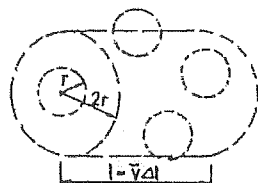


će brzinom \bar{v} . Rada jednostavnosti pretpostavimo da svi molekuli imaju iste poluprečnike r i da osim molekula koji posmatramo svi ostali miruju (sl. 64.11)



Sl. 64.11

U tom slučaju će se posmatrati molekul za vreme Δt sudariti sa svim molekulima koji se nalaze u zapremini

$$V = 4r^2\pi l \quad (64.67)$$

gde je

$$l = \bar{v}\Delta t \quad (64.68)$$

U ovoj zapremini ukupno ima

$$n = n_0 \cdot 4r^2\pi\bar{v}\Delta t \quad (64.69)$$

molekula, što znači da je traženi broj sudara u jedinici vremena

$$\nu = \frac{n}{\Delta t} = 4n_0r^2\pi\bar{v} \quad (64.70)$$

Ako se uzme u obzir kretanje i ostalih molekula, dobijeni rezultat treba pomnožiti sa $\sqrt{2}$.

Izračunaćemo broj sudara koji molekul vodonika doživljava na temperaturi $T = 300$ K. Brojne vrednosti veličina koje se pojavljuju u (64.70) su

$$n_0 = 3 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}; r = 10^{-10} \text{ m}; \bar{v} = 10^3 \text{ m/s} \quad (64.71)$$

pa se dobija rezultat koji pokazuje da molekuli u sekundi doživljavaju $1,4 \cdot 10^9$ sudara.

Srednju dužinu slobodnog puta \bar{l} ćemo izračunati iz formule

$$\bar{l} = \frac{\bar{v}}{\nu} = (4\sqrt{2} \cdot r^2\pi n_0)^{-1} \quad (64.72)$$

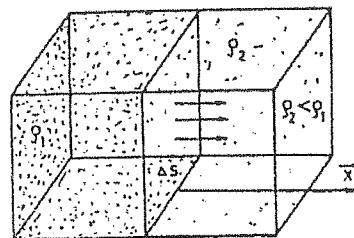
Za ranije razmatran primer za molekul vodonika dobijamo rezultat $\bar{l} = 10^{-6} \text{ m}$.

Možemo uočiti da molekuli pri haotičnom kretanju veoma često doživljavaju međusobne sudare i to je razlog što

je brzina termičke ekspanzije gasova daleko manja od srednje brzine samih molekula.

1. Difuzija

Difuzijom se naziva prenošenje gasa usled termičkog kretanja molekula. Ovaj proces se vrši dok se koncentracija gasa ne izjednači u cejoj zapremini u kojoj se gas nalazi. Da bi kvantitativno opisali ovu pojavu posmatraćemo difuziju gasa kroz malu površinu ΔS (sl. 64.12).



Sl. 64.12

Brzina difuzije definiše kao masa gasa ΔM koja za jedinicu vremena prodje kroz površinu ΔS . Ova veličina je data formulom

$$\frac{\Delta M}{\Delta t} = -D \frac{\Delta \rho}{\Delta x} \Delta S \quad (64.73)$$

gde je $\Delta \rho / \Delta x$ gradijent zapreminske mase i D koeficijent difuzije. Koeficijent difuzije zavisi od vrste gasa i od fizičkih uslova pod kojim gas vrši difuziju. Za idealan gas se koeficijent difuzije može napisati u obliku

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{l} \quad (64.74)$$

III OSNOVI TERMODINAMIKE

65.1. Osnovni pojmovi termodinamike

Sada ćemo prići izučavanju toplotnih pojava sa stanovišta karakterističnog za termodinamiku. Potpuno ćemo zanemariti unutrašnju strukturu materije koju ispituujemo i pokušaćemo da definišemo neke opšte zakonitosti vezane za energiju te materije i za pretvaranje te energije u razne oblike. Ovakav termodinamički pristup izučavanju toplotnih osobina materije neće nam dati nove podatke o strukturi materije, niti će se

bazirati na našim saznanjima o toj strukturi, već će rešavati pitanja vezana za transformaciju energije u razne vidove i u mehanički rad. Ova oblast fizike bazira na uopštenim rezultatima brojnih eksperimenata koji su formulisani u vidu osnovnih principa termodinamike. Pre nego što se upoznamo sa samim principima, upoznaćemo se sa osnovnim pojmovima termodinamike, jer mnogi termini koji se koriste u svakodnevnom životu i u fizici imaju specifična, precizno definisana značenja u termodinamici.

1. Termodinamički sistem. Termodinamičkim sistemom nazivamo određenu količinu materije ograničenu zatvorenom površinom. Sistem je *izolovan* ako ne prima, niti odaje energiju.

2. Termodinamička ravnoteža sistema. Sistem se nalazi u stanju termodinamičke ravnoteže ako sve tačke sistema imaju istu temperaturu. Posle dovoljno dugog vremena izolovan sistem dolazi u stanje termodinamičke ravnoteže.

3. Termodinamičko stanje sistema. Stanje termodinamičkog sistema definiše neka međuzavisnost u skupu njegovih osnovnih fizičkih karakteristika.

4. Parametri sistema. Stanje sistema se određuje pomoću nekoliko fizičkih parametara. Osnovni parametri su T , p , V i m . Za idealan gas ovi parametri figurišu u jednačini stanja. Složeniji oblici materije se obično opisuju sa još nekoliko parametara stanja (npr. naelektrisanje je parametar naelektrisanih sistema).

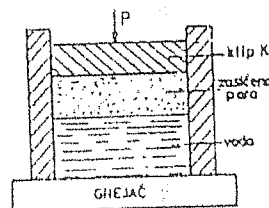
5. Okolna sistema. Okolinu sistema čine svi sistemi sa kojima posmatran sistem razmenjuje energiju. Prenošenje energije preko granice sistema može da se vrši na dva načina: protokom toplote i vršenjem rada.

