

TOPLINA I TERMODINAMIKA

1 Priroda topline

- 1.1 Toplinske pojave u prirodi
- 1.2 Toplina i energija
- 1.3 Makroskopsko i mikroskopsko stanje tvari
- 1.4 Temeljni postulat statističke fizike
- 1.5 Lokalne fluktuacije

2 Toplinsko međudjelovanje

- 2.1 Toplinska ravnoteža
- 2.2 Temperatura
- 2.3 Entropija
- 2.4 Kanonska raspodjela
- 2.5 Osvrt na intenzivne i ekstenzivne veličine
- 2.6 Opća definicija entropije

3 Neke toplinske pojave

- 3.1 Paramagnetizam
- 3.2 Toplinski kapacitet čvrstih tvari
- 3.3 Toplinska svojstva idealnog klasičnog plina

4 Temperaturna ljestvica

- 4.1 Definicija jedinice za temperaturu
- 4.2 Baždareni termometri
- 4.3 Boltzmannova konstanta
- 4.4 Smještaj nekih toplinskih pojava na temperaturnoj ljestvici

5 Klasična aproksimacija statističke fizike

- 5.1 Kvantna stanja i valni paket
- 5.2 Kanonska raspodjela u klasičnoj aproksimaciji statističke fizike
- 5.3 Ekviparticijski teorem
- 5.4 Toplinski kapacitet plinova s višeatomskim molekulama
- 5.5 Primjer makroskopskog njihala u zraku
- 5.6 Barometarska formula
- 5.7 Princip djelovanja ultracentrifuge

6 Toplinsko zračenje

- 6.1 Elektromagnetski modovi u šupljini
- 6.2 Planckov zakon zračenja
- 6.3 Ukupno zračenje crnog tijela
- 6.4 Toplinsko zračenje necrnih tijela
- 6.5 Zračenje Sunca

7 Termodinamika

- 7.1 Rad kod promjene volumena sustava
- 7.2 Prvi zakon termodinamike
- 7.3 Mikroskopska slika promjene energije
- 7.4 Gotovo ravnotežni procesi
- 7.5 Neravnotežni procesi
- 7.6 Neki primjeri ireverzibilnih procesa
- 7.7 Termodinamička ravnoteža
- 7.8 Drugi zakon termodinamike
- 7.9 Fenomenološka formulacija drugog zakona termodinamike
- 7.10 Treći zakon termodinamike
- 7.11 Toplinski kapaciteti
- 7.12 Termodinamički potencijali

8 Primjena termodinamike na idealan plin

- 8.1 Izotermna ekspanzija idealnog plina
- 8.2 Adijabatska ekspanzija idealnog plina
- 8.3 Izohorni proces
- 8.4 Izobarni proces
- 8.5 Maksimalan tehnički koristan rad
- 8.6 Entropija idealnog plina
- 8.7 Smjesa različitih idealnih plinova

9 Temodinamika agregatnih stanja čiste tvari

- 9.1 Realni plinovi
- 9.2 PVT dijagram stanja čiste tvari
- 9.3 Entalpija taljenja i isparivanja

10 Toplinski strojevi

- 10.1 Carnotov kružni proces
- 10.2 Benzinski motor
- 10.3 Dizelski motor
- 10.4 Parni stroj

TOPLINA I TERMODINAMIKA

1. PRIRODA TOPLINE

1.1. Toplinske pojave u prirodi

Čovjek posjeduje iskustveni osjet topline
(svakodnevni pojmovi: toplo, hladno)

Cijeli život u prirodi se mijenja s godišnjim
dobima koja predstavljaju razdoblje toplijeg
i hladnijeg vremena.

Toplinski procesi odnose su:

- agregatna stanja i faze prijelaza
(čvrsto - tekuće - plinovito)
- kemijske reakcije (uključujući i biokemijske
reakcije u živim organizmima)
- mnoga svojstva tvari (npr. viskoznost
tekućine, električni otpor metala, itd.)

Što je toplina?

1.2. Toplina i energija

Pokusi pokazuju da se mehaničkim
radom može postići da tijelo postane
"toplije".

1. pokus:

grijaње čvrstog tijela trenjem

2. pokus:

grijaње tekućine

Pokus također pokazuje da i električna
energija može uzrokovati "grijaње" tijela.

3. pokus:

zagrijavaње otporne žice

Očito je da toplinu možemo povezati
s utrošenom mehaničkom ili električnom
energijom.

Ne vidimo potrebu za uvođenjem nekog
novog temeljnog svojstva tvari.

Dakle, pokušat ćemo sustavno opisati toplinske pojave smatrajući da se kod "zagrijavanje" tijela nije dogodilo ništa izvan zakona mehanike i elektromagnetizma. Tijelo je postalo "toplije" jer je u njega na neki način uložena energija.

Nije svejedno na koji se način u tijelo ulaže energija.

Ako tijelo kao cjelina biva ubrzano tako da stekne neku brzinu, onda je uložena energija (iz vanjskog izvora) postala kinetička energija tijela. Time se tijelo nije ugrijalo.

Ako tijelo kao cjelina biva pomaknuto iz položaja ravnoteže (koji je određen nekim vanjskim silama), onda je tijelo steklo potencijalnu energiju. Ni tada se nije ugrijalo.

Tijelo se ugrije samo onda kada se uložena energija raspodijeli na razini atoma (i molekula).

Tako uloženu energiju nazivamo toplinom.

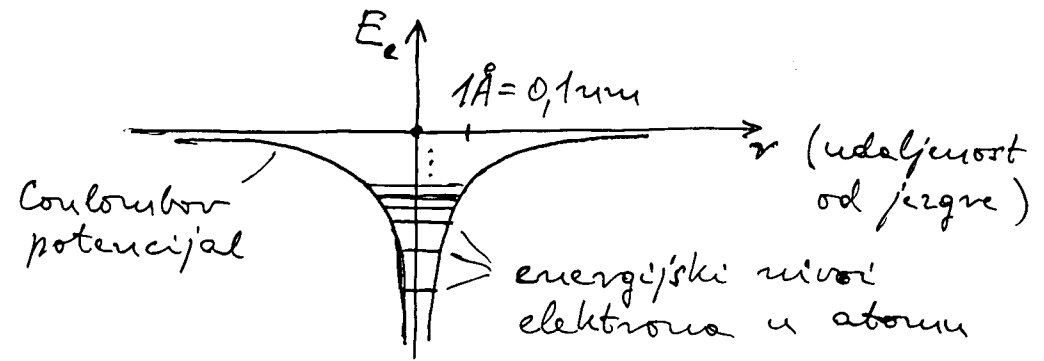
Kako se energija može raspodijeliti na razini atoma?

Kvantna struktura atoma

Na razini atoma energija se ne može mijenjati kontinuirano nego samo skokovito tj. u kvantima.

Principi kvantne strukture:

- Positivan naboj jezgre atoma stvara privlačnu silu za negativno nabijen elektron

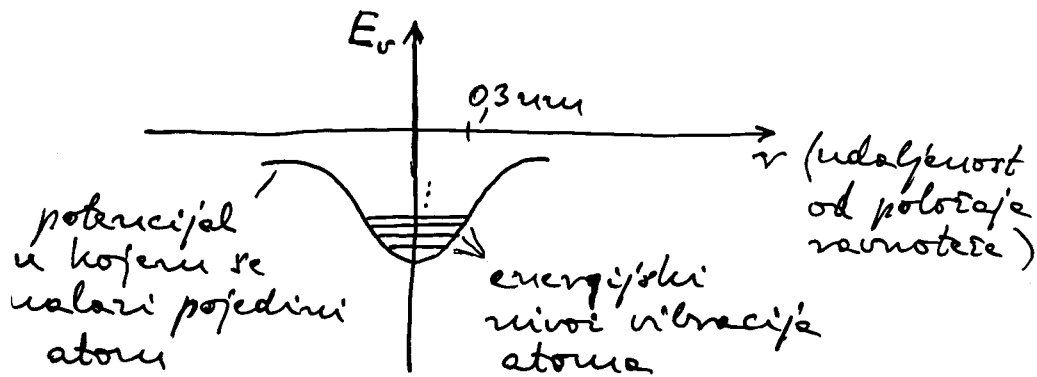


Elektron može biti u osnovnom (najnižem) stanju ili u nekom pobuđenom stanju (tj. stanju s višom energijom).

Tipična razlika energije između osnovnog i prvog pobuđenog stanja je

$$\Delta E_e \approx 10^{-19} \text{ J}$$

b) U kristalnoj rešetki atomi imaju svoj položaj ravnoteže koji im određuju okolni atomi. Ovi stvaraju efektivni potencijal za določeni atom.



Atom može biti u osnovnom vibracijskom stanju (praktički ne titra) ili u nekom od pobuđenih stanja (titra približno kao harmonijski oscilator).

Tipična razlika vibracijskih energija

$$\Delta E_v \approx 10^{-21} \text{ J}$$

(tj. dva reda veličine manje od ΔE_e)

Ukupno kvantno stanje određeno je elektronskim i vibracijskim pobuđenjem.

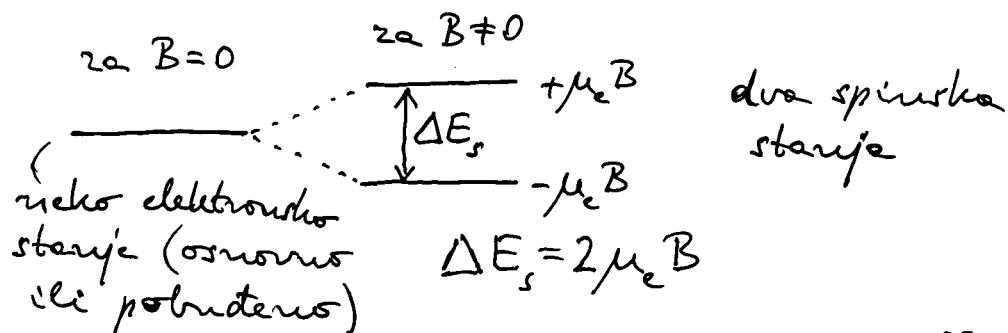
Npr. atom može biti u ukupnom kvantnom stanju u kojemu je elektron u osnovnom stanju a cijeli atom (zapravo je bitna jezgra) vibrira oko položaja ravnoteže.

c) Svaki elektron posjeduje spin s pripadajućim magnetskim momentom μ_e (kao mikroskopski magnet).

