Za primerjavo pogledjmo še izmerjene vrednosti razmerja $\kappa = c_p / c_v$ za nekatere razredčene pline pri temperaturi 291 K.

plin	$\kappa = c_p / c_v$
helij (He)	1.66
neon (Ne)	1.64
vodik (H ₂)	1.41
dušik (N ₂)	1.40
kisik (O ₂)	1.40
ogljikov dioksid (CO ₂)	1.30
vodna para (H ₂ O)	1.30
žveplov dioksid (SO ₂)	1.29

Primer: računanje dela pri izotermnem razpenjanju (stiskanju) idealnega plina

Izotermno razpenjanje plina:



Iz plinske enačbe za idealni plin

$$pV = \frac{m}{M} RT$$

za izotermno spremembo idealnega plina sledi:

$$pV = p_1 V_1 = p_2 V_2 = \text{konst.} \quad (67)$$

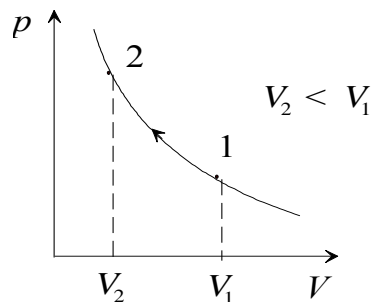
Zato velja:

$$\begin{aligned} \text{delo } A_T &= - \int_{V_1}^{V_2} p \, dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{p_1 V_1}{V} \, dV = - p_1 V_1 \ln V \Big|_{V_1}^{V_2} = \\ &= - p_1 V_1 [\ln V_2 - \ln V_1] = - p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = p_1 V_1 \ln \frac{V_1}{V_2} < 0, \end{aligned} \quad (68)$$

ker $V_2 > V_1$.

Vidimo, da je pri izotermnem razpenjanju idealnega plina delo negativno. Pri izotermnem razpenjanju plina sistem opravlja (oddaja) delo.

Izotermno stiskanje plina:



Ob upoštevanju enačb (67) in (68) velja:

$$A_T = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = p_1 V_1 \ln \frac{V_1}{V_2} > 0, \text{ ker } V_2 < V_1. \quad (69)$$

Na osnovi gornje enačbe zaključimo, da pri izotermnem stiskanju plina sistem prejema delo.

Kako pa je z dovedeno (odvedeno) toploto (Q) pri izotermnem razpenjanju (stiskanju) idealnega plina? Ker je za idealni plin sprememba notranje energije (ΔW_n) enolična funkcija temperature (glejte enačbe (64) – (66)):

$$\Delta W_n = c_v m \Delta T, \quad (70)$$

spremembe temperature ΔT pa enaka nič (ker je $T = \text{konst.}$), iz enačbe (70) za izotermne spremembe sledi

$$\Delta W_n = A_T + Q_T = 0, \quad (71)$$

oziroma

$$Q_T = -A_T. \quad (72)$$

Za izotermno spremembo stanja idealnega plina torej velja:

- izotermno razpenjanje idealnega plina $A_T < 0, Q_T > 0$
- izotermno stiskanje idealnega plina $A_T > 0, Q_T < 0$

Torej, če idealni plin izotermno razpenjamo, moramo toploto dovajati. Če pa idealni plin izotermno stiskamo, moramo toploto odvajati. V prvem primeru (razpenjanje) sistem opravlja delo, v drugem primeru (stiskanje) pa sistem (t.j. idealni plin) prejema delo. Če hočemo uresničiti izotermno razpenjanje ali stiskanje idealnega (t.j. zadosti razredčenega) plina mora potekati sprememba zelo počasi, da ima sistem čas za izmenjavo toplote (Q) z okolico, t.j. s toplotnim rezervoarjem s katerim je v stiku. Čas poteka izotermne spremembe skrajšamo, če je toplotni stik sistema z okolico (rezervoarjem) zelo dober (slaba toplotna izolacija sistema, oziroma velika toplotna prevodnost stene, ki ločuje sistem od toplotnega rezervoarja).

Če je sistem idealnega plina zelo dobro izoliran in/ali če sprememba stanja idealnega plina poteče zelo hitro, plin ne more izmenjati toplote z okolico in je zato $Q \approx 0$. Spremembam stanja idealnega plina, kjer se toplota Q ne izmenjuje z okolico (rezervoarjem) skozi steno, ki ločuje sistem od rezervoarja pravimo **adiabatne spremembe**, ker toplota **ne gre skozi** (a-dia-batos) steno. Za adiabatsne spremembe ($Q = 0$) sledi iz prvega zakona termodinamike $\Delta W_n = A + Q$, da je delo pri adiabatsni spremembi enako spremembi notranje energije:

$$A_Q = \Delta W_n. \quad (72)$$

Ker za idealni plin vedno velja $\Delta W_n = c_v m \Delta T$, iz zgornje enačbe (72) sledi, da je delo pri adiabatsni spremembi

$$A_Q = \Delta W_n = c_v m \Delta T . \quad (73)$$

Ker je delo $dA = -pdV$, iz enačbe (73) za infinitesimalne adiabatne spremembe sledi:

$$-pdV = c_v m dT . \quad (74)$$

V zgornjo enačbo vstavimo $p = \frac{m}{M} \frac{RT}{V}$ in dobimo:

$$-\frac{m}{M} RT \frac{dV}{V} = c_v m dT . \quad (75)$$

Enačbo (75) preuredimo:

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{M} \frac{1}{c_v} \frac{dV}{V} . \quad (76)$$

in $\frac{R}{M}$ nadomestimo z $(c_p - c_v)$ (glejte še enačbo (47b)):

$$\frac{dT}{T} = -\left(\frac{c_p}{c_v} - 1\right) \frac{dV}{V} ,$$

oziroma

$$\frac{dT}{T} = -(\kappa - 1) \frac{dV}{V} , \quad (77)$$

kjer je $\kappa = \frac{c_p}{c_v}$. Enačbo (77) integriramo:

$$\int_T^{T_1} \frac{dT}{T} = -(\kappa - 1) \int_V^{V_1} \frac{dV}{V}$$

in dobimo:

$$\ln \frac{T_1}{T} = -(\kappa - 1) \ln \frac{V_1}{V} ,$$

od koder sledi:

$$\frac{T_1}{T} = \left(\frac{V}{V_1}\right)^{\kappa-1} ,$$

oziroma:

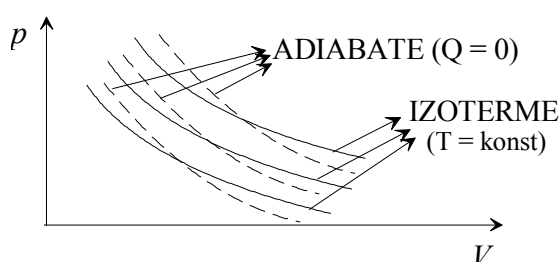
$$\boxed{T_1 V_1^{\kappa-1} = T V^{\kappa-1}} \quad (78)$$

Z uporabo plinske enačbe $pV = \frac{m}{M} RT$ lahko enačbo (78) predelamo v

$$\boxed{p_1 V_1^\kappa = p V^\kappa} \quad (79)$$

ali

$$\boxed{\frac{T_1^\kappa}{p_1^{\kappa-1}} = \frac{T^\kappa}{p^{\kappa-1}}} \quad (80)$$



Izotermna stisljivost idealnega plina:

$$pV = \text{konst.} \Rightarrow p dV + V dp = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \text{stisljivost } \chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dp} \right)_T = \frac{1}{p} \quad (81)$$

Adiabatna stisljivost idealnega plina:

$$pV^\kappa = \text{konst.} \Rightarrow p \kappa V^{\kappa-1} dV + V^\kappa dp = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \text{stisljivost } \chi_Q = -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dp} \right)_Q = \frac{1}{\kappa p} \quad (82)$$

Sklep: $\chi_Q < \chi_T$

Trdne snovi

Do sedaj je bila naša razprava omejena le na razredčeni (idealni) plin. Poskušajmo naše dosedanje rezultate aplicirati še na opis trdnih snovi. Mrežne točke (vozlišča) v kristalni mreži trdne snovi definirajo samo povprečno lego posameznih atomov, ki sestavljajo kristal trdne snovi.