6. Termodinamički proces. Ako se bar jedan od parametara sistema menja, sistem se nalazi u termodinamičkom procesu.

7. Reverzibilni i ireverzibilni procesi. Reverzibilan je takav termodinamički proces koji se završava time što se sistem zajedno sa svojom okolinom vraća u početno (polazno) stanje. Ako se posmatran sistem zajedno sa svojom okolinom po zavr-

šetku procesa ne vraća u početno stanje, onda takav proces nazivamo ireverzibilnim. Navedene definicije reverzibilnosti, odnosno ireverzibilnosti zahtevaju, svakako, izvesna dopunska objašnjenja. Očigledno je da su mogući slučajevi kada mi po sopstvenoj volji možemo učiniti neki proces reverzibilnim ili ireverzibilnim, tj. završiti ga tako što ćemo sistem vratiti u početno stanje ili ga nećemo vratiti u početno stanje. Ovakvi slučajevi ipak nisu tipični za dublje shvatanje prirode termodinamičkih procesa. U sistemima sa ogromnim brojem čestica (a takve izučava termodinamika) postoji spontana težnja ka ireverzibilnosti. Moglo bi se navesti mnogo primera koji ilustruju ovu tvrdnju, ali ćemo navesti samo jedan, koji je vrlo ilustrativan. Neka je jedna polovina staklenog suda napunjena belim, a druga crnim prahom i neka su oni razdvojeni pokretnom pregradom. Ako uklonimo pregradu i počnemo da tresemo posudu crni i beli prah će se izmešati i dati sivu boju. Proces trešenja posude možemo izvoditi beskonačno dugo, ali se sistem nikada neće vratiti u početno stanje, tj. u stanje u kome su crni i beli prah grupisani svaki u svojoj polovini suda. Ovaj tip ireverzibilnosti je posledica činjenice da u procesu učestvuje ogroman broj čestica belog i crnog praha. Ako bismo, na primer, u istoj posudi imali dva crna i dva bela klikera u početku, oni bi se trešenjem izmešali, ali bi se tokom daljeg trešenja vrlo često događalo da se početno stanje ponovi: beli klikeri bi bili na drugoj strani, a crni na drugoj.

Može se reći da su realni termodinamički procesi uvek nepovratni i da se samo približno mogu učiniti reverzibilnim. Primer približno reverzibilnog procesa je ilustrovan na slici 65.1.



Sl. 65.1

Kada je temperatura grejača veća za dT od temperature posmatranog sistema, koji čine voda i zasićena para, toplota prelazi sa grejača u sistem i određena količina vode

se pretvara u zasićenu paru, te se klip K polako podiže. Ako se pritisak na klip K poveća za dp , klip će početi da se vraća naniže vršeći pri tome rad na našem sistemu i povećavajući njegovu temperaturu. Sada će toplota sa sistema da se vraća na grejač i u trenutku kada sistem vrati u početno stanje, okolina sistema će ostati neizmenjena.

8. Unutrašnja energija sistema. Unutrašnju energiju sistema čine svi vidovi energije u sistemu (energija termičkog kretanja molekula, potencijalna međumolekularna energija, unutrašnja energija samih molekula, energija mirovanja atoma ($E = mc^2$), itd.). Unutrašnja energija sistema se može definisati kada se sistem nalazi u odredjenom termodinamičkom stanju.

65.2. Prvi princip termodinamike

Prvi princip termodinamike je uopštenje veze između rada i energije, koju smo upoznali u mehanici.

$$A = \Delta E \quad (65.1)$$

Iz ukupne energije sistema ćemo izdvojiti spoljašnju kinetičku energiju sistema E_k^g (energiju koju sistem poseduje kada se kreće kao celina) i spoljašnju potencijalnu energiju E_p^g , koju sistem poseduje u polju spoljašnje sile. Preostali deo energije sistema ćemo nazvati unutrašnjom energijom U .

$$E = E_p^g + E_k^g + U \quad (65.2)$$

Sada ćemo uzeti u obzir već pomenutu činjenicu da se energija termodinamičkog sistema može povećati i dovodjenjem toplote Q . (Ako se sistem nalazi na temperaturi T_1 , u dodiru sa okolnom temperaturom T_2 ($T_1 < T_2$), vršiće se izjednačavanje srednje kinetičke energije molekula sistema i okoline; na sistemu se ne vrši makrofizički rad, ali mu se ipak povećava energija usled dovodjenja odredjene količine toplote Q .)

$$Q + A = \Delta E_p^g + \Delta E_k^g + \Delta U \quad (65.3)$$

Često se u termodinamičkim problemima promene spoljašnje potencijalne i kinetičke energije mogu zanemariti, pa

se (65.3) piše u jednostavnijem obliku

$$Q + A = \Delta U \quad (65.4)$$

Za razliku od mehanike, gde je rad pozitivan kada se vrši na posmatranom telu, u termodinamici je usvojena konvencija da je rad pozitivan ako ga vrši posmatran sistem. Zbog toga se prvi princip termodinamike piše u obliku

$$Q = A + \Delta U = A + U_2 - U_1 \quad (65.5)$$

Ako sistemu dovedemo količinu toplote Q , ona će se delom trošiti na rad sistema, a delom na povećanje unutrašnje energije sistema.