U atomima su najčešće po dva elektrona sparena tako da su im magnetski momenti trajno suprotnih smjerova pa ukupni magnetski moment iščezava (diamagnetske tvari).

U nekim spojevima nalazimo po jedan nesparen elektron po atomu (paramagnetske tvari).

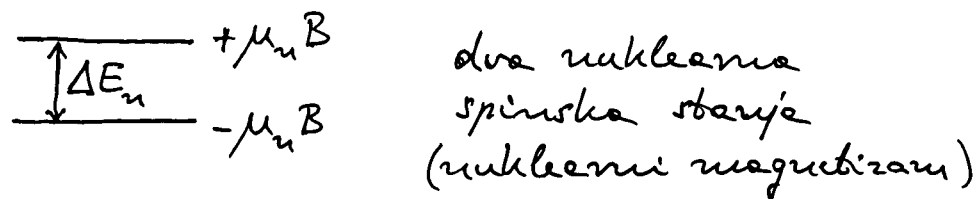
Ako paramagnetski uzorak stavimo u vanjsko magnetsko polje \vec{B} , spin nesparenog elektrona može se orijentirati paralelno ili antiparalelno polju \vec{B}



Za polje $B=1 \text{ T}$ imamo $\Delta E_s \approx 10^{-23} \text{ J}$
(tj. dva reda veličine manje od ΔE_v)

d) Jerge nekih atoma imaju nuklearni spin s pripadajućim magnetskim momentom $\vec{\mu}_n$ (koji je oko tri reda veličine manji od elektronskog $\vec{\mu}_e$).

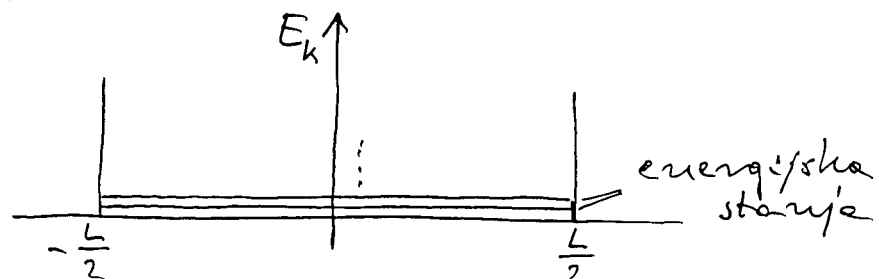
U magnetskom polju



Za polje $B=1\text{T}$ imamo $\Delta E_n \approx 10^{-26}\text{J}$ (tj. tri reda veličine manje od ΔE_s).

e) Ako atomi nisu vezani kao u kristalu nego slobodni kao u plinu, njihova je energija kinetička (pored moguće energije elektrona u samome atomu).

Ako se atom nalazi u zatvorenoj posudi (npr. kocka s boudovima $L=1\text{m}$) možemo reći da vibrira u vrlo širokom potencijalu što ga određuju rubne stijerike posude



Kao posljedica vrlo širokog potencijala energijske razlike su jako male

$$\Delta E_k \approx 10^{-41}\text{J}$$

Energije se povećava uvijek u kvantima (tj. skokovito) ali ti su kvanti toliko mali da možemo reći da se energije praktički mijenja kontinuirano.

Stoga nam aproksimativno vrijedi klasična slika o čestici koje ima kinetičku energiju koje se može kontinuirano mijenjati.

Toplinska energija može biti pohranjena u raznim pobudjenjima na razini atoma:

- elektronske
- vibracijske (za atome u kristalu)
- spinska (elektronska i nuklearna)
- kinetička (za atome u plinu)

Kako se dani iznos energije uložene u tijelo rasporedi po raznim mogućim pobudjenjima?

1.3. Makroskopsko i mikroskopsko stanje

Zamislimo sustav od N atoma.

Makroskopsko stanje sustava određeno je makroskopski mjerljivim veličinama koje su izvana nametnute sustavu, npr.:

- ukupne energije E koje je dovedena atomskom sustavu
- volumen V u kojemu se sustav nalazi
- magnetsko polje B u kojemu se sustav nalazi (većno samo za slučajeve kada atomi imaju magnetske momente)

Kasnije ćemo upoznati i druge makroskopske veličine kojima se može na alternativan način zadati makroskopsko stanje (npr. temperatura, tlak, električno polje za dielektrike).

Zadavanjem nekog makroskopskog stanja nismo odredili točnu mikroskopsku raspodjelu ukupne energije E na razna moguća pobuđenja u promatranom sustavu od N atoma.

Pod pojmom mikroskopskog stanja podrazumijevamo da je na razini atoma točno utvrđena jedna od mogućih raspodjela ukupne energije E na razna pobuđenja. Dakle, jedno te isto makroskopsko stanje može se ostvariti putem mnogobroja mikroskopskih stanja (ovo će postati jasnije kada se razmotre kasniji primjeri).

Napomena:

Mikroskopsko stanje za sustav od N atoma je višestruko kvantno stanje. Ono može biti jako složeno u ovisnosti o vrsti atoma i interakcijama elektrona unutar atoma, te međuatomskim interakcijama. Mi ćemo razmatrati toplinske pojave unutar jednostavnih modele koji ne zahtijevaju oprečno poznavanje kvantne mehanike. Ipak, dobiveni rezultati omogućit će razumijevanje mnogih toplinskih pojava važnih u praksi.

1.4. Temeljni postulat statističke fizike

Za uvodno razmatranje neke nam posluži zamišljeni sustav od $N=10$ paramagnetskih atoma razmještenih u nizu (savršen hipotetički sustav).

Napomena:

Paramagnetizam se pojavljuje u tvarima u kojima su atomi koji posjeduju nespareni elektronski spin ugrađeni u spojive koji sadrže druge (neparamagnetske) atome, tako da paramagnetski atomi nisu u neposrednom dodiru, nego se pojavljuju kao drugi ili treći susjedi. Tada su interakcije među elektronskim spinovima paramagnetskih atoma malene, što je uvjet za paramagnetizam u kojemu dominira individualno ponašanje spinova. (Kod jakih interakcija među spinovima javlja se feromagnetizam ili antiferomagnetizam kao značajno kollektivno magnetsko ponašanje.)

U daljnjem prikazu ne ćemo ukazivati druge (neparamagnetske) atome, ali

njihovo postojanje se podrazumijeva.

Neka je naš (hipotetički) sustav od $N=10$ paramagnetskih atoma smješten u vanjsko magnetsko polje B , te neka mu je ukupna energija E , koja određuje makroskopsko stanje sustava, jednaka energiji pobuđenja u gornje spinsko stanje za upr. $n=4$ spina, tj. $E=4\Delta E_s$, gdje je $\Delta E_s=2\mu_B B$ (v. odjeljak 1.1). Ta energija E nije ni izdaleka dovoljna za jedno jedino vibracijsko ili elektronsko pobuđenje. Dakle, s tako malenom ukupnom energijom E svi se atomi nalaze u svom osnovnom elektronskom stanju i u osnovnom vibracijskom stanju.

Napomena:

Kada kažemo da se atom nalazi u osnovnom elektronskom stanju, onda to znači zapravo da se elektroni u atomu nalaze u najnižim mogućim stanjima koja određuju pravila kvantiziranja.

Prema tome, s danom energijom E moguća su jedino spinska pobuđenja.

Koja su mikroskopska stanja moguće?

Označimo ^{paramagnetske} Vatom rednim brojem
1, 2, 3, ..., N

Označimo s ↑ pobudeno spinsko stanje, te s ↓ osnovno spinsko stanje.

Imamo sljedeća mikroskopska stanja:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
↑	↑	↑	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓	prvo
↑	↑	↑	↓	↑	↓	↓	↓	↓	↓	drugo
										⋮

Od 10 raspoloživih mjesta na njih 4 moramo imati pobudeni spin.

Broj takvih kombinacija iznosi

$$\binom{10}{4} = \frac{10 \cdot 9 \cdot 8 \cdot 7}{4!} = 210$$

Dakle, zadanu makroskopsku stanje može se ostvariti pomoću 210 mikroskopskih stanja.

Zapažanje:

Broj mikroskopskih stanja je jako velik.

U općenitom slučaju sustava od N spinova kojemu je dovedena ukupna energija za n spinskih pobudena inanca:

$$\binom{N}{n} = \frac{N(N-1)\dots(N-n+1)}{n!} \text{ kombinacija}$$

To je broj načina na koje se može rasporediti n pobudena; tj. mikroskopskih stanja.

Sva mikroskopska stanja na koja se može ostvariti neka makroskopska stanja nazivaju se dostupna stanja.

Temeljni postulat statističke fizike kaže da su sva dostupna stanja jednako vjerojatna.

Ako sustavu dovedemo neku ukupnu energiju, postoji jednaka vjerojatnost da se ostvari bilo koje od dostupnih stanja.

Kako možemo ustanoviti vjerojatnost?

Vjerojatnost se uvijek utvrđuje na velikom broju slučajeva. Zamislimo da nekom sustavu možemo dovesti neku energiju i zatim utvrditi točno u kojemu se mikroskopskom stanju nalazi. Zatim odumemo sustavu energiju i ponovo je dovedemo te utvrdimo u kojemu se sada mikroskopskom stanju nalazi i tako opet iznova.

Ako se proces ponavlja velik broj puta moguće je utvrditi koliko se puta ostvari pojedina dostupna stanja u ukupnom broju pokusa, tj. kolika je vjerojatnost pojedinog dostupnog stanja.