Tako kot v plinu, tudi v kristalu atomi ne mirujejo, ampak se termično gibljejo okrog svoje ravnovesne lege. amplituda odmika je večja pri večjih absolutnih temperaturah T . Pri majhnih odmikih atoma od njegove ravnovesne lege, lahko potencialno energijo atoma v kristalni mreži aproksimiramo s parabolo (glejte še str. 67):

$$W_p = \frac{1}{2} K (\Delta r)^2, \quad (83)$$

kjer je $\Delta r = (x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{1}{2}}$ odmik atoma iz ravnovesne lege. Celotna energija atoma v kristalni mreži (W_1) se sestoji iz njegove translacijske kinetične energije $W_t = \frac{1}{2} m v^2$ in potencialne energije W_p :

$$W_1 = \frac{1}{2} m_1 v_x^2 + \frac{1}{2} m_1 v_y^2 + \frac{1}{2} m_1 v_z^2 + \frac{1}{2} K x^2 + \frac{1}{2} K y^2 + \frac{1}{2} K z^2, \quad (84)$$

kjer je m_1 masa enega atoma. Notranja energija celotnega kristala pa je enaka:

$$W_n = N \langle W_1 \rangle, \quad (85)$$

kjer je N število atomov v kristalni mreži, $\langle W_1 \rangle$ pa je povprečna energija enega atoma:

$$\langle W_1 \rangle = \left\langle \frac{1}{2} m_1 v_x^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} m_1 v_y^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} m_1 v_z^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} K x^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} K y^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} K z^2 \right\rangle. \quad (86)$$

Če predpostavimo, da je vsak izmed šestih členov na desni strani enačaja v enačbi (86) velik $\frac{1}{2} kT$ (glejte enačbo (29)) od tod sledi:

$$\langle W_1 \rangle = \frac{6}{2} kT, \quad (87)$$

oziroma

$$W_n = N \langle W_1 \rangle = N \frac{6}{2} kT = m \left(3 \frac{R}{M} \right) T, \quad (88)$$

kjer je masa kristala $m = N m_1$. Ob upoštevanju definicije specifične toplote pri konstantnem volumnu (glejte enačbo (36)) iz enačbe (88) sledi izraz za specifično toploto kristala pri konstantnem volumnu:

$$c_v = \frac{1}{m} \left(\frac{dW_n}{dT} \right)_v = 3 \frac{R}{M}. \quad (89)$$

Eksperimenti v resnici kažejo, da je pri dovolj visokih temperaturah specifična toplota c_v nekateri trdnih snovi približno $3 \frac{R}{M}$:

snov	izmerjena c_v pri $T=273\text{K}$	M	$3 \frac{R}{M}$
svinec	130 J/kg K	207 kg	120 J/kg K
srebro	230 J/kg K	108 kg	230 J/kg K
baker	380 J/kg K	64 kg	390 J/kg K
železo	450 J/kg K	55 kg	450 J/kg K
aluminij	880 J/kg K	27 kg	920 J/kg K

(J.Strnad, Fizika, 1.del)

19. Entropijski zakon

- REVERZIBILNA sprememba: možna je obrnjena sprememba preko enakih vmesnih stanj kot prvotna sprememba. Po obeh spremembah ne sme biti nobenih trajnih sprememb v bližnji in daljni okolici.
- IREVERZIBILNA sprememba: **ni** možna obrnjena sprememba (preko enakih vmesnih stanj).

- **Entropijski zakon** (2. zakon termodinamike)

- ni možna krožna sprememba, pri kateri bi sistem prejel toploto iz toplotnega rezervoarja in oddal enako veliko delo.
- ni možna krožna sprememba, pri kateri bi se prenesla toplota s hladnejšega telesa na toplejše telo brez vloženega dela

- matematična formulacija 2. zakona termodinamike: $\Delta S \geq \int \frac{dQ}{T}$

S = entropija, enota [J/kg]

ΔS = sprememba entropije

> ireverzibilna sprememba

= reverzibilna sprememba

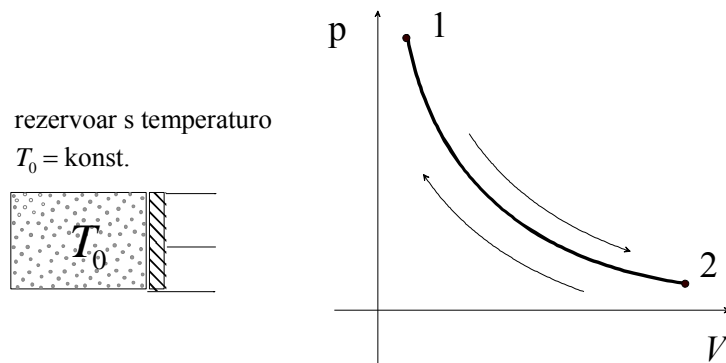
- **Primer:** izotermno reverzibilno razpenjanje idealnega plina

$$T = \text{konst.} \Rightarrow \Delta T = 0 \Rightarrow dW_n = dQ - pdV = c_v m \Delta T = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow dQ = pdV = \frac{m}{M} RT \frac{dV}{V} \Rightarrow \frac{dV}{V} \propto \frac{dQ}{T}$$

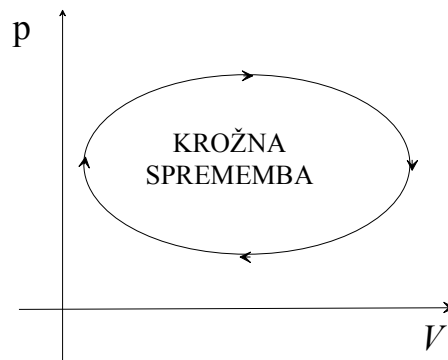
definiramo mero za »nered«: $\frac{dV}{V} \propto \frac{dQ}{T}$

definiramo infinitezimalno spremembo entropije: $dS = \frac{dQ}{T}$ [J/K]

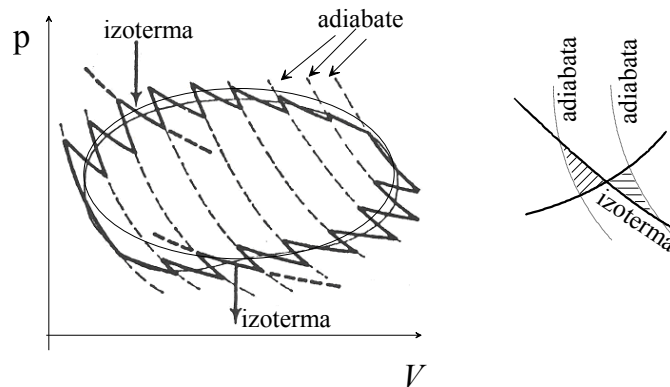


Poljubno univerzalno krožno spremembo (A) z idealnim plinom sestavimo iz adiabatnih in izotermnih sprememb kot je prikazano na sliki (B) (J.Strnad, Fizika, 1.del):