Sada ćemo sa još nekoliko aspekata razmotriti prvi princip termodinamike. Kao što smo ranije rekli, unutrašnja energija je osobina sistema u definisanom termodinamičkom stanju. To, međutim, ne znači da se unutrašnja energija sistema u datom stanju može direktno izmeriti*. Prvi princip termodinamike je povezan sa definicijom unutrašnje energije sistema, jer tvrdi da će, ma kojim procesom sistem prelazi iz stanja 1 u stanje 2, razlika $U_2 - U_1$ uvek biti ista. Drugim rečima, unutrašnja energija sistema određuje se relativno, tj. uvek treba da se definiše u odnosu na koje početno stanje se ona meri.

Na osnovu izloženog, prvi princip termodinamike možemo usmeno formulisati i na sledeći način: *Bez obzira na koji način sistem prevedemo iz stanja 1 u stanje 2, razlika između uložene količine toplote i dobijenog rada je uvek ista, tj. jednaka promeni unutrašnje energije sistema.*

Ako termodinamički sistem prevedemo kroz proces koji ga vraća u početno stanje, biće $U_2 = U_1$, tj. $Q = A$. Znači, ako je sistem u toku kružnog procesa izvršio rad, taj rad je

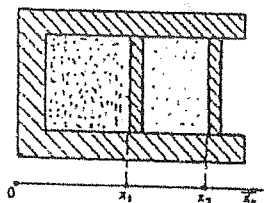
* Direktno merenje unutrašnje energije značilo bi merenje energije svake od čestica koje sačinjavaju sistem. Suma ovih energija bi dala unutrašnju energiju. Zbog ograničenog broja čestica i nemogućnosti instrumenata da "prate" svaku česticu posebno u tako velikom mnoštvu, unutrašnja energija se ne može meriti već samo određivati (rečimo na osnovu formule (65.5)).

dobijen na račun količine toplote koja je ušla u sistem. Drugim rečima, "perpetuum mobile" prve vrste, tj. mašina koja bi vršila rad bez utroška toplote, odnosno energije, ne može da postoji. Ovo je takodje jedna od mogućih verbalnih formulacija prvog principa termodinamike.

65.3. Promena gasnog stanja i izvršen rad

a. Rad gasa pri promeni stanja

Neka se gas nalazi u stanju 1 sa zapreminom V_1 kada se klip nalazi na mestu x_1 (sl. 65.2). Ako sada gas proizvodnim procesom prelazi u stanje 2 u kojem ima zapreminu V_2 (klip se pomera na mesto x_2), izvršen rad će biti jednak



Sl. 65.2

$$A = \int_{x_1}^{x_2} F dx = \int_{x_1}^{x_2} p S dx \quad (65.6)$$

ili uz smenu $S dx = dV$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (65.7)$$

U opštem slučaju, pritisak na neki način zavisi od zapremine i oblik funkcije $p(V)$ zavisi od vrste procesa kojim gas prelazi iz početnog u krajnje stanje. Sada ćemo razmotriti nekoliko načina promene gasnih stanja i izračunati izvršen rad.

b. Izotermni proces

Kod ovakve promene gasnog stanja ne menja se temperatura gasa, $T = \text{const.}$, pa se zavisnost pritiska od zapremine dobija iz opšte jednačine gasnog stanja

$$p = \frac{1}{V} \frac{m}{M} RT \quad (65.8)$$

Kada se (65.8) uvrsti u (65.7), za izvršeni rad se dobija izraz

$$A = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (65.9)$$

c. Izobarni proces

Kod ovog procesa se ne menja pritisak gasa ($p = \text{const.}$), te se u izrazu (65.7) p može izvući ispred integrala, što daje rezultat

$$A = p(V_2 - V_1) \quad (65.10)$$

d. Izohorni proces

Kod ovog procesa zapremina gasa ostaje konstantna ($V = \text{const.}$). Znači, $dV = 0$, pa je i izvršen rad jednak nuli.

e. Adijabatski proces

Kod adijabatske promene gasnog stanja sistem ne razmenjuje toplotu sa okolinom. Ovaj proces se može matematički definisati relacijom $dQ = 0$, pa se iz prvog principa termodinamike dobija veza između izvršenog rada i promene unutrašnje energije

$$dA = pdV = -dU \quad (65.11)$$

Pošto je $dU = (m/M)C_V dT$, relacija (65.11) prelazi

u

$$pdV = - \frac{m}{M} C_V dT \quad (65.12)$$

Ako sada p izrazimo iz opšte jednačine gasnog stanja, dobićemo

$$\frac{m}{M} RT \frac{dV}{V} = - \frac{m}{M} C_V dT \quad (65.13)$$

što integracijom daje

$$T \cdot V^{R/C_V} = \text{const.} \quad (65.14)$$

Kako je

$$\frac{R}{C_V} = \frac{C_p - C_V}{C_V} = \frac{C_p}{C_V} - 1 \equiv \gamma - 1 \quad (65.15)$$

relacija (65.14) se može napisati u obliku

$$T \cdot V^{\gamma-1} = \text{const.} \quad (65.16)$$

Formula (65.16) pokazuje zavisnost temperature i zapremine gasa pri adijabatskoj promeni stanja i biće nam potrebna za izračunavanje rada kod adijabatskih procesa. Ovaj rad možemo lako izračunati (korišćenjem (65.12)) u funkciji početne i krajnje temperature sistema

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{m}{M} C_V dT = \frac{m}{M} C_V (T_1 - T_2) \quad (65.17)$$

Međutim, da bi izvršen rad izrazili u funkciji početne i krajnje zapremine sistema iskoristićemo izraz (65.16), odakle je

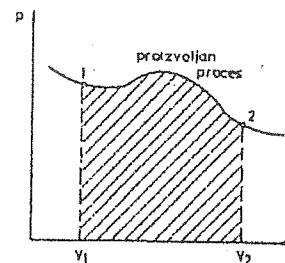
$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \quad (65.18)$$

pa se za izvršeni rad konačno dobija izraz

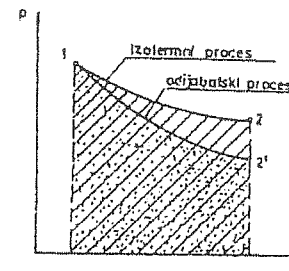
$$A = \frac{m}{M} \frac{RT_1}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right] \quad (65.19)$$

f. Predstavljanje rada na pV dijagramu

Na pV dijagramu se predstavlja funkcionalna zavisnost pritiska od zapremine tokom termodinamičkih procesa. Na ovakvim dijagramima se rad može predstaviti kao površina ispod odgovarajućih krivih $p = f(V)$, kao što je to predstavljeno na slici 65.3. i 65.4.