Napomena:

Broj pokusa mora biti puno veći od broja dostupnih stanja. Npr. u primjeru sa 210 dostupnih stanja moramo napraviti npr. 21000 pokusa da bismo ustanovili da nam se svako dostupno stanje pojavilo oko 100 puta (sa malim slučajnim odstupanjima).

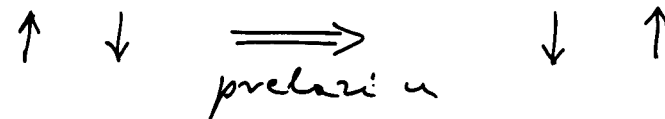
Uspjeh ponavljanja pokusa s jednim te istim sustavom mogli bismo zamisliti da imamo velik broj potpuno jednakih sustava te svakome od njih dovedemo istu energiju i zatim gledamo u kakvim su se dostupnim stanjima našli pojedini od tih sustava. Takav zamišljeni skup jednakih sustava naziva se statistički ansambl.

Ako u primjeru sustava s 210 dostupnih stanja zamislimo statistički ansambl od 21000 sustava, onda ćemo dobiti da se svako od dostupnih stanja pojavljuje u

oko 100 sustava u ansamblu.

U prethodnom prikazu uzimali smo kao da su dostupna stanja statičke pojave. To zapravo vrijedi samo u nekoj kratkoj vremenskoj periodu.

Ako postoji neka mala interakcija među spinovima, moguća je zamjena stanja polariziranog i nepolariziranog spina



Pri tome menja promjene ukupne energije. U takvim procesima jedno dostupno (mikroskopsko) stanje prelazi u drugo.

Kada bismo mogli "gledati" pojedina dostupna stanja u različitim trenucima opazili bismo da sustav prolazi otprilike jednak broj puta kroz svako od dostupnih stanja. To znači da se ona pojavljuju s jednakom vjerojatnošću.

Do sada smo radi jednostavnosti uzimali samo primjere sa spinskim polarizacijama. Pretpostavimo sada da smo sustavu od N paramagnetskih atoma doveli nešto više energije tako da su moguća i vibracijska polarizacija.

Dostupna stanja sada uključuju i razne kombinacije vibracijskih i spinskih pobudjenja.

U općenitom slučaju imamo i kombinacije s elektronskim pobudjenim stanjima.

Temeljni postulat statističke fizike vrijedi i u općenitom slučaju, tj. sva dostupna stanja su jednako vjerojatna.

Valjanost ovog postulata ne dokazujemo nego na temelju njega razvijemo sustavan opis toplinskih pojava. Teorijske rezultate uspoređujemo s eksperimentalnim. Slaganje uzimamo kao indirektnu potvrdu ispravnosti postulata.

1.5. Lokalne fluktuacije

Vratimo se na (hipotetički) sustav od $N=10$ paramagnetskih atoma kojima je dovedena energija za $n=4$ spinska pobudjenja.

Ukupno imamo 210 dostupnih stanja koja su sva jednako vjerojatna, pa je vjerojatnost svakog pojedinog dostupnog stanja

$$P = \frac{1}{210}$$

Zanimljivo da smo podijelili tih 10 atoma na 5 "lijevi" i 5 "desni".

Zanima nas vjerojatnost da spinska pobudjenja budu podjednako raspodijeljena na obje grupe, kao i odstupanja od toga.

Neka je n' broj spinskih pobudjenja u 5 "lijevi" atoma, a n'' u 5 "desni". Uvijek držimo $n' + n'' = n = 4$ ukupna spinska pobudjenja.

Imamo slijedeće slučajeve:

a) $n' = 4$

Na 5 raspoloživih mjesta na "lijevoj" strani moramo odstraniti 4 spinska poluteraja. To je moguće na

$$\binom{5}{4} = \frac{5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2}{4!} = 5 \text{ načina}$$

Istodobno mora biti $n'' = 0$ na "desnoj" strani što je moguće na

$$\binom{5}{0} = 1 \text{ način}$$

Ukupno je moguće odstraniti $n' = 4$ i $n'' = 0$ na $5 \times 1 = 5$ načina.

Svaki od tih načina predstavlja jedno dostupno stanje pa je ukupna vjerojatnost

$$P_{\substack{n'=4 \\ n''=0}} = \frac{5}{210}$$

b) $n' = 3$

Na 5 raspoloživih mjesta na "lijevoj" strani moramo odstraniti 3 spinska poluteraja. To je moguće na

$$\binom{5}{3} = \frac{5 \cdot 4 \cdot 3}{3!} = 10 \text{ načina}$$

Istodobno mora biti $n'' = 1$ na "desnoj" strani što je moguće na

$$\binom{5}{1} = 5 \text{ načina}$$

Svaki od 10 načina za $n' = 3$ na "lijevoj" strani može se kombinirati sa svakim od 5 načina za $n'' = 1$ na "desnoj" strani što daje ukupno $10 \times 5 = 50$ načina.

Ukupna vjerojatnost iznosi

$$P_{\substack{n'=3 \\ n''=1}} = \frac{50}{210}$$

c) $n' = 2$

To se može odstraniti na

$$\binom{5}{2} = \frac{5 \cdot 4}{2!} = 10 \text{ načina}$$

Također, $n'' = 2$ se može odstraniti na

$$\binom{5}{2} = 10 \text{ načina}$$

Ukupno se $n' = 2$ na "lijevoj" strani i $n'' = 2$ na "desnoj" strani može odstraniti na $10 \times 10 = 100$ načina.

$$P_{\substack{n'=2 \\ n''=2}} = \frac{100}{210}$$

d) $n' = 1$ i $n'' = 3$

To je simetrično sa slučajem b) pa imamo

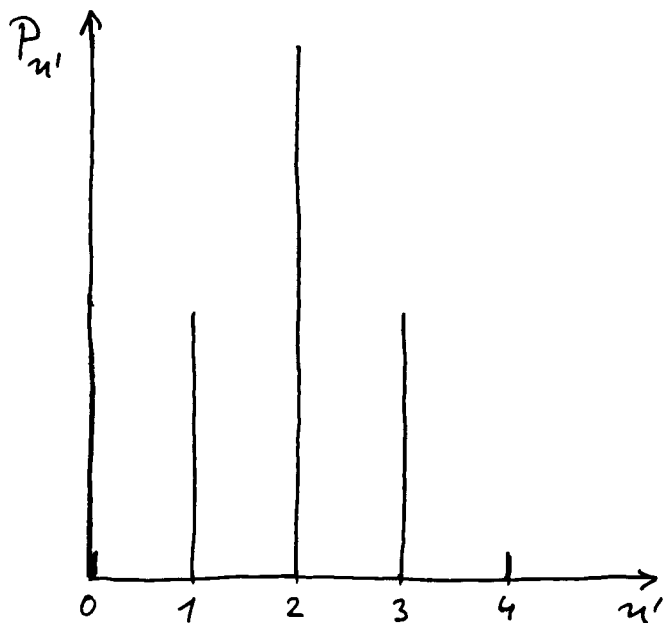
$$P_{\substack{n'=1 \\ n''=3}} = \frac{50}{210}$$

e) $n' = 0$ i $n'' = 4$

Kao za slučaj a) imamo

$$P_{\substack{n'=0 \\ n''=4}} = \frac{5}{210}$$

Grafički možemo prikazati vjerojatnosti za razne vrijednosti n'



Najvjerojatnija je vrijednost $n' = 2$. Tada je i $n'' = 2$, tj. imamo jednak broj pobrutenja s lijeve i desne strane.

Zaključujemo da je "jednolika" raspodjela spinskih pobrutenja najvjerojatnija.

Nejednolike raspodjele su manje vjerojatne. Najmanje vjerojatne su raspodjele s $n' = 0$ ili $n' = 4$, tj. one u kojima su sva pobrutenja sarus na jednoj strani. U navedenom primjeru vjerojatnost za krajnje nejednoliku raspodjelu pobrutenja u sustavu spinova manja je za 20 puta od maksimalne vjerojatnosti za jednoliku raspodjelu.

Napomena:

Sva su dostupna stanja jednako vjerojatna. Pojedina raspodjela pobrutenja postiže se određenim brojem dostupnih stanja.

U gornjem primjeru ukupan broj dostupnih stanja je 210 i svako od njih je jednako vjerojatno. Od tog broja imamo 100 dostupnih stanja u kojima je ostvarena jednolika raspodjela pobrutenja a svega 5 dostupnih stanja ostvaruje raspodjelu u kojoj su sva pobrutenja na desnoj strani.

Dakle, vjerojatnost raspodjele je posljedica broja dostupnih stanja kojima se one ostvaruju.

Kombinacija u sustavu s većim brojevima

Izraz $\binom{N}{u} = \frac{N \cdot (N-1) \cdot \dots \cdot (N-u+1)}{u!}$ možemo napisati na drugi način ako brojnik i nazivnik pomnožimo s $(N-u)!$ pa dobivamo

$$\binom{N}{u} = \frac{N!}{u!(N-u)!}$$

Za računanje faktoriјala velikih brojeva korisno je primijeniti Stirlingovu formulu

$$\ln N! = N(\ln N - 1) + \frac{1}{2} \ln(2\pi N)$$

U konkretnom slučaju izračunamo najprije

$$\ln \binom{N}{u} = \ln N! - \ln u! - \ln(N-u)!$$

a zatim antilogaritmiranjem dobijemo

$$\binom{N}{u} = e^{\ln \binom{N}{u}}$$

Primjer sustava od $N=100$ spinova i $u=40$ ukupno pobuđenja

Ovo je sustav koji je 10 puta veći od prethodnog. Ukupan broj dostupnih stanja iznosi $\binom{100}{40}$.

$$\ln \binom{100}{40} = \ln 100! - \ln 40! - \ln 60! = 64,6$$

$$\binom{100}{40} = e^{64,6} = 114 \cdot 10^{26}$$

Zapažanje: Ukupan broj dostupnih stanja nije samo 10 puta veći od prethodnog slučaja nego je porastao za mnogo redove veličine!