A:



B:

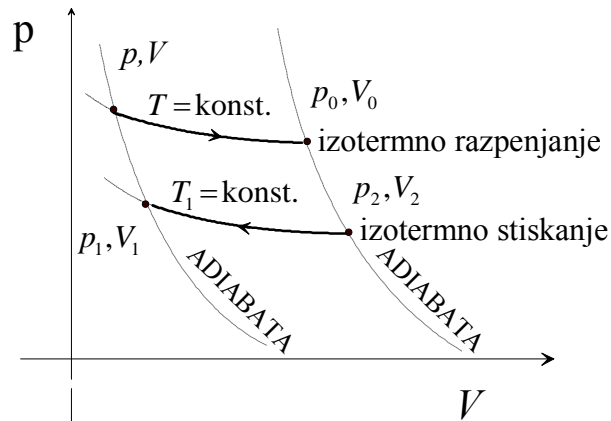


Entropija je enolična funkcija stanja, zato je pri krožni spremembi:

$$\oint dS = \oint \frac{dQ}{T} = 0$$

Zgornja enačba velja za poljubno reverzibilno krožno spremembo!

Dokaz:



- Če je $T = \text{konst.}$ in sprememba reverzibilna velja:

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int dQ = \frac{1}{T} \int_{V'}^{V''} p \, dV = \frac{1}{T} \frac{m}{M} RT \int_{V'}^{V''} \frac{dV}{V} = \frac{m}{M} R \ln \frac{V''}{V'}$$

kjer smo upoštevali:

- ker je $T = \text{konst.} \Rightarrow dW_n = dQ - p dV = 0 \Rightarrow dQ = p dV$,
- plinsko enačbo: $p = \frac{m}{M} RT \frac{1}{V}$,

- na adiabatah velja:

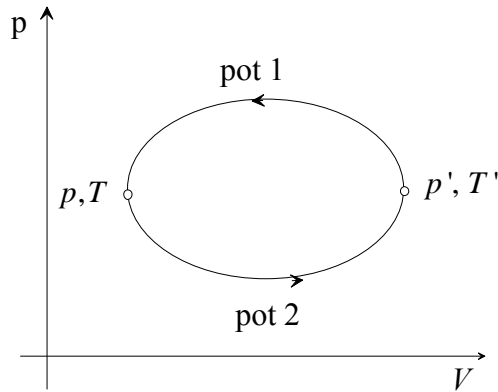
$$\left. \begin{aligned} T V^{\kappa-1} &= T_1 V_1^{\kappa-1} \\ T V_0^{\kappa-1} &= T_1 V_2^{\kappa-1} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{V_0}{V} = \frac{V_2}{V_1}$$

- Sprememba entropije med izotermnim razpenjanjem: $\Delta S = \frac{m}{M} R \ln \frac{V_0}{V}$,
Sprememba entropije med izotermnim stiskanjem:

$$\Delta S_1 = \frac{m}{M} R \ln \frac{V_1}{V_2} = \frac{m}{M} R \ln \frac{V}{V_0} = -\frac{m}{M} R \ln \frac{V_0}{V} = -\Delta S$$

torej: skupna sprememba entropije na obeh izotermah je $\Delta S + \Delta S_1 = 0$,
skupna sprememba entropije na obeh adiabatih je tudi nič.

Zaključek: celotna sprememba entropije pri krožni spremembi je torej vedno enaka nič.



Posledica: Sprememba entropije ni odvisna od poti, pač pa samo od začetnega in končnega stanja;

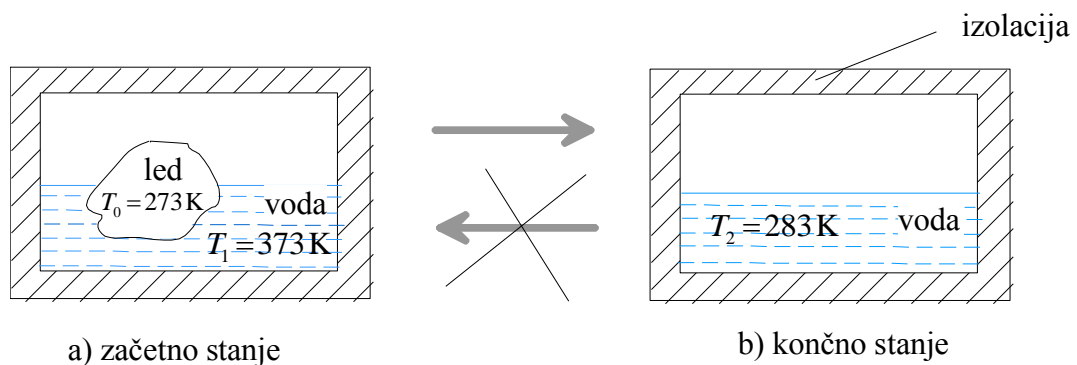
$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{p', T'}^{p, T} \frac{dQ}{T} + \int_{p, T}^{p', T'} \frac{dQ}{T} = 0 \Rightarrow S - S' = \int_{p', T'}^{p, T} \frac{dQ}{T} = \int_{p, T}^{p', T'} \frac{dQ}{T}$$

pot 2
pot 1
pot 2
pot 1

SKLEP: če želimo izračunati spremembo entropije pri termodinamski spremembi (tudi ireverzibilni), lahko poiščemo poljubno reverzibilno (nadomestno) pot iz istega začetnega v isto končno stanje in po tej poti izračunati integral $\int \frac{dQ}{T}$.

Primeri računanja spremembe entropije ΔS pri ireverzibilnih spremembah

Primer: ireverzibilno taljenje ledu



1. zakon termodinamike (energijski zakon) dovoljuje obrnjeno spremembo!

Ker je sistem izoliran je $\int \frac{dQ}{T} = 0$.

Nadomestne reverzibilne spremembe I., II. in III.:

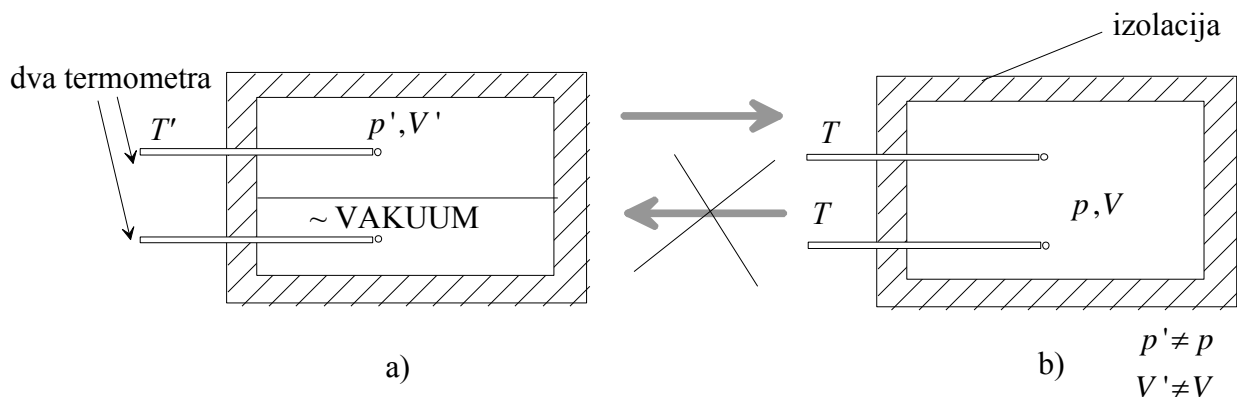
$$\left. \begin{aligned}
 \text{I. reverzibilno taljenje ledu: } \Delta S_0 &= \frac{m_\ell q_{tal}}{T_0} \\
 \text{II. reverzibilno segrevanje vode: } \Delta S_1 &= \int_{T_0}^{T_2} \frac{m_\ell c_p dT}{T} = m_e c_p \ln \frac{T_2}{T_0} \\
 \text{III. reverzibilno ohlajanje vode: } \Delta S_2 &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{m_v c_p dT}{T} = m_v c_p \ln \frac{T_2}{T_1}
 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \Delta S = \Delta S_0 + \Delta S_1 + \Delta S_2 > 0$$