Sl. 65.3



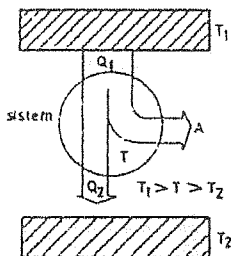
Sl. 65.4

65.4. Drugi princip termodinamike

Iz prvog principa termodinamike se može zaključiti da rad izvršen na sistemu $(-A)$ delimično prelazi u unutrašnju energiju sistema, a delimično se kao toplotna energija $(-Q)$ predaje okolini sistema. To znači da se rad (kojim se svi molekuli sistema zajednički pomeraju u odredjenom pravcu) može uvek u potpunosti pretvoriti u toplotu, tj. neuredjeno kretanje molekula u sistemu $(U_2 - U_1)$ i u okolini (Q) .

Možemo postaviti obrnut problem i pitati se da li se odredjena količina toplote Q , koja se dovodi sistemu, može kompletno pretvoriti u rad sistema, a da se pri tome stanje sistema ne promeni. Na osnovu prvog principa termodinamike (tj. zakona o održanju energije) to je moguće ako se unutrašnja energija sistema usled dovodjenja toplote ne menja, jer je za $U_2 = U_1$ dovedena količina toplote jednaka izvršenom radu. No, ako znamo da se unutrašnja energija sistema, tj. njegova temperatura pri dovodjenju toplote održava stalnom samo ako se sistem istovremeno i hladi, možemo zaključiti da deo toplotne energije moramo utrošiti na hladjenje sistema, ili preciznije formulisano "toplota koja se predaje sistemu ne može se potpuno pretvoriti u mehanički rad".

Ovaj stav je jedna od mogućih formulacija drugog principa termodinamike. Zaključili smo da se povećanje energije neuredjenog termičkog kretanja molekula ne može u potpunosti pretvoriti u uredjeno kretanje molekula, tj. u rad.



Sl. 65.5

Iz navedenog sledi da sistem može da vrši rad samo ako je u kontaktu sa dva toplotna rezervoara na različitim temperaturama T_1 i T_2 (sl. 65.5).

Iz rezervoara T_1 sistem prima izvesnu količinu toplote Q_1 , deo toplote pretvara u rad A , a deo Q_2 odbacuje u procesu hladjenja sistema, tj. predaje ga rezervoaru na temperaturi T_2 .

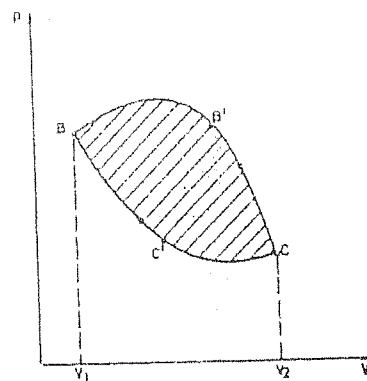
Na osnovu rada toplotnih mašina možemo drugi princip termodinamike formulirati i na sledeći način: *nije moguće dobiti rad samo na račun hladjenja jednog toplotnog izvora*. Mašina koja bi radila na račun hladjenja samo jednog toplotnog izvora se naziva *perpetuum mobile druge vrste*. Na osnovu slike 65.5. možemo videti da bi ovakva mašina mogla da radi ako bi se sistem mogao hladiti na taj način što predaje toplotu rezervoaru koji je topliji od njega (npr. da toplotu vraća nazad u rezervoar na temperaturi T_1). Nemogućnost rada perpetuum mobilea druge vrste se može iskazati jednostavnim stavom: *Toplota ne može spontano preći sa hladnije na toplije telo.*

65.5. Kružni procesi

U praksi se pretvaranje toplote u mehanički rad uvek vrši u periodičnom procesu u kojem se jedan termodinamički sistem periodično vraća u početno stanje. Svaki proces u kojem se sistem vraća u svoje početno stanje naziva se *kružnim procesom ili ciklusom*. U pV ravni se kružni proces predstavlja kao na slici 65.6.

Pretpostavimo da se proces odigrava u smeru kazaljke na časovniku. Rad koji sistem izvrši pri širenju je pozitivan $A_1 > 0$ i srazmeran je površini $V_1BB'CV_2$ na slici 65.6.

Pri sabijanju se na sistemu vrši rad $A_2 < 0$, koji je proporcionalan površini $V_2CC'BV_1$. Ukupan rad $A = A_1 - A_2$ je, prema tome, proporcionalan šrafiranoj površini na slici 65.6.



Sl. 65.6

toplote Q_2

$$-Q_2 = -A_2 + U_B - U_C \quad (65.21)$$

pa je ukupan rad dat sa

$$A = A_1 - A_2 = Q_1 - Q_2 \quad (65.22)$$

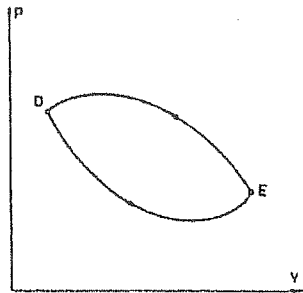
Ukupan rad sistema koji prolazi kroz proces, predstavljen na slici 65.6. je pozitivan i jednak je razlici primljene i otpuštene količine toplote. Ovakav ciklus se naziva *direktnim ciklusom* i predstavlja rad neke toplotne mašine koja prima količinu toplote Q_1 , odbacuje toplotu Q_2 i pri tome vrši pozitivan rad A .