Sva dostupna stanja su jednako vjerojatna što znači da svako od njih ima pojedinačnu vjerojatnost

$$p = \frac{1}{114 \cdot 10^{26}}$$

Pojedinačna vjerojatnost je nizom malena.

Izračunajmo vjerojatnost za jednoliku raspodjelu. Na lijevoj strani se $u'=20$ pobuđenja može ostvariti na $\binom{50}{20}$ načina. Na desnoj strani također imamo $\binom{50}{20}$ načina za raspodjelu $u''=20$ pobuđenja. Prema tome, jednoliku raspodjelu s $u'=20$ i $u''=20$ možemo ostvariti kombinacijom bilo kojeg od $\binom{50}{20}$ načina na lijevoj strani i bilo kojim od $\binom{50}{20}$ načina na desnoj strani tj. ukupno na $\binom{50}{20} \cdot \binom{50}{20}$ načina.

$$\ln \left[\binom{50}{20} \cdot \binom{50}{20} \right] = \ln \binom{50}{20} + \ln \binom{50}{20} = 63,2$$

$$\binom{50}{20} \cdot \binom{50}{20} = e^{63,2} = 28 \cdot 10^{26}$$

Dakle, imamo $28 \cdot 10^{26}$ dostupnih stanja koja ostvaruju jednoliku raspodjelu.

Stoga je ukupna vjerojatnost za postizanje jednolike raspodjele pobudjenja

$$P_{\substack{n'=20 \\ n''=20}} = \frac{28 \cdot 10^{26}}{114 \cdot 10^{26}} = \frac{28}{114} \approx 0,25 \text{ (ili 25\%)}$$

Izračunajmo i vjerojatnosti za neka odstupanja od jednolike raspodjele. Npr. za $n'=18$ i $n''=22$ imamo

$$\ln \left[\binom{50}{18} \cdot \binom{50}{22} \right] = \ln \binom{50}{18} + \ln \binom{50}{22} = 62,74$$

$$\binom{50}{18} \cdot \binom{50}{22} = e^{62,74} = 17,7 \cdot 10^{26} \text{ dostupnih stanja}$$

$$P_{\substack{n'=18 \\ n''=22}} = \frac{17,7 \cdot 10^{26}}{114 \cdot 10^{26}} = \frac{17,7}{114} \approx 0,16 \text{ (ili 16\%)}$$

Za $n'=16$ i $n''=24$ dobivamo

$$P_{\substack{n'=16 \\ n''=24}} = \frac{6,25 \cdot 10^{26}}{114 \cdot 10^{26}} = \frac{6,25}{114} \approx 0,055 \text{ (ili 5,5\%)}$$

Vjerojatnost da se ostvari ovakva nejednolika raspodjela pobudjenja (odstupanje za ± 4) već je znatno manje od one za jednoliku raspodjelu.

Za veća odstupanja od jednolike raspodjele vjerojatnost još brže pada.

Za krajnje nejednoliku raspodjelu u kojoj su sva pobudjenja samo na jednoj strani, tj. $n'=0$ i $n''=40$ imamo vjerojatnost

$$P_{\substack{n'=0 \\ n''=40}} = \frac{1 \cdot 10^{10}}{114 \cdot 10^{26}} \approx 9 \cdot 10^{-19} \text{ (ili } 9 \cdot 10^{-17} \%)$$

Ova vjerojatnost je toliko mala da zapravo predstavlja nulu, tj. potpunu nevjerojatnost.

Napomena:

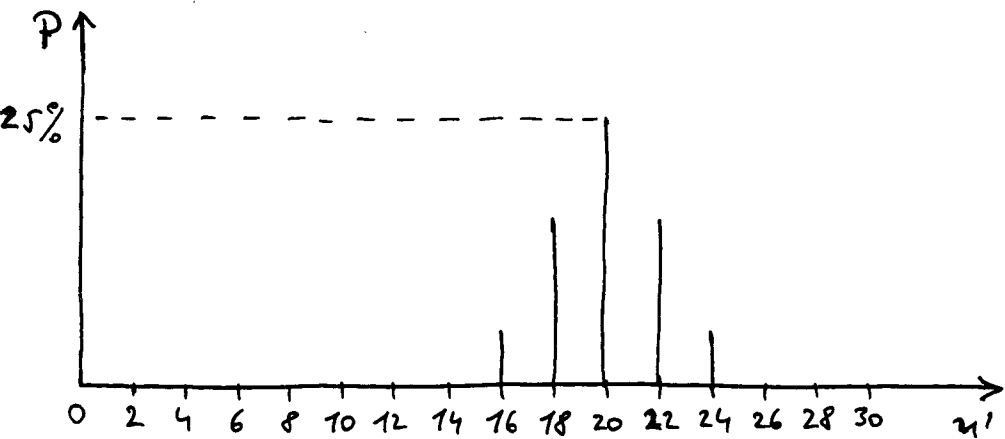
Tako se ova krajnje nejednolika raspodjela može ostvariti na 10^{10} dostupnih stanja (što je u apsolutnom smislu ogroman broj) ipak je ukupna vjerojatnost za tu raspodjelu praktički ravna nuli jer svih dostupnih stanja ima čak $114 \cdot 10^{26}$ (što je još za mnogo redova veličine veći broj).

Ako razmotrimo fizikalnu sliku u kojoj mikroskopska stanja prelaze iz jednog u drugo uslijed uzajamnih spinskih interakcija onda vjerojatnost nekog stanja izračunamo trajanjem života tog stanja unutar dužeg vremenskog perioda promatranja sustava. Za gornji slučaj dobivamo

$$P_{\substack{n'=0 \\ n''=40}} = \frac{1 \text{ sekunda}}{114 \cdot 10^{16} \text{ sekundi}} = \frac{1 \text{ sekunda}}{3,6 \cdot 10^{10} \text{ godine}}$$

Dakle, ako želimo dočuvjeti da se navedeni sustav nalazi 1 sekundu u stanju krajnje nejednolike raspodjele, morali bismo ga promatrati barem 36 milijardi godina !!
 Ovako velikom periodu vremena je sasvim izvan dosega ljudskog iskustva i stabilnosti uvjeta za održavanje različitog sustava od 100 spinova s 40 pobudjenja. Stoga je i razmatranje navedenog događaja bespredmetno.

Prikažimo dobivene vjerojatnosti pojedinih raspodjela P kao funkcije od n'



Najveću vjerojatnost ima raspodjela pobudjenja u kojoj je $n'=20$. Ostale vjerojatnosti naglo padaju kako se n' više razlikuje od 20.

Stanje s jednolikom raspodjelom pobudjenja u sustavu naziva se ravnotežnim stanjem. Stanje s nejednolikom raspodjelom naziva se lokalne fluktuacije.

Lokalne fluktuacije koje predstavljaju tek maleno odstupanje od ravnotežnog stanja pojavljuju se s osjetnom vjerojatnošću. Međutim, lokalne fluktuacije s velikim odstupanjem od ravnotežnog stanja praktički su nevjerojatne.

Gledajući na grafički prikaz vjerojatnosti pojedinih fluktuacija možemo odrediti one kod kojih je vjerojatnost pala na polovicu od one za ravnotežno stanje. U prethodnom primjeru to se ostvarenje približno za $n'=18$ i $n'=22$. Razliku ovih vrijednosti $\Delta n'$ uzimamo za mjerilo širine raspodjele fluktuacija.

Ako se \bar{n}' označimo vrijednost za ravnotežno stanje, onda je širina raspodjele fluktuacija

$$\Delta n' = \sqrt{\bar{n}'}$$

Ova se relacija može matematički dokazati u slučaju jako velikih brojeva.

U prethodnom slučaju ona približno vrijedi jer je $\bar{n}'=20$ te $\sqrt{20} \approx 4$ (zaokruženo na cijeli broj).

Ako uzmemo npr. sustav s 10 milijuna spinova i dademo mu ukupnu energiju koja je dostatna za 2 milijuna spinovih pobudjenja dobili bismo $\bar{n}'=1$ milijun pobudjenja s "lijeve" strane u ravnotežnom

stanju. Širina raspodjele fluktuacija iznosi $\Delta u' = \sqrt{10^6} = 1000$. Dakle, vjerojatne fluktuacije su one u kojima u' odstupa od \bar{u}' za male iznose unutar ± 500 , što znači da se u' pojavljuje unutar intervale $999500 < u' < 1000500$. To je uzak interval!!

Korisno je još razmotriti relativnu širinu raspodjele fluktuacija

$$\frac{\Delta u'}{\bar{u}'} = \frac{\sqrt{\bar{u}'}}{\bar{u}'} = \frac{1}{\sqrt{\bar{u}'}}$$

Ako uzmemo sustav s većim brojem atoma i spinskih pobuđenja, relativna širina raspodjele fluktuacija se smanjuje.

Napomena:

Ako uzmemo veći sustav u kojem je \bar{u}' veći broj onda i širina raspodjele fluktuacija $\Delta u'$ raste u apsolutnom iznosu ali taj rast je sporiji nego ovaj od \bar{u}' ($\Delta u' = \sqrt{\bar{u}'}$). Zato se relativna širina raspodjele fluktuacije smanjuje.

U gornjem primjeru s $\bar{u}' = 1$ milijun imamo

$$\frac{\Delta u'}{\bar{u}'} = \frac{1}{\sqrt{10^6}} = 0,001 \quad (\text{ili } 0,1\%)$$

Dakle, jednolike raspodjele pobuđenja koja se u tome sustavu ostvaruje za $\bar{u}' = 10^6$ je vrlo stabilna. Vjerojatna su samo male odstupanja u iznosu od 0,1% (ili 1‰).

U većem sustavu relativno odstupanje bilo bi još manje.

Općenito o lokalnim fluktuacijama

U dosadašnjim smo razmatranjima radi jednostavnosti uzimali podjelu sustava samo na "lijevi" i "desni" dio.

Ako sustav ima velik broj atoma i dovedena mu je ukupna energija koja je dostatna za velik broj pobuđenja onda možemo promatrati bilo koji dio ukupnog sustava.