torej:

$$\Delta S > \int \frac{dQ}{T} = 0 \Rightarrow \text{sprememba je ireverzibilna}$$

Primer: Hirnov poskus z idealnim (razredčenim) plinom

Začetno stanje (a) in končno stanje (b) pri Hirnovem poskusu z razredčenim plinom.



Rezultat meritve: končna temperatura T' je enaka začetni temperaturi T : $T' = T$

TEORETIČNI OPIS POSKUSA:

Notranja energija idealnega plina je enolična funkcija **temperature**: $\Delta W_n = c_v m \Delta T$

$$\left. \begin{aligned}
 \text{Plin se razširi v vakuum: } & A=0 \\
 \text{Sprememba je adiabatna: } & Q=0
 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \Delta W_n = A + Q = 0$$

Torej: $\Delta W_n = 0 = c_v m \Delta T \Rightarrow \Delta T = 0 \Rightarrow T' = T$.

Računanje sprememb entropije pri Hirnovem poskusu za nadomestno reverzibilno spremembo, to je izotermno (reverzibilno) razpenjanje idealnega plina.

$$dW_n = dQ - p dV \quad \leftarrow \quad dS = \frac{dQ}{T} \text{ oz. } dQ = T dS$$

$$dW_n = T dS - p dV$$

$$\underbrace{c_v m dT}_{=0} = T dS - p dV$$

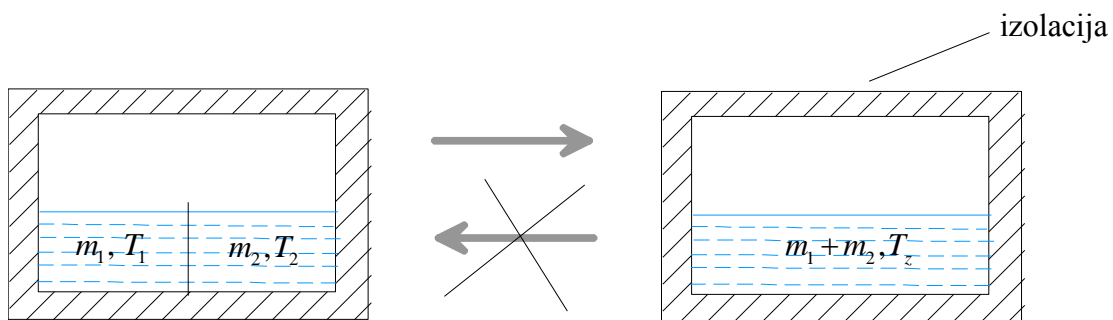
$$0 = T dS - p dV$$

$$dS = \frac{p}{T} dV \quad \leftarrow \quad \text{plinska enačba: } \frac{p}{T} = \frac{m}{M} R \frac{1}{V}$$

$$\Delta S = \int_{V'}^V \frac{m}{M} R \frac{dV}{V}$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta S = \frac{m}{M} R \cdot \ln \frac{V}{V'} > 0 \\ \text{sistem je izoliran: } \int \frac{dQ}{T} = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta S > \int \frac{dQ}{T} = 0 \Rightarrow \text{sprememba je ireverzibilna}$$

Primer: ireverzibilno mešanje dveh vzorcev vode z različnimi temperaturama



$$T_1 = 273 \text{ K}, \quad T_2 = 373 \text{ K}, \quad m_1 = 1 \text{ kg}, \quad m_2 = 1 \text{ kg},$$

Računanje zmesne temperature T_z :

$$Q = m_1 c_p (T_z - T_1) + m_2 c_p (T_z - T_2) = 0$$

$$T_z = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{(m_1 + m_2)} = 323 \text{ K}$$

Računanje spremembe entropije za nadomestno reverzibilno spremembo:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta S = m_1 c_p \ln \frac{T_z}{T_1} + m_2 c_p \ln \frac{T_z}{T_2} > 0 \\ \text{sistem je izoliran: } \int \frac{dQ}{T} = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta S > \int \frac{dQ}{dt} = 0 \Rightarrow \text{sprememba je ireverzibilna}$$

Dodatek: Izračun entropije in enačbe stanja idealnega plina v okviru mrežnega modela

V okviru mrežnega modela razdelimo volumen posode s plinom (V) na mrežna mesta, kjer lahko posamezna molekula plina (označena s križcem na sliki D2) zaseda le eno mrežno mesto. Predpostavimo, da je v obravnavanem volumnu plina M_0 mrežnih mest po katerih je razporejenih N molekul plina, ki med seboj ne interagirajo. Volumen posamezne molekule plina v_0 povežemo s celotnim volumnom posode v kateri je plin zaprt (V) z relacijo:

$$V = M_0 v_0 \quad (1)$$



Slika D1: Na nagrobniku Ludwika Boltzmanna (1844 – 1906) je vklesana enačba $S = k \log W$. Boltzmann je bil poročen s Henrieto pl. Aigentler, katere mati je bila Slovenka Henrika Fišer, poročena pl. Aigentler, sorodnica slovenskega slikarja Jožefa Tominca. Sestra Boltzmannove žene je bila poročena s slovenskim fizikom in matematikom Antonom Šantlom (1845 – 1920), začetnikom znane slovenske umetniške družine. Boltzmannova žena Henrieta je bila prva študentka fizike in matematike slovenskega rodu.

Konfiguracijsko entropijo idealnega plina v okviru mrežnega modela izračunamo s pomočjo enačbe:

$$S = k \ln W \quad , \quad (2)$$

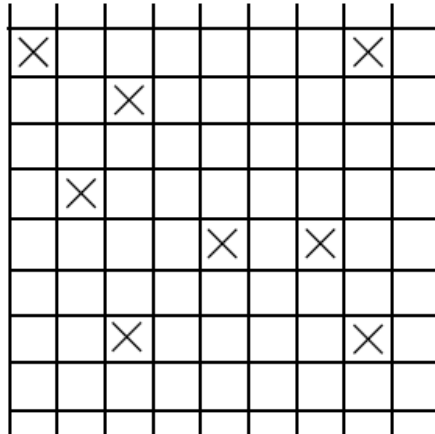
kjer je k Boltzmannova konstanta, W pa število vseh možnih razporeditev N molekul plina na M_0 mrežnih mest:

$$W = \frac{M_0 (M_0 - 1) (M_0 - 2) \cdots (M_0 - (N - 1))}{N!} \quad , \quad (3)$$

kjer je $N < M_0$. S faktorjem $N!$ v imenovalcu upoštevamo, da so molekule **nerazločljive**, zaradi česar se število možnih razporeditev N molekul na M_0 mest bistveno zmanjša. Enačbo (3) zapišemo v skrajšani obliki kot:

$$W = \frac{M!}{N!(M_0 - N)!} \quad (4)$$

Enačba (2), povezuje makroskopsko količino, t.j. entropijo (S) z mikroskopsko količino W , ki opisuje mikroskopsko stopnjo svobode sistema (ne da bi se ob tem spremenile makroskopske lastnosti sistema). Enačba (2) **predstavlja zgodovinski temelj statistične termodinamike** in je vklesana na nagrobniku Ludwiga Boltzmannu.