Koeficijentom korisnog dejstva toplotne mašine naziva se veličina

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad (65.23)$$

Brojna vrednost koeficijenta korisnog dejstva se izračunava posebno za različite konkretne cikluse.

Ciklus je obratan ako teče nasuprot smeru kazaljke na časovniku (sl. 65.7).



Sl. 65.7

a. Karnov ciklus

Karno^{*} je konstruisao jedan kružni proces pomoću kojeg se relativno jednostavno može izračunati koeficijent korisnog dejstva za idealnu toplotnu mašinu.

Po definiciji idealna toplotna mašina radi po povratnom kružnom procesu bez gubitka energije. Ciklus kojim je Karno predstavio rad ove mašine sastoji se od dve izoterme i dve adijabate, kao što je to prikazano na slici 65.8.

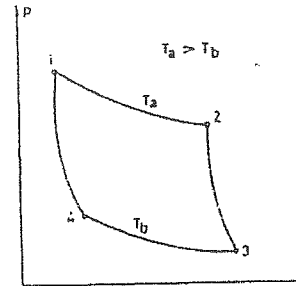
Posebno ćemo analizirati pojedine procese koji čine Karnov ciklus:

Prelaz iz stanja 1 u stanje 2. Kod ovog prelaza je gas u kontaktu sa toplotnim rezervoarom na temperaturi T_a i vrši izotermno širenje. Pri tome od rezervoara oduzima količinu toplote Q_a i pretvara je u rad A_{12} . Kako je proces izoterman ($U_2 = U_1$),

$$A_{12} = Q_a = \frac{m}{M} RT_a \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (65.25)$$

* CARNOT, Sadi (1796-1832) francuski fizičar, jedan od osnivača termodinamike

Prelaz iz stanja 2 u stanje 3. Sistem se u stanju 2 toplotno izoluje i do stanja 3 se širi adijabatski. Pri tome vrši rad A_{23} na račun svoje unutrašnje energije.



Sl. 65.8

Prelaz iz stanja 3 u stanje 4. Sistem se u stanju 3 dovodi u kontakt sa toplotnim rezervoarom na temperaturi T_b i do stanja 4 se izotermno sabija. Pri tome se na gasu vrši rad $-A_{34}$ koji je jednak količini toplote $-Q_b$, koji sistem predaje toplotnom rezervoaru

$$A_{34} = Q_b = \frac{m}{M} RT_b \ln \frac{V_3}{V_4} \quad (65.26)$$

Prelaz iz stanja 4 u stanje 1. Sistem se u tački 4 toplotno izoluje i adijabatski se sabija do početnog stanja. Pri ovom procesu se na gasu vrši rad $-A_{41}$ i time mu se povećava unutrašnja energija do početne vrednosti.

Prelazi iz stanja 2 u stanje 3 i iz stanja 4 u stanje 1 su adijabatski, te na osnovu (65.16) možemo napisati

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_3 V_3^{\gamma-1}; T_4 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1} \quad (65.27)$$

Prelazi iz stanja 1 u stanje 2 i iz stanja 3 u stanje 4 su izotermni

$$T_1 = T_2 = T_a; T_3 = T_4 = T_b \quad (65.28)$$

te (65.27) možemo prepisati u obliku

$$T_a V_2^{\gamma-1} = T_b V_3^{\gamma-1}; T_a V_1^{\gamma-1} = T_b V_4^{\gamma-1} \quad (65.29)$$

odakle je

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (65.30)$$

Traženi koeficijenti korisnog dejstva na osnovu (65.23), (65.25), (65.26) i (65.30) možemo napisati u obliku

$$\eta = 1 - \frac{Q_b}{Q_a} = 1 - \frac{T_b}{T_a} = \frac{T_a - T_b}{T_a} \quad (65.31)$$

Koeficijent korisnog dejstva za idealnu toplotnu mašinu zavisi samo od razlike temperatura toplotnih rezervoara. Koeficijent korisnog dejstva je jednak jedinici samo ako je temperatura hladnijeg rezervoara $T_b = 0$ (kasnije ćemo videti da se temperatura $T = 0$ nikada ne može dostići).

Kod rada realnih toplotnih mašina se deo toplote nepovratno gubi u okolini, koja se ne vraća u početno stanje zajedno sa mašinom. Rad ovih mašina zbog toga opisujemo nepovratnih ciklusima za koje je zbog pomenutih gubitaka

$$\eta < (T_a - T_b)/T_a \quad (65.32)$$

te je u opštem slučaju koeficijent korisnog dejstva

$$\eta < (T_a - T_b)/T_a \quad (65.33)$$

b. Klauzijus - Klapejronova jednačina

Kao ilustraciju primene Karnoovog ciklusa izvešćemo Klauzijus - Klapejronovu jednačinu. Posmatračemo termodinamički sistem koji se sastoji od tečnosti i zasićene pare zatvorene u sudu. Pritisak zasićene pare se naziva *naponom pare* i poznato je da napon pare raste sa temperaturom.

Klauzijus - Klapejronova jednačina određuje nagib tangente krive $p = f(T)$, tj. veličina dp/dT . Da bismo izračunali ovu veličinu provešćemo gore definisan sistem kroz Karnoov ciklus. Zbog malih promena Δp i ΔT izoterme i adijabate možemo približno aproksimirati pravim linijama (sl. 65.9).