U stanju jednolike raspodjele pobuđenja u cijelome sustavu imat ćemo u promatranoj dijelu onoliko pobuđenja koliko to odgovara njegovim proporcijama prema cjelini. To je najvjerojatnija raspodjela.

Možemo sada se u' označiti broj pobuđenja u tom lokalnom dijelu sustava. Postoji neki broj \bar{u}' pobuđenja u tom dijelu koji se javlja kao najvjerojatniji. Odstupanja od tog broja su lokalne fluktuacije.

U realnim sustavima ima ograničen broj atoma.
Npr. u 1cm^3 čvrste tvari ima oko 10^{22} atoma.
Stoga čak i u sitnoj djelići tog sustava
ima još uvijek ograničen broj atoma. Npr. u
jednoj milijuntki spomenutog uzorka bilo
bi 10^{16} atoma !!

Ako promatramo dio ima u stanju ravnoteže
vjerovatnoća pobudjenja \bar{n}' onda se vjerovatnoće
fluktuacije nalaze unutar širine $\Delta n' = \sqrt{\bar{n}'}$.
Relativna odstupanja od ravnotežnog
stanja su

$$\frac{\Delta n'}{\bar{n}'} = \frac{1}{\sqrt{\bar{n}'}}$$

Npr. ako je $\bar{n}' = 10^{12}$, onda n' fluktira oko
vrijednosti \bar{n}' za $\frac{\Delta n'}{\bar{n}'} = 10^{-6}$ (ili $10^{-4}\%$).

Napomena:

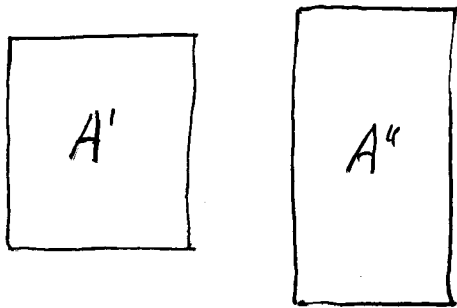
Sve ove rezultate dobili smo na temelju
postulata o jednakoj vjerovatnosti svih
dostupnih stanja.

Pojedinačno gledano, jednako je vjerovatno
neko dostupno stanje kojim se ostvarenje
jako nejednolika raspodjela pobudjenja kao
i ono dostupno stanje kojim se ostvarenje
jednolika raspodjela. Razlika je, međutim, u
broju takvih dostupnih stanja !!

2. TOPLINSKO MEĐUDJELOVANJE

2.1. Toplinska ravnoteža

Razmotrimo dva atomska sustava A' i A'' od kojih svaki ima definirano makroskopsko stanje.



Sustav A' ima N' atoma u volumenu V' i ukupnu energiju E'_0 koja može biti raspodijeljena na $\Omega'(E'_0)$ dostupnih stanja.

Sustav A'' ima N'' atoma u volumenu V'' i ukupnu energiju E''_0 koja može biti raspodijeljena na $\Omega''(E''_0)$ dostupnih stanja.

Što se zbiva ako u $t=0$ dovedemo dva sustava u dodir tako da mogu izmjenjivati energiju na razini atoma?

Razjasnimo ovaj proces na hipotetičkom primjeru dvoju sustava sa malim brojem spinova.

Neka A' ima $N'=10$ spinova i energiju E'_0 koja odgovara iznosu od $n'_0=4$ spinska pobuđenja. Ukupan broj dostupnih stanja u A' iznosi

$$\Omega'(E'_0) = \binom{N'}{n'_0} = \binom{10}{4} = 210$$

Neka sustav A'' ima također $N''=10$ spinova ali energiju E''_0 koja je dostatna za svega $n''_0=2$ spinska pobuđenja. Broj dostupnih stanja u A'' iznosi

$$\Omega''(E''_0) = \binom{N''}{n''_0} = \binom{10}{2} = 45$$

Gledajući ukupno oba sustava, mogli bismo kombinirati bilo koje od $\Omega'(E'_0)$ stanja sustava A' s bilo kojim od $\Omega''(E''_0)$ stanja sustava A'' pa je ukupan broj dostupnih stanja

$$\Omega'(E'_0) \cdot \Omega''(E''_0) = 210 \cdot 45 = 9450$$

To je situacija koja vrijedi do trenutka $t=0$ (zato smo stavljali indeks "nula").

Nakon trenutka $t=0$ omogućen je prijelaz energije iz jednog sustava u drugi. Stoga se otvaraju mnoge druge mogućnosti raspodjele spinskih pobuđenja. Prijašnji sustavi A' i A'' postaju pod-sustavi (npr. "lijevi" i "desni") cijelog sustava A koji ima ukupno $N=20$ spinova i ukupnu energiju E koja odgovara broju od $n=6$ spinskih pobuđenja.

Broj dostupnih stanja ukupnog sustava A iznosi

$$\Omega(E) = \binom{N}{n} = \binom{20}{6} = 38760$$

To je mnogo veći broj od onog za $t \leq 0$!!

Naime, u tome broju su i raspodjele spinskih pobuđenja u kojima je $n' \neq n_0$ te $n'' \neq n_0$.

Npr. jednolika raspodjela pobuđenja na "lijevoj" i "desnoj" strani ostvaruje se na

$$\binom{10}{3} \cdot \binom{10}{3} = 120 \cdot 120 = 14400 \text{ dostupnih stanja}$$

Očito je da se jednolika raspodjela s $n'=n''=3$ ostvaruje na puno veći broj dostupnih stanja od raspodjele s $n_0=4$ i $n_0=2$. Stoga je jednolika raspodjela vjerovatnija.

Možemo reći da je spajanjem sustava A' i A'' u trenutku $t=0$ nastao sustav A koji se ne nalazi trenutno u stanju unutarnje ravnoteže. Kažemo da je on u neravnotežnom stanju.

Stanje sustava u $t=0$ odgovara jednoj fluktuaciji (odstupanju od ravnotežnog stanja) koja je u trajnim okolnostima malu vjerovatna. Stoga sustav A teži u stanje veće vjerovatnosti. Proces se odvija tako da jedno dostupno stanje prelazi u drugo uslijed interakcija među atomima (uračunani prijenos energije s jednog atoma na drugi). To je bit procesa toplinskog međudjelovanja.

Kažemo da je sustav prešao iz stanja toplinske neravnoteže u stanje toplinske ravnoteže.

Sustav se nalazi u stanju unutarnje toplinske ravnoteže ako su razne energijska pobuđenja jednoliko raspoređena u sustavu. To vrijedi općenito za sve sustave a ne samo za navedeni hipotetički sustav sa spinovima.

Vrijeme koje je potrebno da sustav postigne toplinsku ravnotežu naziva se relaksacijsko vrijeme.

Relaksacijsko vrijeme ovisi o prirodi sustava. Ono može iznositi svega djelić sekunde (npr. uspostava toplinske ravnoteže u plinu), no može biti i nekoliko minuta (npr. u nekom metalu) pa i nekoliko sati (npr. u stiroponu).

Kada je jednom uspostavljena unutarnja toplinska ravnoteža onda su vjerojatne samo relativno male lokalne fluktuacije u skladu s pravilima opisanim u prethodnom poglavlju.

Lokalne fluktuacije koje bi predstavljale veće odstupanje od ravnotežnog stanja praktički su nevjerojatne.

Stoga se sustav prepunten sam sebi neće nikada vratiti u ono početno stanje u kojem se nalazio u $t=0$. Kažemo da je proces toplinskog međudjelovanja nepovratan ili ireverzibilan.

Ovo je bit toplinskog međudjelovanja koja je objašnjena pomoću statističke fizike.

Općenito za dva sustava A' i A'' pišemo (uvodevajući da je $E'+E''=E=k\omega t$.)

$$P(E') = \frac{\Omega'(E') \Omega''(E-E')}{\Omega(E)}$$

$\Omega(E)$ - broj dostupnih stanja cijelog sustava A za danu ukupnu energiju E

Ako energija E' (i E'') sadrži ograničan broj elementarnih pobuđenja (spinskih, vibracijskih, elektronskih) onda možemo reći da dodavanjem jednog po jednog pobuđenja praktički kontinuirano mijenjemo E' (i E'').

Možemo li $\Omega'(E')$ tretirati kao funkciju kontinuirane varijable E' ?

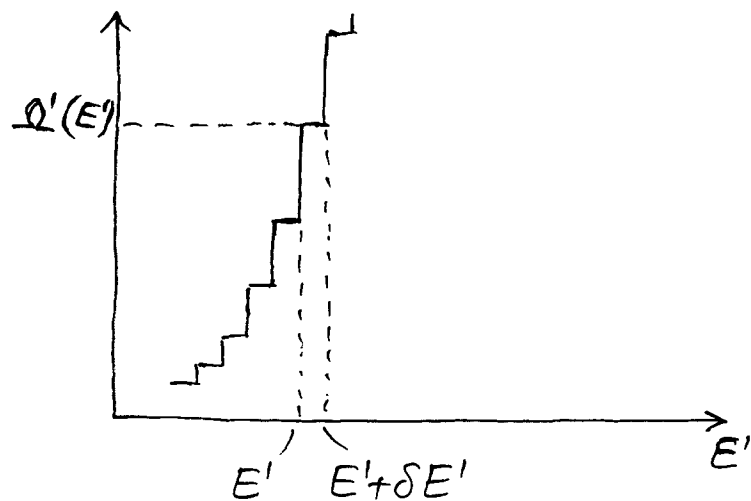
Ako kažemo da za svaku energiju E' u kontinuumu imamo neki broj stanja, onda bi u nekom konačnom intervalu $\delta E'$ trebalo biti beskonačno mnogo stanja (zbog beskonačno mnogo točaka E' u $\delta E'$) a to ne odgovara stvarnosti.

Dakle, konačan broj stanja ne smijemo pripisati nekoj vrijednosti E' kontinuirane varijable, nego intervalu $\delta E'$.

Kada E' tretiramo kao kontinuiranu varijablu uvodimo značenje

$\Omega'(E')$ - broj dostupnih stanja u intervalu između E' i $E'+\delta E'$

Podijelimo cijelo područje energija (E' se može kretati od 0 do E) u intervale širine $\delta E'$.