Slika D2: Shematski prikaz prostorske porazdelitve molekul plina v okviru mrežnega modela.

Ob uporabi Stirling-ove aproksimacije za velike N : $\ln N! \approx N \ln N - N$ lahko izrazimo $\ln W$ kot:

$$\ln W = M_0 \ln M_0 - M_0 - N \ln N + N - (M_0 - N) \ln (M_0 - N) + (M_0 - N) \quad (5)$$

Preporazdelitev členov v enačbi (5) nam da:

$$\begin{aligned} \ln W &= M_0 \ln M_0 - N \ln N - (M_0 - N) \ln \left(M_0 \left(1 - \frac{N}{M_0} \right) \right) = \\ &= M_0 \ln M_0 - N \ln N - (M_0 - N) \ln M_0 - (M_0 - N) \ln \left(1 - \frac{N}{M_0} \right) = \\ &= -N \ln N + N \ln M_0 - (M_0 - N) \ln \left(1 - \frac{N}{M_0} \right). \end{aligned} \quad (6)$$

Enačbo (6) lahko zapišemo v obliki:

$$\ln W = -N \ln \left(\frac{N}{M_0} \right) - (M_0 - N) \ln \left(1 - \frac{N}{M_0} \right). \quad (7)$$

Ko vstavimo enačbo (7) v enačbo (2) dobimo izraz za entropijo plina v volumnu V :

$$S = -k \left(N \ln \frac{N}{M_0} + (M_0 - N) \ln \left(1 - \frac{N}{M_0} \right) \right). \quad (8)$$

Idealni plin je **razredčen** plin. zato predpostavimo, da je povsod v posodi $\frac{N}{M_0} \ll 1$. Izraz

$\ln \left(1 - \frac{N}{M_0} \right)$ v enačbi (8) lahko zato za $\frac{N}{M_0} \ll 1$ približno zapišemo kot:

$$\ln \left(1 - \frac{N}{M_0} \right) \cong -\frac{N}{M_0}. \quad (9)$$

Drugi člen v enačbi (8) je tako za $\frac{N}{M_0} \ll 1$ približno enak:

$$(M_0 - N) \ln \left(1 - \frac{N}{M_0} \right) \cong (M_0 - N) \left(-\frac{N}{M_0} \right) = -N + \frac{N^2}{M_0} = -N \left(1 - \frac{N}{M_0} \right) \cong -N, \quad (10)$$

celoten izraz (8) pa torej za $\frac{N}{M_0} \ll 1$ preide v:

$$\boxed{S = -k \left(N \ln \frac{N}{M_0} - N \right)}. \quad (11)$$

Spremembe entropije plina pri izotermni spremembi volumna plina je torej:

$$\begin{aligned} \Delta S = S_2 - S_1 &= \left[-k \left(N \ln \frac{N}{M_2} - N \right) \right] - \left[-k \left(N \ln \frac{N}{M_1} - N \right) \right] = \\ &= kN \left[\ln \frac{N}{M_1} - \ln \frac{N}{M_2} \right] = kN \ln \frac{M_2}{M_1} = kN \ln \frac{V_2}{V_1}, \end{aligned} \quad (12)$$

kjer je $V_1 = M_1 v_0$ začetni volumen plina in $V_2 = M_2 v_0$ končni volumen plina (glejte še enačbo (1)). Enačbo (12) še malce predelamo in dobimo:

$$\Delta S = \frac{k N_A N m_1}{N_A m_1} \ln \frac{V_2}{V_1} = R \frac{m}{M} \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (13)$$

kjer je $R = k N_A$ splošna plinska konstanta, $m = N m_1$ masa plina, $M = N_A m_1$ masa kilomola in m_1 masa ene molekule plina. Enačbo

$$\boxed{\Delta S = R \frac{m}{M} \ln \frac{V_2}{V_1}} \quad (13)$$

smo izpeljali že prej na drug način s pomočjo relacije (glejte str 179):

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T}, \quad (14)$$

ki velja za reverzibilne (nadomestne) spremembe.

Izraz (11) lahko uporabimo tudi za izpeljavo enačbe stanja idealnega plina. Za zaprt sistem ($N = \text{konst.}$) lahko iz prvega zakona termodinamike:

$$dW_n = T dS - p dV,$$

kjer smo upoštevali, da za reverzibilno spremembo velja $dQ = T dS$, izrazimo spremembo entropije dS v obliki:

$$dS = \left(\frac{1}{T}\right) dW_n + \left(\frac{p}{T}\right) dV. \quad (15)$$

Za isti primer lahko majhno spremembo entropije izrazimo tudi v obliki:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial W_n}\right)_{V,N} dW_n + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{W,N} dV. \quad (16)$$

Iz primerjave enačb (15) in (16) sledi:

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{W_n,N}. \quad (17)$$

Ob upoštevanju enačbe (1) lahko enačbo (17) zapišemo v obliki:

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial(v_0 M_0)}\right)_{W_n,N} = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial S}{\partial M_0}\right)_{W_n,N}. \quad (18)$$

V enačbo (18) vstavimo izraz za entropijo (11), odvajamo in dobimo plinsko enačbo:

$$\frac{p}{T} = \frac{1}{v_0} k \frac{N}{M_0} = \frac{k N}{V}, \quad (19)$$

oziroma:

$$\boxed{p = \frac{N}{V} k T}, \quad (20)$$

Enačbo stanja idealnega plina (plinsko enačbo) smo enkrat že izpeljali v okviru kinetične teorije plinov.

20. Termodinamske funkcije in termodinamsko ravnovesje sistema

V prejšnjem poglavju smo definirali enolično funkcijo stanja, ki smo jo imenovali entropija S , za katero velja drugi zakon termodinamike:

$$dS \geq \frac{dQ}{T} . \quad (1)$$

Enačaj v enačbi (1) velja za reverzibilne procese, neenačaj pa za ireverzibilne procese.

Pri iskanju pogojev za **termodinamsko ravnovesno stanje sistema** je koristno, če poznamo tako funkcijo, ki opisuje sistem pri določenih pogojih in doseže v ravnovesnem stanju ekstremno vrednost. Funkcijam, ki dosežejo v ravnovesnem stanju ekstremno vrednost, pravimo termodinamski potenciali.

Entropija S je termodinamski potencial za izoliran sistem. To pomeni, da v ravnovesnem stanju izoliranega sistema entropija doseže ekstremno vrednost. Če je sistem toplotno izoliran ($dQ=0$), namreč sledi iz drugega zakona termodinamike.

$$dS \geq 0 . \quad (2)$$

Entropija toplotno izoliranega sistema se večja toliko časa, dokler sistem ne doseže ravnovesnega stanja. Takrat entropija zavzame ekstremno, maksimalno vrednost.