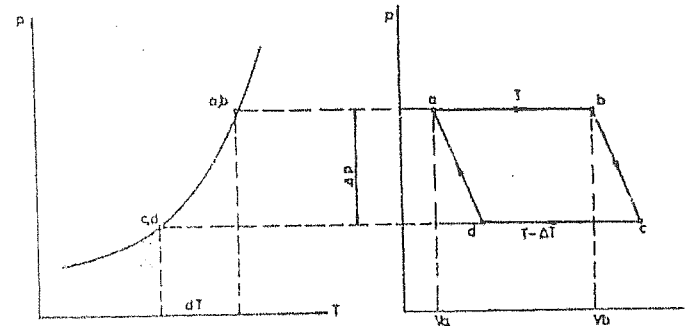
Opisaćemo procese koji se odigravaju u pojedinim fazama Karnoovog ciklusa:

Prelaz iz stanja a u stanje b. Sistem u kontaktu sa rezervoarom na temperaturi T prima količinu toplote Q_1 i širi

se izotermno. Pri ovom prelazu se m grama tečnosti pretvara u vodenu paru, pa je

$$Q_1 = m\lambda \quad (65.34)$$

gde je λ latentna toplota isparavanja (količina toplote koja je potrebna da se 1 kilogram tečnosti prevede u gasovito agregatno stanje).



Sl. 65.9

Prelaz iz stanja b u stanje c. Sistem se adijabatski širi, vrši rad na račun svoje unutrašnje energije, te mu se temperatura smanjuje za ΔT .

Prelaz iz stanja c u stanje d. sistem se izotermno sabija na temperaturi $T - \Delta T$. Na njemu se vrši rad i on predaje toplotu toplotnom rezervoaru.

Prelaz iz stanja d u stanje a. Sistem se vraća u početno stanje adijabatskom kompresijom.

Ukupan izvršeni rad je približno jednak površini paralelograma prikazanog na slici 65.9.

$$A = \Delta p(V_b - V_a) \quad (65.35)$$

Kako se u procesu $a \rightarrow b$, m grama tečnosti pretvara u paru, može se napisati

$$V_b - V_a = m(V_p - V_t) \quad (65.36)$$

gde je V_p specifična zapremina pare, a V_t je specifična zapremina tečnosti.

Znači, izvršen rad je približno jednak

$$A = \Delta p m (V_p - V_t) \quad (65.37)$$

Na osnovu definicije koeficijenta korisnog dejstva (65.23) i rezultata (65.31), možemo napisati

$$\frac{A}{Q_1} = \frac{\Delta T}{T} \quad (65.38)$$

Smenom (65.37) i (65.34) u (65.38) dobijamo

$$\frac{\Delta p m (V_p - V_t)}{m \lambda} = \frac{\Delta T}{T} \quad (65.39)$$

Odakle se za $\Delta T \rightarrow 0$ dobija traženi nagib tangente

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T} (V_p - V_t)^{-1} \quad (65.40)$$

65.6. Klauzijusova nejednačina. Entropija

Već smo pokazali da se koeficijent korisnog dejstva za direktan ciklus može napisati u obliku

$$\eta \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (65.41)$$

gde znak jednakosti važi samo za reverzibilne procese. Na osnovu (65.23) se (65.41) može napisati u obliku

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (65.42)$$

odakle se dobija

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (65.43)$$

Pretpostavimo sada da toplote Q_1 i Q_2 u (65.43) imaju identičan smisao, tj. da predstavljaju količine toplote

koju sistem prima od hladnjaka. Uz ovakvo tumačenje količina toplote Q_1 i Q_2 u formuli (65.43), treba izvršiti zamenu $Q_1 + -Q_2$, čime se dobija matematička formulacija Klauzijusove nejednačine

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (65.44)$$

Količnik Q/T nazivamo redukovanom količinom toplote. Klauzijusova nejednačina tvrdi da zbir redukovanih količina toplote, koje sistem prima u kružnom procesu, ne može biti veći od nule. Nejednačinu (65.44) smo izveli za specijalan slučaj ciklusa kod kojeg je sistem u kontaktu sa samo dva toplotna rezervoara.

U opštem slučaju, ako je sistem tokom ciklusa u kontaktu sa više toplotnih rezervoara T_i , od kojih prima količine toplote ΔQ_i , Klauzijusova nejednačina se piše u obliku

$$\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (65.45)$$

Za proizvoljan ciklus, koji se uvek može predstaviti kao zbir infinitezimalnih izotermnih procesa, Klauzijusova nejednačina se piše u integralnom obliku

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

Klauzijusovu nejednačinu ćemo koristiti da matematički definišemo fizičku veličinu koja se zove *entropija*. Prvo ćemo jedan povratni kružni proces razbiti na tri dela (sl. 65.10) i primenićemo Klauzijusovu jednačinu na putanje aa'ba i aa''ba.

Za prvu putanju dobijamo

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_a^{a'} \frac{dQ}{T} + \int_{a'}^b \frac{dQ}{T} + \int_b^a \frac{dQ}{T} = 0 \quad (65.46)$$

a za drugu putanju

$$\int_a^b \frac{dQ}{T} = \int_a^{a''} \frac{dQ}{T} + \int_{a''}^b \frac{dQ}{T} + \int_b^a \frac{dQ}{T} = 0 \quad (65.47)$$

odakle sledi

$$\int_a^{a''} \frac{dQ}{T} + \int_{a''}^b \frac{dQ}{T} = \int_a^{a''} \frac{dQ}{T} + \int_{a''}^b \frac{dQ}{T} \quad (65.48)$$

Relacijom (65.48) dokazali smo da nezavisno od vrste povratnih procesa kojima prelazimo iz stanja a u stanje b integral

$$\int_a^b \frac{dQ}{T}$$

ima uvek istu vrednost koja zavisi samo od osobina stanja a i

b . Ovu osobinu stanja ćemo nazvati entropijom i označićemo je slovom s .