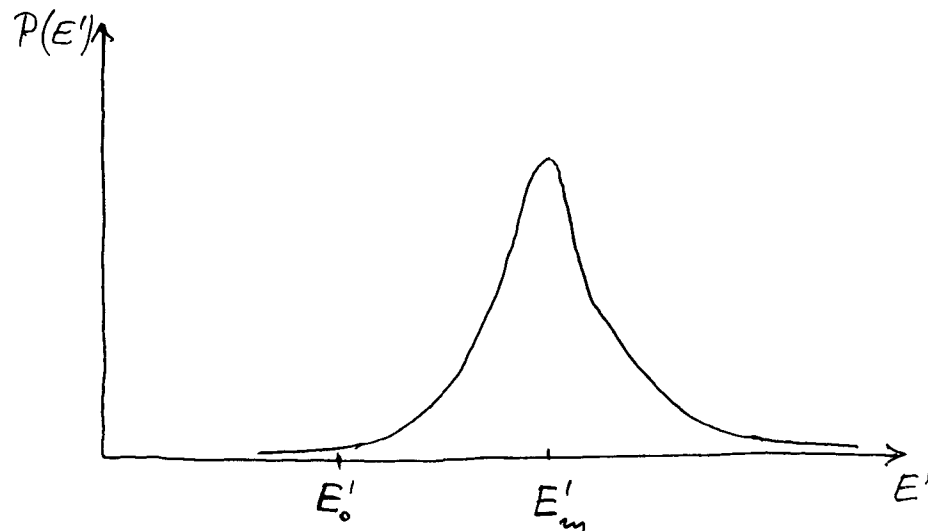


Interval $\delta E'$ možemo odabrati dovoljno malim da $\Omega'(E')$ postane praktički kontinuirana funkcija od E' .

Napomena:

Možemo imati na umu da se E' ipak diskretno povećava putem elementarnih pobudjenja. Stoga $\delta E'$ mora biti veliko u odnosu prema elementarnim pobudjenjima.

Vjerojatnost $P(E')$ postaje također kontinuirana funkcija



Ako je u $t=0$ sustav A' imao energiju E'_0 (a sustav A'' energiju $E''_0 = E - E'_0$) i zatim se omogućiti razmjena energije između A' i A'' na razini atoma, energija sustava A' se mijenja od E'_0 prema E'_m za koju je $P(E')$ maksimalna

$$\frac{\partial P(E')}{\partial E'} = \frac{1}{\Omega(E)} \left[\frac{\partial \Omega'(E')}{\partial E'} \Omega''(E'') + \Omega'(E') \frac{\partial \Omega''(E'')}{\partial E'} \right] = 0$$

$$E' + E'' = E = \text{konst.} \implies E'' = E - E'$$

$$\frac{\partial \Omega''(E'')}{\partial E'} = \frac{\partial \Omega''(E'')}{\partial E''} \frac{\partial E''}{\partial E'} = \underbrace{-1}_{-1} \frac{\partial \Omega''(E'')}{\partial E''}$$

$$\frac{\partial P(E')}{\partial E'} = \underbrace{\frac{\Omega'(E') \Omega''(E'')}{\Omega(E)}}_{P(E')} \left[\frac{1}{\Omega'(E')} \frac{\partial \Omega'(E')}{\partial E'} - \frac{1}{\Omega''(E'')} \frac{\partial \Omega''(E'')}{\partial E''} \right] = 0$$

$$\frac{1}{P(E')} \frac{\partial P(E')}{\partial E'} = \frac{1}{\Omega'(E')} \frac{\partial \Omega'(E')}{\partial E'} - \frac{1}{\Omega''(E'')} \frac{\partial \Omega''(E'')}{\partial E''} = 0$$

Uvjet toplinske ravnoteže između sustava
A' i A''

$$\boxed{\frac{1}{\Omega'(E')} \frac{\partial \Omega'(E')}{\partial E'} = \frac{1}{\Omega''(E'')} \frac{\partial \Omega''(E'')}{\partial E''}}$$

Uvjet je postignut za neku vrijednost E'_m (i $E''_m = E - E'_m$).

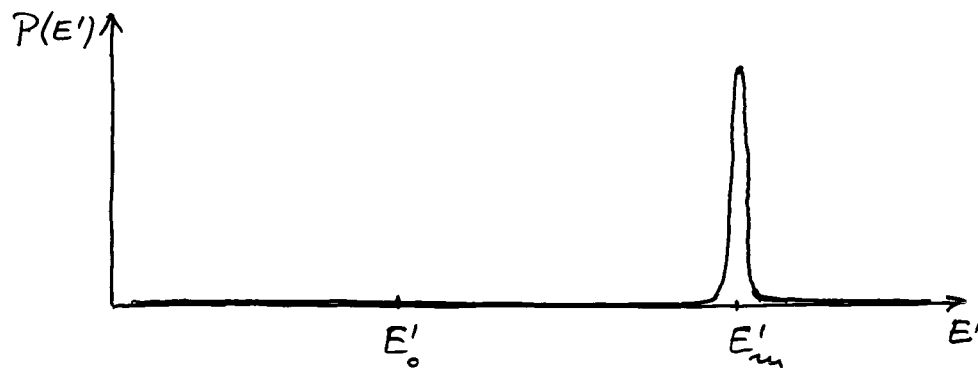
Možemo interpretirati

$$\frac{1}{\Omega'(E')} \frac{\partial \Omega'(E')}{\partial E'} = \frac{\frac{\partial \Omega'(E')}{\partial E'}}{\Omega'(E')} = \frac{\text{nazlost promjene broja stanja na } E'}{\text{broj stanja na } E'}$$

= relativna nazlost promjene broja stanja na E'

Toplinska ravnoteža između A' i A'' postigne se onda kada se izjednače relativne nazlosti promjene broja dostupnih stanja u A' i A''.

U sustavu s velikim brojem atoma i ukupnom energijom koja sadrži mnogo pobuđenja, $P(E')$ ima oštar maksimum na E'_m , tj. moguće su relativno male fluktuacije oko E'_m .



Promjena energije sustava A'

$$\Delta E' = E'_m - E'_0 = Q'$$

uzima se apsorbirana toplota ($Q' > 0$).

Istodobno sustav A'' predaje toplinu ($Q'' < 0$)

$$\Delta E'' = E''_m - E''_0 = Q''$$

$$Q'' = (E - E'_m) - (E - E'_0) = -(E'_m - E'_0) = -Q'$$

$$\boxed{Q' + Q'' = 0}$$

U toplinskom međudjelovanju sustav A' apsorbira onoliko topline koliko mu je sustav A'' preda u skladu sa zakonom o očuvanju energije.

2.2. Temperature

Tijelo koje predaje toplinu u procesu toplinskog međudjelovanja nazivamo toplijim a tijelo koje apsorbuje toplinu nazivamo hladnijim.

Tijelo samo općenito

$$\frac{1}{P(E')} \frac{\partial P(E')}{\partial E'} = \frac{1}{\Omega'(E')} \frac{\partial \Omega'(E')}{\partial E'} - \frac{1}{\Omega''(E'')} \frac{\partial \Omega''(E'')}{\partial E''}$$
$$= \beta'(E') - \beta''(E'')$$

Veličina $\beta'(E')$ ovisi samo o stanju podustave A' a veličina $\beta''(E'')$ ovisi samo o stanju podustave A'' .

Za $E' < E''$ imamo

$$\frac{\partial P(E')}{\partial E'} > 0 \implies \beta'(E') > \beta''(E'')$$

Odnos veličine $\beta'(E')$ prema $\beta''(E'')$ određuje neravnotežu (ili ravnotežu) dvaju podustava.

Za $E' < E''$ podustav A' će primati toplinu, tj. A' je hladniji.

Dakle, hladniji podustav ima veći β .

Prikladno nam je uvesti jednu veličinu koja bi za hladniji sustav bila manja (a za topliji veća)

Definiramo apsolutnu temperaturu $T'(E')$ sustava A' pri energiji E'

$$\beta'(E') = \frac{1}{\Omega'(E')} \frac{\partial \Omega'(E')}{\partial E'} = \frac{1}{k_B T'(E')}$$

Veličina $\beta'(E')$ ima određenu vrijednost (izražen u J^{-1}) za dati sustav A' pri energiji E' .

Prema tome, veličina $k_B T'(E')$ također ima određenu vrijednost (izražen u J) za dati sustav A' pri energiji E' .

Pisarije te veličine u obliku produkta jedne konstante (k_B) i apsolutne temperature (T') je dogovor.

k_B - Boltzmanova konstanta

(Kasnije ćemo doporovno odrediti jediniцу za apsolutnu temperaturu iz čega onda slijedi vrijednost za k_B).

Iz prethodnog razmatranja slijedi da se toplinska ravnoteža između A' i A'' postići za

$$\frac{\partial P}{\partial E'} = 0 \Rightarrow \beta'(E'_m) = \beta''(E''_m)$$

$$T'(E'_m) = T''(E''_m)$$

U toplinskoj ravnoteži izjednačene su apsolutne temperature sustava A' i A'' .

Nulti zakon termodinamike

Klasična termodinamika razvijala se bez oslonca na statističku fiziku. Tijekom vremena formulirani su prvi, drugi i treći zakon termodinamike (o tome u kasnijim poglavljima).

Kasnije se uvidjela potreba za uvođenjem zakona koji bi definirao toplinsku ravnotežu. Da bi slijed zaključivanja u klasičnoj termodinamici bio logičan trebalo bi taj zakon staviti ispred prvoga, pa je stoga nazvan "nulti" zakon termodinamike.

Nulti zakon termodinamike kaže:

Ako je tijelo A u toplinskoj ravnoteži sa tijelom B , te ako je tijelo B u toplinskoj ravnoteži sa tijelom C , onda su i tijela A i C u uzajamnoj toplinskoj ravnoteži.