Pri opisovanju sistema, ki ni toplotno izoliran, ima pa konstantno temperaturo in konstanten volumen ter ne izmenjuje dela z okolico, vpeljemo za termodinamski potencial prosto energijo F :

$$F = W_n - TS . \quad (3)$$

Zapišemo kako se prosta energija spreminja pri infinitezimalni spremembi:

$$dF = dW_n - TdS - SdT . \quad (4)$$

$$\text{Ob upoštevanju } dW_n = dA + dQ \quad (5)$$

in enačbe (1) iz enačbe (4) sledi:

$$dF \leq dA - SdT . \quad (6)$$

Enačaj velja za reverzibilne spremembe.

Omejimo se na spremembe, pri katerih je delo, ki ga sistem izmenjuje z okolico, povezano le s spremembo prostornine sistema. Ker smo predpostavili, da je volumen konstanten velja:

$$dA = -p dV = 0, \quad (7)$$

kjer je p tlak, V pa prostornina. V tem primeru sledi iz enačb (5) in (1)

$$dW_n \leq T dS, \quad (8)$$

iz enačbe (6) pa

$$dF \leq -SdT. \quad (9)$$

V primeru, da je poleg volumna konstantna tudi temperatura ($dT=0$), iz izraza (9) sledi:

$$dF \leq 0. \quad (10)$$

Pri pogojih, da poteka sprememba pri konstantni temperaturi in konstantni prostornini iz izraza (10) tako sledi, da se prosta energija sistema manjša, dokler sistem ne doseže ravnovesnega stanja. Takrat zavzame prosta energija ekstremno, minimalno vrednost. Vidimo, da je prosta energija primeren termodinamski potencial za sistem pri konstantni temperaturi in konstantni prostornini.

Pri opisovanju sistema, ki ni toplotno izoliran, ima pa konstantno temperaturo in tlak, vpeljemo nov termodinamski potencial. Že prej smo definirali funkcijo stanja, ki ji pravimo entalpija,

$$H = W_n + pV. \quad (11)$$

Nov termodinamski potencial, prosto entalpijo G , pa definiramo kot:

$$G = H - TS = W_n + pV - TS. \quad (12)$$

Zanima nas, kako se prosta entalpija spreminja pri infinitezimalni spremembi. Omejimo se na sisteme, ki z okolico izmenjujejo delo le zaradi spremembe prostornine. Iz enačbe (12) sledi:

$$dG = dW_n + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (13)$$

Vstavimo izraz (8) v enačbo (13) in dobimo:

$$dG \leq Vdp - SdT. \quad (14)$$

Enačaj velja za reverzibilne spremembe. V primeru, da poteka sprememba pri konstantni temperaturi ($dT=0$) in konstantnem tlaku ($dp=0$), neenačba (14) preide v:

$$dG \leq 0. \quad (15)$$

V primeru, da poteka sprememba pri konstantni temperaturi in konstantnem tlaku, se prosta entalpija sistema manjša, dokler sistem ne doseže ravnovesnega stanja. Takrat zavzame prosta entalpija ekstremno, minimalno vrednost. Vidimo, da je prosta entalpija primeren termodinamski potencial za sistem pri konstantni temperaturi in konstantnem tlaku.

Na kratko ponovimo izraze za važnejše termodinamske funkcije in njihove diferencialne. Pri tem se spomnimo, da smo se omejili na sisteme, katerih dovedeno delo je lahko le $-\int pdV$, privzamemo pa tudi, da so spremembe reverzibilne:

TERMODINAMSKA FUNKCIJA	DIFERENCIAL
notranja energija $\Delta W_n = A + Q$	$dW_n = -pdV + TdS$
entalpija $H = W_n + pV$	$dH = TdS + Vdp$
prosta energija $F = W_n - TS$	$dF = -pdV - SdT$
prosta entalpija $G = H - TS$	$dG = Vdp - SdT$

21. Prenos toplote

Če imajo različna mesta v snovi različno temperaturo, ali pa če staknemo dve snovi (dve telesi) z različno temperaturo, se toplota (Q) prenaša z mesta z višjo temperaturo na mesto z nižjo temperaturo. Toplota se lahko v splošnem prenaša s prevajanjem (kondukcijo), konvekcijo (pretakanjem snovi) in s sevanjem elektromagnetnega valovanja.

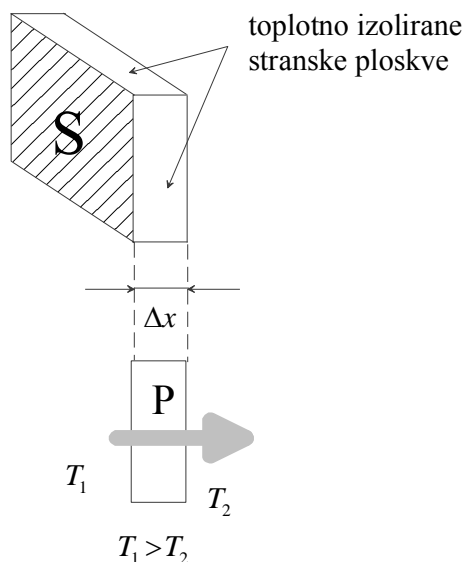
Prenos toplote s pretakanjem snovi (s konvekcijo) je pomemben v tekočinah. Kadar je konvekcija gnana z ventilatorji ali črpalkami, pravimo taki konvekciji, da je **prisilna**. Pri **naravni** konvekciji pa se tekočina pretaka samo zaradi vzgona. Toplejši (segreti) deli tekočine so namreč redkejši (t.j. imajo manjšo gostoto) in se zato zaradi sile vzgona dvigajo, njihova mesta pa zasede bolj gosta in hladnejša tekočina.

Prevajanje toplote skozi snov (kondukcija) je v bistvu prerazporejanje (difuzija) notranje energije s trki molekul s toplejših območij s sosednjimi molekulami v hladnejših območjih. Prenos toplote poteka v smeri pravokotno na izotermne ploskve. Hitrost prenosa, oziroma toplote tok (P) je enak:

$$P = \frac{dQ}{dt} \quad , \quad (1)$$

kjer je dQ toplota, ki se pretoči v časovnem intervalu dt . Toplotni tok med dvema mestoma je sorazmeren razliki temperatur med tema dvema mestoma. Če nimamo izvorov toplote, se toplotni tok postopoma zmanjšuje in povsem preneha, ko je temperatura na vseh mestih v snovi popolnoma enaka.

V nadaljevanju zaradi enostavnosti obravnavamo prenos toplote v eni smeri, kjer so izotermne ploskve ravne in vzporedne. Mislimo si, da ima del ravnega zidu z debelino Δx in površino S , ki je ob straneh toplotno izoliran (slika 1).



Slika 1: Prevajanje toplote skozi raven zid.