Na osnovu gornje definicije možemo napisati

$$s_b - s_a = \int_a^b \frac{dQ}{T}_{rev} \quad (65.49)$$

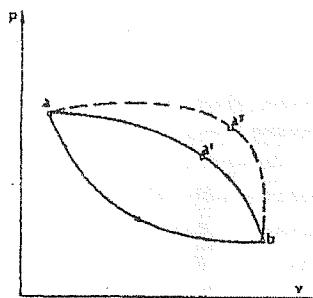
Iz formule (65.49) možemo zaključiti da ako izolovani sistem ($dQ = 0$) izvrši ma kakav reverzibilni

proces, entropija sistema se ne menja, tj. za reverzibilni proces je $\Delta s = 0$.

Pretpostavimo sada da je u ciklusu na slici 65.10. deo procesa $b \rightarrow a$ nepovratan. Tada, na osnovu Klauzijusove nejednačine dobijamo

$$\int_a^b \frac{dQ}{T}_{rev} + \int_b^a \frac{dQ}{T}_{irrev} < 0 \quad (65.50)$$

odakle sledi zakon promene entropije za ireverzibilne procese



Sl. 65.10

$$s_a - s_b > \int_b^a \frac{dQ}{T}_{irrev} \quad (65.51)$$

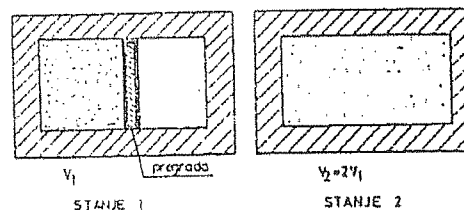
Primenom formule (65.51) na izolovan sistem ($dQ = 0$) dobijamo rezultat $\Delta s > 0$. Vidimo da u izolovanom sistemu za bilo koji termodinamički proces važi relacija

$$\Delta s \geq 0 \quad (65.52)$$

koja predstavlja matematičku formulaciju drugog principa termodinamike. U izolovanom sistemu se odvijaju samo takvi procesi kod kojih se entropija sistema ne smanjuje. Iz ovog stava možemo zaključiti u kom pravcu teku prirodni procesi bez spoljašnje intervencije. U prirodi se spontano odigravaju takvi procesi kod kojih entropija raste.

Bez dokaza ćemo navesti još jednu osobinu formalno definisane entropije. Entropija ima tu osobinu da je aditivna funkcija stanja. To znači da ako imamo sistem od dva pod-sistema koji imaju entropije s_1 i s_2 , ukupna entropija sistema će biti $s = s_1 + s_2$. Sada ćemo na jednom jednostavnom primeru

pokazati da se u prirodi spontano odigravaju takvi procesi kod kojih entropija raste. Posmatraćemo adijabatsko širenje gasa u slobodan prostor (sl. 65.11). Iz prakse nam je jasno da posle uklanjanja pregrade iz suda sistem prelazi iz stanja 1 u stanje 2.



Sl. 65.11

Pokazaćemo da je $s_2 > s_1$.

Kako je proces koji vodi iz stanja 1 u stanje 2 nepovratan, promenu entropije za ovaj proces ne možemo direktno izračunati jer je ona definisana samo nejednačinom (65.51). Zato ćemo promenu entropije $\Delta s = s_2 - s_1$ izračunati iz jednog povratnog procesa koji teče od stanja 2 ka stanju 1. Neka to

bude izotermno sabijanje gasa. U tom procesu se na gasu vrši rad $-A$ i on odaje količinu toplote $-Q$, pri čemu je $dU = 0$. Iz prvog principa termodinamike je tada

$$dA = dQ \quad (65.53)$$

odakle je

$$s_1 - s_2 = \int_2^1 \frac{dA}{T} = \int_{V_2}^{V_1} \frac{pdV}{T} \quad (65.54)$$

Zamenom pritiska iz opšte jednačine gasnog stanja dobijamo

$$s_1 - s_2 = \frac{m}{M} R \int_{V_2}^{V_1} \frac{dV}{V} = \frac{m}{M} R \cdot \ln 0,5 \quad (65.55)$$

Pošto smo dobili rezultat koji je negativan, zaključujemo da je $s_2 > s_1$.

Obrnut proces (gas se iz zapremine V_2 spontano vraća u manju zapreminu V_1), bi povećavao entropiju sistema i sa termodinamičkog stanovišta je nemoguć. No, ako zamislimo da sud na slici 65.11. sadrži samo nekoliko molekula, zaključimo da je i taj obrnut proces moguć i donekle verovatan.

Ovu, prividno paradoksalnu, situaciju ćemo razumeti lako ako se setimo da termodinamički zakoni određuju samo najverovatniji smer odigravanja termodinamičkih procesa, a da odgovarajuća mikrofizička teorija, statistička fizika, daje kvantitativno objašnjenje najverovatnijih smerova procesa.

a. Statističko tumačenje entropije. Boltzmanova jednačina

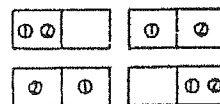
Relacijom (65.49) formalno smo definisali pojam entropije, ne ulazeći u fizički smisao ove veličine. Sada ćemo pokušati da osnovnim argumentima statističke fizike ukažemo na fizički smisao entropije.

1. Mikro i makrostanja sistema i pojam termodinamička verovatnoća

Mikrostanje sistema je određeno sa koordinatama, brzinama i ubrzanjima svih čestica sistema. Već smo ranije rekli da se mikrostanje sistema ne može tačno odrediti. Zbog neodređenosti kretanja molekula možemo tvrditi da se sva mikrostanja ostvaruju slučajno i da sva stanja izolovanog mikrosistema imaju istu verovatnoću.