Dublji smisao ovog zakona je u tome da se putem toplinske ravnoteže utvrdjuje neko stanje tijela. Veličina kojom se obilježava stanje tijela nazvana je termodinamička temperatura.

Navedimo neki drugi primjer odnosa između A , B i C . Ako spoj A kemijski reagira s B , te ako spoj B reagira sa C , to ne znači da spoj A hoće reagirati sa C .

Pitanje reakcije spoja A s nekim drugim spojem ne ovisi samo o spoju A pa ne možemo govoriti o nekom "stanju" spoja A , odnosno ne možemo pripisati spoju A neku veličinu kojom bi se obilježilo to "stanje".

Temperatura nekog tijela ovisi samo o stanju dotičnog tijela a ne o specifičnom odnosu prema nekom drugom tijelu. Dotično tijelo će biti u termodinamičkoj ravnoteži sa svim tijelima koja imaju jednaku temperaturu kao i dotično tijelo.

Klasična termodinamika postulira postojanje stanja tijela koje se opiruje temperaturom ali ne može objasniti urok postojanja takvog stanja, odnosno njegovu prirodu. To daje statistička fizika.

Svaki sustav koji se nalazi u nekoj makroskopskoj stanju s ukupnom energijom E koja može biti raspoređena na razini atoma i molekula na $\Omega(E)$ načina (mikroskopska stanja) ima apsolutnu temperaturu danu izrazom

$$\beta(E) = \frac{1}{\Omega(E)} \frac{\partial \Omega(E)}{\partial E} = \frac{1}{k_B T(E)}$$

Temperatura je, dakle, posljedica ovisnosti broja dostupnih stanja o energiji u danome sustavu.

Očito je da tako definirana temperatura nekog sustava ovisi samo o stanju tog sustava (a ne i o veličinama u bilo kojem drugom sustavu).

Stoga nulti zakon termodinamike logično slijedi iz statističke fizike.

Apsolutna temperatura $T(E)$ je vastula funkcija energije E raspodijeljene u tome sustavu na razini atoma.

Kod dovođenja dvaju tijela (sustava) u toplinski kontakt nastaje međudjelovanje (izmjena energije).

Ako dva sustava imaju iste temperature, njihovim dovođenjem u toplinski kontakt oni zadržavaju ravnotežno stanje.

Ako temperature dvaju sustava nisu jednake njihovim dovođenjem u toplinski kontakt nastaje neravnotežno stanje. Toplina prelazi sa sustava više temperature na sustav niže temperature dok se ne uspostavi toplinska ravnoteža na novoj temperaturi zajedničkoj za oba sustava.

2.3. Entropija

Iz matematike nam je poznato

$$\frac{\partial}{\partial x} \ln f(x) = \frac{1}{f(x)} \frac{\partial f(x)}{\partial x}$$

za bilo koju funkciju $f(x)$. To nas motivira da uvedemo funkciju

$$S(E) = k_B \ln \Omega(E)$$

Veličina $S(E)$ naziva se entropija sustava za danu energiju E raspodijeljenom u njemu na razini atoma.

Možemo izračunati

$$\frac{\partial S(E)}{\partial E} = k_B \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega(E) = k_B \frac{1}{\Omega(E)} \frac{\partial \Omega(E)}{\partial E} = \frac{1}{k_B T(E)}$$

$$\frac{1}{T(E)} = \frac{\partial S(E)}{\partial E}$$

Juvernna vrijednost apsolutne temperature sustava jednaka je naglosti porasta entropije sustava kod povećanja njegove energije.

Kako se (vrlo općenito) entropija mijenja s energijom E koja se dovodi sustavu?

a) Za visoke energije:

$T(E)$ je rastuća funkcija od E

$\Rightarrow \frac{\partial S(E)}{\partial E}$ se smanjuje kada E raste

(zbog $T(E) > 0 \Rightarrow \frac{\partial S(E)}{\partial E} > 0$, tj. entropija raste ali sve sporije)

b) Za niske energije:

Kada nestaju svi pobudjenja na razini atoma

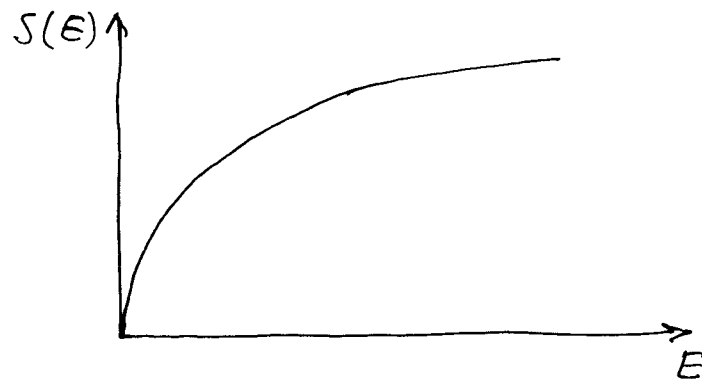
$E \rightarrow 0 \Rightarrow$ broj dostupnih stanja $\Omega \rightarrow 1$

tj. preostaje samo jedno dostupno mikroskopsko stanje a to je ono u kojemu nema niti jednog pobudjenja (osnovno stanje).

Zbog $\ln 1 = 0$ imamo

$$E \rightarrow 0 \Rightarrow \Omega \rightarrow 1 \Rightarrow S = k_B \ln \Omega \rightarrow 0$$

Ako spojimo (a) i (b), imamo kvalitativno ponašanje entropije za bilo koji sustav



Nagib $\frac{\partial S(E)}{\partial E}$ se povećava za $E \rightarrow 0$, no pitanje je da li ide prema konačnoj (velikoj) vrijednosti ili raste u beskonačnost?

Ekvivalentno pitanje je (zbog $\frac{1}{T(E)} = \frac{\partial S(E)}{\partial E}$) da li apsolutna temperatura $T(E)$ teži konačnoj (malenoj) vrijednosti za $E \rightarrow 0$ ili teži u nulu $T(E) \rightarrow 0$?

Za $E \rightarrow 0$ dolazimo do svega nekoliko pobuđenja u sustavu i tada više ne možemo energiju smatrati kontinuiranom varijablom.

Zamislimo da u sustav s velikim brojem atoma (npr. $N = 10^{20}$) unesemo jednu jedino pobuđenje neke vrste.

Broj dostupnih stanja poraste od 1 na N , pa entropija poraste od 0 do $k_B \ln N$.

Dakle,

$\frac{\Delta S}{\Delta E}$ je jako veliko (jer je ΔE energija samo jednog pobuđenja, a to je jako malen iznos)

Stanje $E=0$ (osnovno stanje) možemo se približiti po volji blizu ako zamislimo da energija pobuđenja može postati po volji malena

$$\Delta E \rightarrow 0 \Rightarrow \frac{\Delta S}{\Delta E} \rightarrow \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{E=0} = \infty \Rightarrow \boxed{T \rightarrow 0}$$

(Ako zamislimo da $\Delta E \rightarrow 0$, uveli smo kontinuiranost energije pa time i mogućnost derivacije u granici $E \rightarrow 0$, tj. u osnovnom stanju.)

Time smo postigli veću rekvizit:

Temperatura apsolutne nule odgovara stanju u kojemu nemu niti jednog atomskog pobuđenja u sustavu, tj. svi atomi su u osnovnom stanju.

$$\boxed{E \rightarrow 0 \Rightarrow \begin{matrix} T \rightarrow 0 \\ S \rightarrow 0 \end{matrix}}$$

Entropija kao nered

Za $E=0$ imamo samo jedno dostupno mikroskopsko stanje. Možemo reći da to predstavlja red u sustavu. Tada je $S=0$.

Za $E \neq 0$ povećava se broj dostupnih stanja, tj. broj načina na koji možemo rasporediti energiju. To zovemo povećanjem nereda. Tada je $S \neq 0$.

Dogovorimo smatramo entropiju mjerom za nered u sustavu.

Razmotrimo proces uspostave toplinske ravnoteže između sustava A' i A'' .

$$U \quad t=0 \quad P(E_0') = \frac{\Omega'(E_0') \Omega''(E_0'')}{\Omega(E)}$$

U ravnoteži

$$P(E_m) = \frac{\Omega'(E_m) \Omega''(E_m)}{\Omega(E)}$$

$$P(E_m) > P(E_0) \Rightarrow \Omega'(E_m) \Omega''(E_m) > \Omega'(E_0) \Omega''(E_0)$$

Možemo logaritmirati produkte

$$\ln \Omega'(E_m) + \ln \Omega''(E_m) > \ln \Omega'(E_0) + \ln \Omega''(E_0) \quad / \cdot k_B$$

$$S'_m + S''_m > S'_0 + S''_0$$

entropije $A' : A''$
u ravnoteži

entropije $A' : A''$
u $t=0$

$$S_m > S_0$$

U procesu uspostave toplinske ravnoteže entropije sustava se poveća.

Možemo reći da sustav teži u stanje maksimalnog mogućeg nered.

Ako gledamo pojedine podustave $A' : A''$

$$(S'_m - S'_0) + (S''_m - S''_0) > 0$$

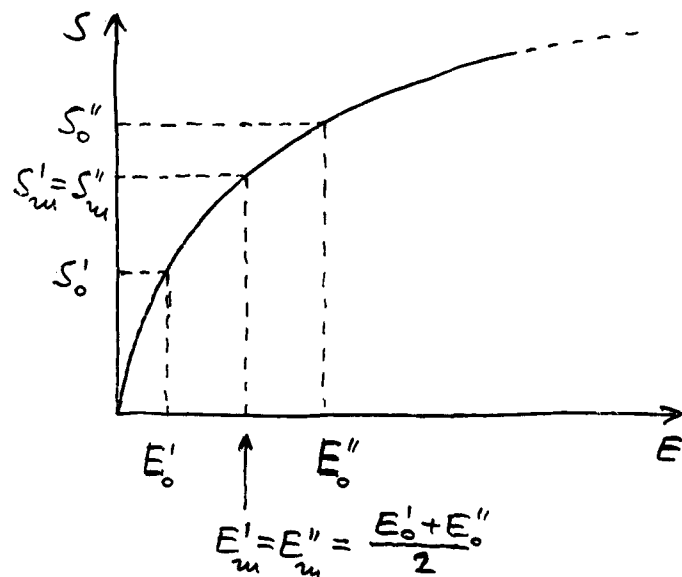
$$\Delta S' + \Delta S'' > 0$$

Za $E_0 < E_m$ podustav A' povećava entropiju $\Delta S' > 0$.