Meritve kažejo, da je v stacionarnem stanju toplotni tlak P skozi steno sorazmeren razliki temperatur ($T_1 - T_2$):

$$P = -\lambda S \frac{(T_2 - T_1)}{\Delta x}, \quad (2)$$

kjer je λ toplotna prevodnost snovi. Enačbo (2) lahko zapišemo v »obliki« Ohmovega zakona:

$$P = \frac{\Delta T}{R}, \quad (3)$$

kjer je $\Delta T = (T_1 - T_2)$ razlika temperatur in

$$R = \frac{\Delta x}{\lambda S}, \quad (4)$$

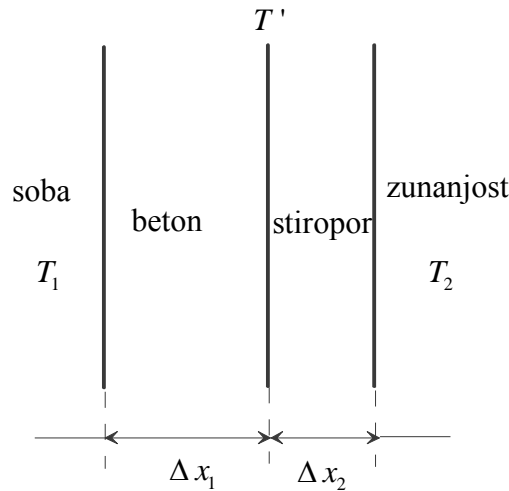
toplotni upor, ki se meri v enotah K/W.

Tabela 1: Toplotna prevodnost λ nekaterih snovi pri sobni temperaturi

snov	λ [W/m K]
baker	380
železo	50
svinec	35
beton	2.5
opeka	0.6
voda	0.6
stiropor	0.045
zrak	0.024

Dobri toplotni prevodniki so kovine, slabi toplotni prevodniki (toplotni izolatorji) pa na primer zrak in stiropor (Tabela 1).

Če hočemo povečati toplotni upor betonske stene ($\lambda_1 = 2.5 \text{ W/mK}$) z debelino Δx_1 , steno na zunanji strani prekrijemo s plastjo stiropora ($\lambda_2 = 0.045 \text{ W/mK}$) debeline Δx_2 (slika 2). Naj bo T_1 temperatura v sobi, T_2 pa temperatura zunanosti. V stacionarnem stanju mora biti



Slika 2: Plasti betona in stiropora.

toplotni tok skozi betonsko steno (P_1) enak toplotnemu toku skozi plast stiropora (P_2), saj toplota nikjer ne zastaja ali odteka:

$$P_1 = P_2, \quad (5)$$

torej:

$$S \lambda_1 \frac{T_1 - T'}{\Delta x_1} = S \lambda_2 \frac{T' - T_2}{\Delta x_2}. \quad (6)$$

Iz enačbe (6) sledi:

$$T' = \frac{\frac{\lambda_1 T_1}{\Delta x_1} + \frac{\lambda_2 T_2}{\Delta x_2}}{\left(\frac{\lambda_1}{\Delta x_1} + \frac{\lambda_2}{\Delta x_2} \right)}, \quad (7)$$

kjer T' temperatura na stiku betona in stiropora (glejte še sliko 2). S pomočjo enačbe (7) dobimo:

$$P = P_1 = S \lambda_1 \frac{(T' - T_1)}{\Delta x_1} = \frac{T_1 - T_2}{R_1 + R_2}, \quad (8)$$

kjer je

$$R_1 = \frac{\Delta x_1}{S \lambda_1}, \quad (9)$$

toplotni upor betonske stene in

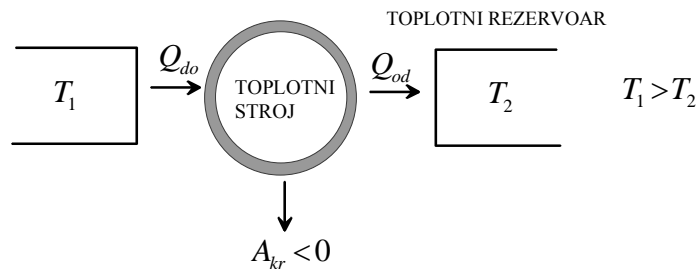
$$R_2 = \frac{\Delta x_2}{S \lambda_2}, \quad (10)$$

toplotni upor plasti stiropora. Vidimo, da se toplotni upori zaporedno naloženih toplotnih upornikov seštevajo.

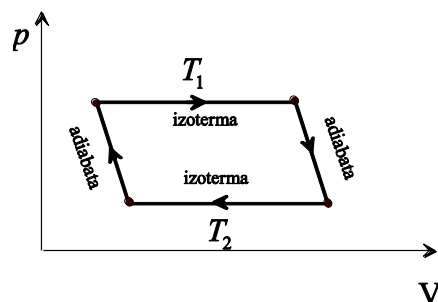
22. Toplotni in hladilni stroji

1. Idealni toplotni stroj

- krožna sprememba je reverzibilna
- stroj ponavlja Carnotovo krožno spremembo



$A_{kr} \equiv$ delo pri krožni spremembi



Stroj prejema in oddaja delo in pri tem ponavlja krožno spremembo:

$$\Delta W_n = A_{kr} + Q_{do} - |Q_{od}| = 0 \quad (1)$$

$$\Delta S = \frac{Q_{do}}{T_1} - \frac{|Q_{od}|}{T_2} = 0 \quad (2)$$

$$(1) \Rightarrow |A_{kr}| = -A_{kr} = Q_{do} - |Q_{od}|$$

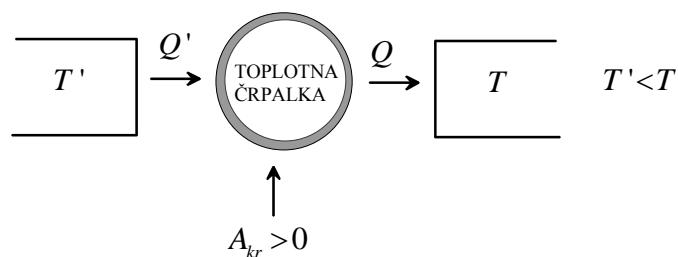
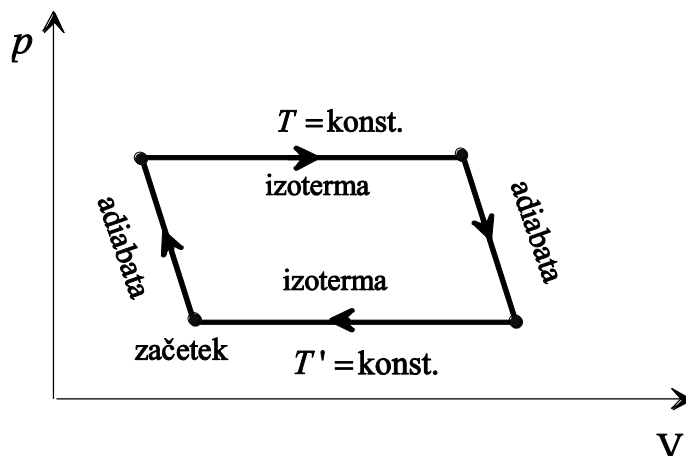
$$(2) \Rightarrow \frac{|Q_{od}|}{Q_{do}} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$\text{izkoristek} \equiv \eta = \frac{|A_{kr}|}{Q_{do}} = \frac{Q_{do} - |Q_{od}|}{Q_{do}} = 1 - \frac{|Q_{od}|}{Q_{do}} = 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

$$\text{oziroma: } \boxed{|A_{kr}| = Q_{do} \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right)}.$$

Če $T_2 = T_1 \Rightarrow |A_{kr}| = 0 \Rightarrow$ **izotermnega toplotnega stroja ni**