Makrofizičko stanje sistema je određeno pomoću parametara sistema (p , V , T , itd.) koji se mogu izmeriti. Očigledno je da se jedno makrostanje sistema može ostvariti putem niza različitih mikrostanja (npr. pritisak dat formulom (64.29) zavisi od srednje vrednosti kvadrata brzine molekula. Jasno je da se ista vrednost ove veličine može dobiti velikim brojem kombinacija brzina pojedinih molekula.). Prirodno je da se verovatnoća makrofizičkog stanja sistema opisuje preko broja mikrofizičkih stanja koji odgovara tom makrofizičkom stanju.

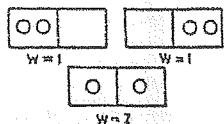
Termodinamička verovatnoća makrostanja W određuje se sa koliko mikrostanja se može ostvariti dato makrostanje. Očigledno je da je u praktičnim slučajevima ovaj broj uvek ogroman. Da bi ilustrovali odnos mikro i makrostanja navedene tvrdnje ćemo ilustrovati na jednom uprošćenom modelu mikro i makrostanja. U našem modelu ćemo numerisane kuglice stavljati u dve pregrade jedne kutije. Mikrostanja ovog prostog sistema ćemo opisati brojem i vrstom kuglica u pregradama, dok ćemo makrostanja opisivati samo brojem kuglica u pregradama. Na



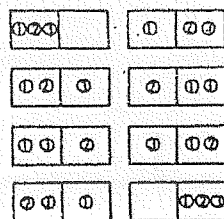
Sl. 65.12

slici 65.12. prikazana su mikrostanja sistema sa dve kuglice. Prema našoj pretpostavci ova mikrostanja se ostvaruju slučajno i svako od njih ima verovatnoću $1/4$. Odgovarajuća makrostanja sa svojim termodinamičkim verovatnoćama su prikazana na slici 65.13.

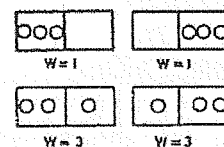
Na slici 65.14. prikazana su mikrostanja modela sa tri kuglice. U ovom slučaju imamo osam mikrostanja i svako



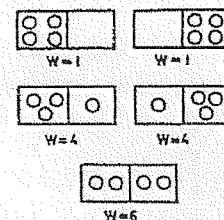
Sl. 65.13



Sl. 65.14



Sl. 65.15



Sl. 65.16

izolovanim fizičkim sistemima odvijaju spontano takvi procesi koji povećavaju vrednost termodinamičke verovatnoće sistema. Ako se podsetimo da drugi princip termodinamike tvrdi da svi procesi u prirodi teku u pravcu povećanja entropije s , jasno

mikrostanje ima verovatnoću $1/8$.

Makrostanje sistema sa tri kuglice ilustruje slika 65.15.

Upoređenjem sistema sa dve i tri kuglice već možemo da zaključimo da se termodinamička verovatnoća ravnotežnih stanja (stanja kod kojih imamo isti broj kuglica u obe pregrade) povećava sa brojem kuglica. Ovo se još jasnije vidi na primeru sistema sa četiri kuglice. Ovaj sistem ima 16 mikrostanja kojima odgovaraju makrostanja prikazana na slici 65.16.

Vidimo da je za ovaj sistem termodinamička verovatnoća za ravnotežno stanje šest puta veća nego termodinamička verovatnoća za neravnotežno stanje (sve kuglice u istoj pregradi).

Ako dosadašnja razmatranja ekstrapoliramo na slučaj realnih sistema koji imaju ogroman broj molekula, jasno nam je da je termodinamička verovatnoća ravnotežnih stanja daleko veća od termodinamičke verovatnoće neravnotežnih stanja. U mehanici smo rekli da svi procesi u prirodi vode ka ravnotežnim stanjima. Kako ravnotežnim stanjima odgovara veća vrednost termodinamičke verovatnoće W , možemo zaključiti da se u

nam je da između s i W treba da postoji neka matematička veza. Oblik ove veze možemo naslutiti ako se podsetimo da je s aditivna funkcija stanja, dok je verovatnoća W multiplikativna funkcija stanja.

$$s = s_1 + s_2 \quad W = W_1 \cdot W_2 \quad (65.56)$$

Upoređenjem gore navedenih formula možemo zaključiti da je veza između entropije i termodinamičke verovatnoće oblika

$$s = \ln W \quad (65.57)$$

Koeficijent proporcionalnosti u jednačini (65.57) je Bolcmanova konstanta i čuvena Bolcmanova jednačina daje matematičku vezu između makrofizičke veličine s i statističke veličine W

$$s = k \cdot \ln W \quad (65.58)$$

Na osnovu Bolcmanove jednačine možemo zaključiti da je entropija sistema mera za neuredjenost sistema i ona se povećava ako se sistem približava ravnotežnom stanju. Kako se entropija zatvorenog sistema tokom vremena povećava, entropija je i mera starosti nekog fizičkog sistema. Ako uočimo da sistem u termodinamičkom ravnotežnom stanju ne može da izvrši rad, možemo zaključiti da je entropija mera i za radnu sposobnost sistema.

65.7. Nernstova teorema

Videli smo da je entropija sistema povezana sa termodinamičkom verovatnoćom makrostanja. Takođe znamo da termodinamička verovatnoća pokazuje koliko je sistem uredjen. Što je sistem uredjeniji, dato makrostanje se može ostvariti sa manje mikrostanja, znači ima manju termodinamičku verovatnoću.

Nernst je formulisao teoremu prema kojoj je sistem najuredjeniji na temperaturi apsolutne nule ($T = 0$) i tada se svako makrostanje može ostvariti samo jednim jedinim mikrostanjem. Znači, za $T = 0$ je $W = 1$.

* NERNST, Hermann (1864-1941) nemački fiziko-hemičar