2. Idealni hladilni stroj



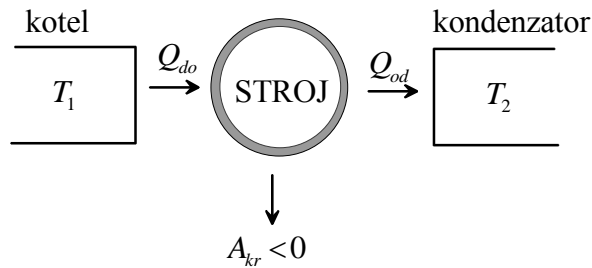
$$\Delta W_n = A_{kr} + Q' - |Q| = 0 \Rightarrow A_{kr} = |Q| - Q'$$

$$\Delta S = \frac{Q'}{T'} - \frac{|Q|}{T} = 0 \Rightarrow \frac{|Q|}{Q'} = \frac{T}{T'}$$

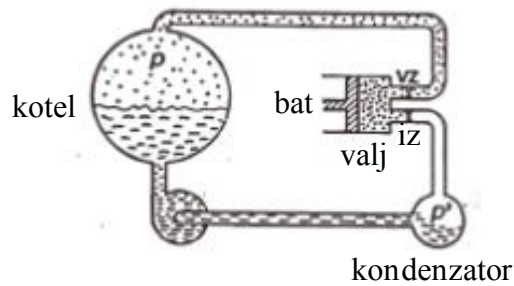
$$\frac{A_{kr}}{Q'} = \frac{|Q| - Q'}{Q'} = \frac{|Q|}{Q'} - 1 = \left(\frac{T}{T'} - 1 \right)$$

$$Q' = \frac{A_{kr}}{\left(\frac{T}{T'} - 1\right)}$$

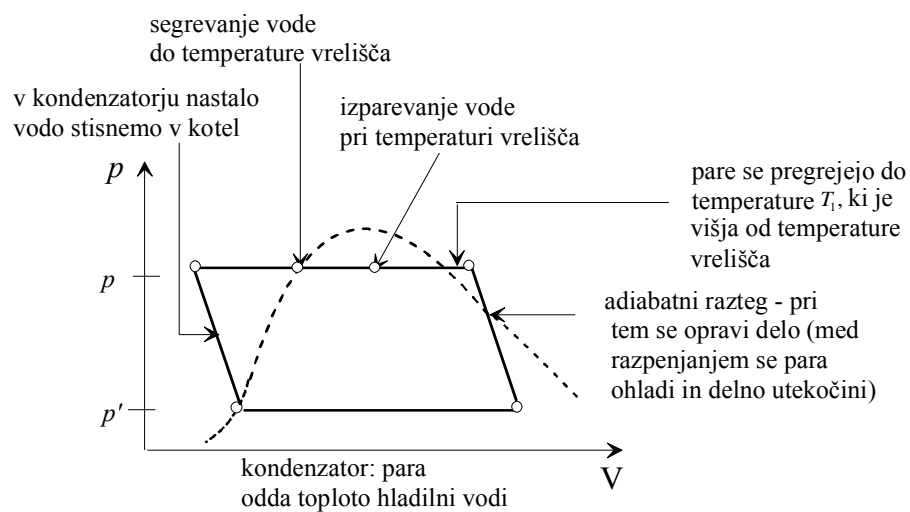
Primer: parni stroj



- Idealni parni stroj:
- Realni parni stroj:



slika: J. Strnad, Fizika I. del



23. Toplotno raztezanje trdnih snovi

Tudi trdne snovi se tako kot plini in kapljevine raztezajo ali krčijo zaradi spremembe temperature. Na primer železniške tračnice se poleti raztegnejo zaradi povišane temperature, pozimi pa skrčijo zaradi nizkih temperatur. Če med tračnicami ne bi bilo razmikov, bi se tračnice zvile, ko bi se temperatura dvignila nad temperaturo ob montaži tračnic. Žice električnega daljnovoda pa je treba napenjati pozimi, da se žice poleti raztegnejo in zato povesijo. Če bi žice daljnovoda montirali poleti, bi se le te pozimi preveč skrčile in potrgale. Tudi konstrukcije mostov in viaduktov so prekinjene ter niso togo vpete na opornike, da se prepreči deformacije konstrukcije ob spremembi temperature.

Zaradi električnega toka po napeti žici se le ta segreje in posledično raztegne. Pri žicah, palicah in drugih podolgovatih telesih opišemo spremembo dolžine zaradi spremembe temperature v okviru linearnega približka z izrazom:

$$\Delta L = \alpha L \Delta T, \quad (1)$$

kjer je α temperaturni koeficient (Tabela 1) linearnega raztezka v smeri daljše stranice (L označuje dolžine palice ali žice), ΔT pa je sprememba temperature.

Tabela 1: Temperaturni koeficient linearnega raztezka

snov	$\alpha [10^{-5} \text{ K}^{-1}]$
aluminij	2.4
jeklo	1.2
kremen	0.04

Pri bolj simetričnih telesih (t.j. pri telesih, ki nimajo poudarjene ene dimenzije) pa nas večkrat zanima tudi od temperature odvisna sprememba volumna telesa. Ob upoštevanju veljavnosti enačbe (1) kot primer izračunajmo spremembo volumna kocke s stranico dolžine L :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{(L + \Delta L)^3 - L^3}{L^3} = \frac{L^3 + 3L^2 \Delta L + 3L(\Delta L)^2 + (\Delta L)^3 - L^3}{L^3} = 3 \frac{\Delta L}{L} + \frac{3(\Delta L)^2}{L^2} + \frac{(\Delta L)^3}{L^3}, \quad (2)$$

kjer ΔL podaljšanje stranice kocke zaradi spremembe temperature. Ob upoštevanju, da je $(\Delta L/L) \ll 1$ (glejte enačbo (1) in Tabela 1), lahko zadnja dva člena v enačbi (2) zanemarimo, torej:

$$\frac{\Delta V}{V} \cong 3 \frac{\Delta L}{L}. \quad (3)$$

kombinacija enačbe (1) in enačbe (3) pa nam da izraz:

$$\frac{\Delta V}{V} = 3\alpha \Delta T = \beta \Delta T, \quad (4)$$

kjer $\beta = 3\alpha$ imenujemo temperaturni koeficient volumskega raztezka.

Če spreminjamo temperaturo telesu, katerega volumen se ne more spremeniti zaradi zunanjih omejitev, se v telesu poveča tlak (oziroma napetosti):

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp = 0 \quad , \quad (5)$$

od koder sledi:

$$dp = \frac{\beta}{\chi_T} dT \quad , \quad (6)$$

kjer smo upoštevali $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = V\beta$ (glejte enačbo (4)) ter $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -V\chi_T$, kjer je χ_T izotermna stisljivost. Iz enačbe (6) sledi:

$$\boxed{\Delta p = \frac{\beta}{\chi_T} \Delta T} \quad (7)$$

Literatura

1. Serway R.A.: Physics for Scientists & Engineers with Modern Physics, Saunders Golden Sunburst Series, Saunders College Publishing, Philadelphia.
2. Matveev A. N.: Mechanics and theory of relativity, Mir Publishers, Moscow.
3. Kladnik R.: Visokošolska fizika, Mehanski in toplotni pojavi, DZS, Ljubljana.
4. Strnad J.: Fizika, Mehanika/Toplota, DMFA, Ljubljana.
5. Kladnik R.: Osnove fizike. 1. del, DZS.
6. Stanovnik A.: Fizika I – zapiski predavanj, Založba FE in FRI.
7. Peternelj J., Kranjc T.: Osnove fizike: mehanika, termodinamika in molekularna fizika, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, Univerza v Ljubljani, Ljubljana, 2014.
8. Grabec I.: Predavanja iz fizike, Fakulteta za strojništvo, Univerza v Ljubljani, 2003.