Međutim, istodobno imamo $E_0 > E_m$ pa A'' smanjuje entropiju $\Delta S'' < 0$.

Zbroj nije nula. Ukupna promjena entropije je pozitivna $\Delta S > 0$, tj. $S_m > S_0$.

Ovaj smo zaključak izveli razmatrajući analitički izraz za vjerojatnost $P(E')$. Konisno je predložiti i jedan grafički izvod. Neka su sustavi A' i A'' jednaki po sastavu. Tada je ovisnost entropije o energiji $S(E)$ jednaka u oba sustava (tj. radi se o istoj analitičkoj funkciji)



Neka je u $t=0$ sustav A' imao manje energije nego A'' , tj. $E'_0 < E''_0$. Budući da su sustavi jednaki, energije će im se u procesu uspostave toplinske ravnoteže izjednačiti.

Drugim riječima, ukupna energija ($E_0' + E_0''$) se jednoliko raspodijeli na dva sustava tako da imamo $E_m' = E_m'' = \frac{E_0' + E_0''}{2}$, tj. aritmetičku sredinu.

Međutim, zbog zakrivljenosti funkcije $S(E)$, entropije sustava u ravnotežnom stanju $S_m' = S_m''$ nisu jednake aritmetičkoj sredini entropija u $t=0$. Sustav A' povećava svoju entropiju za veći iznos nego što A'' smanjuje svoju entropiju.

Prema tome, ukupna entropija cijelog sustava poraste u procesu uspostave toplinske ravnoteže ($\Delta S > 0$).

Ovaj grafički prikaz je pogodan zbog svoje zornosti. Međutim, on je ograničen na slučaj jednakih sustava. Kod nejednakih sustava krivulje $S(E)$ su različite pa grafičko dokazivanje porasta entropije nije moguće. Međutim, analitički dokaz razmatranjem vjerojatnosti $P(E')$ je sasvim općenit.

2.4. Kanovska raspodjela

Razmotrimo opet sustave A' i A'' koji su u toplinskom kontaktu, tj. mogu uzajamno izmjenjivati energiju. Vjerojatnost da A' ima energiju E' iznosi

$$P(E') = \frac{\Omega'(E') \Omega''(E-E')}{\Omega(E)}$$

Zamislimo sada da je sustav A'' mnogo veći od A' (npr. milijun ili više puta). Tada sustav A'' djeluje kao toplinski spremnik.

Naime, u uvjetima toplinske ravnoteže (koja uključuje stanje maksimalne vjerojatnosti i fluktuacije oko njege) energija E' je mnogo manja od E'' (npr. milijun ili više puta!!). Ako u uzajamnoj izmjeni energije sustav A'' preda (ili primi) energiju ΔE sustavu A' , time se energija E' može značajnije promijeniti (npr. za 20%, ili čak 100%) dok je promjena E'' procentualno beznačajna.

Budući da apsolutna temperatura sustava A'' ovisi o iznosu energije E'' , možemo reći da ona ostaje praktički konstantna kod neke izmjene energije ΔE sa sustavom A' .

Pitanje:

Možemo li očekivati da svaki toplinski sprennik na temperaturi T ima jednak učinak na sustav A' koji je doveden u toplinski ravnotežu sa sprennikom?

Drugim riječima, možemo li vjerojatnost $P(E')$ izraziti tako da uvrstimo funkciju $\Omega''(E-E')$ koja predstavlja određen sustav A'' imamo izraz koji ovisi o apsolutnoj temperaturi T sprennika pa može predstavljati bilo koji sustav A'' ?

Ispitajmo razvoj u red

$$\Omega''(E-E') = \Omega''(E) - \frac{\partial \Omega''}{\partial E''} E' + \dots$$

Aproximacija je prihvatljiva ako članovi u redu naglo opadaju, tj. ako je

$$\frac{\frac{\partial \Omega''}{\partial E''} E'}{\Omega''} \ll 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{E'}{k_B T} \ll 1$$

Ovaj uvjet nije u pravilu zadovoljen (o tome će biti riječi kasnije).

Razlog neuspjeha razvoja leži u tome što je $\Omega''(E-E')$ jako promjenjiva funkcija.

Ispitajmo razvoj u red funkcije $\ln \Omega''(E-E')$ koja se znatno sporije mijenja

$$\ln \Omega''(E-E') = \ln \Omega''(E) - \underbrace{\frac{1}{\Omega''} \frac{\partial \Omega''}{\partial E''}}_{\frac{1}{k_B T}} E' + \dots$$

Omjer članova je

$$\frac{\frac{E'}{k_B T}}{\ln \Omega''(E)} \ll 1 \quad \checkmark$$

Što možemo uvijek zadovoljiti ako uzmemo dovoljno velik toplinski sprennik tako da $\ln \Omega''(E)$ postane po volji velik.

Iz gornjeg razvoja slijedi

$$\ln \Omega''(E-E') - \ln \Omega''(E) = -\frac{E'}{k_B T}$$

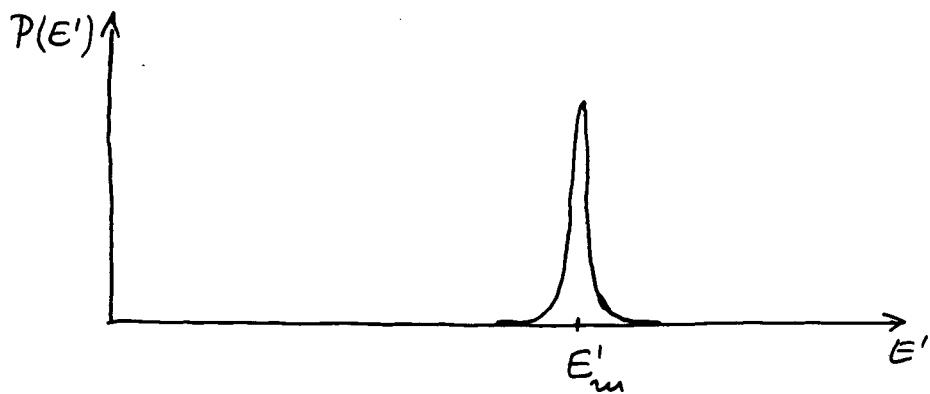
$$\ln \frac{\Omega''(E-E')}{\Omega''(E)} = -\frac{E'}{k_B T} \quad \Rightarrow \quad \Omega''(E-E') = \Omega''(E) e^{-\frac{E'}{k_B T}}$$

Uvrštavanjem u izraz za $P(E')$ dobivamo

$$P(E') = \underbrace{\frac{\Omega''(E)}{\Omega(E)}}_C \Omega'(E') e^{-\frac{E'}{k_B T}}$$

C (konstanta koja ne ovisi o E')

Ovaj izraz za $P(E')$ mora biti ekvivalentan prijašnjemu, tj. mora biti:



Možemo sada reći da uska raspodjela vjerojatnosti $P(E')$ nastaje kao posljedica produkta uglo rastuće funkcije $\Omega'(E')$ i uglo padajuće funkcije $e^{-\frac{E'}{k_B T}}$.

Napomena:

Sustav A' je po pretpostavci mnogo veći od spregnutika A'' ali ipak smatramo da je i A' makroskopski sustav s mnogo atoma. Energija E' sadrži mnoštvo atomskih pobuđenja pa funkcija $\Omega'(E')$ uglo raste.

Vjerojatnost

$$P(E') = C \Omega'(E') e^{-\frac{E'}{k_B T}}$$

je ukupna vjerojatnost da sustav A' bude u bilo kojemu od mikroskopskih stanja energije $E_r \approx E'$. (Neke "r" bude indeks za formalnu numeraciju mikroskopskih stanja $r=1, 2, \dots$).

Broj tih mikroskopskih stanja između E' i $E'+\delta E'$ je $\Omega'(E')$ pa je vjerojatnost da sustav A' bude u pojedinačnom mikroskopskom stanju

$$P_r = \frac{P(E')}{\Omega'(E')} = C e^{-\frac{E_r}{k_B T}} \quad (E_r \approx E')$$

Ovo je izuzetno važan rezultat. Vjerojatnost da se sustav A' na temperaturi T nađe u određenom (dani "r") mikroskopskom stanju eksponencijalno opada s E_r .

Napomena:

Najveću pojedinačnu vjerojatnost ima osnovno stanje $E_r=0$ (nema niti jednog atomskog pobuđenja) no to stanje je jedno jedino.

Nešto manju pojedinačnu vjerojatnost imaju mikroskopske stanje s jednim atomskim pobudjenjem no njihov broj je velik (N broj atoma) pa je ukupna vjerojatnost veća.

Jako pojedinačna vjerojatnost P_r opada za veći E_r , ukupna vjerojatnost $P(E')$ raste jer se $\Omega(E')$ naglo povećava pa imamo maksimum na E_m .

Ako sumiramo po svim mikroskopskim stanjima koje sustav A' može imati

$$\sum_r P_r = 1$$

tj. sustav je sigurno u nekom od njih.

$$\sum_r C e^{-\frac{E_r}{k_B T}} = 1 \Rightarrow C = \frac{1}{\sum_r e^{-\frac{E_r}{k_B T}}}$$

$$P_r = \frac{e^{-\frac{E_r}{k_B T}}}{\sum_r e^{-\frac{E_r}{k_B T}}}$$

Ova raspodjela vjerojatnosti mikroskopskih stanja naziva se kanonska.
grč. kanon = pravilo, propis

Ako za neki sustav imamo model po kojemu možemo odrediti energije E_r mikroskopskih stanja (primjeri u slijedećem poglavlju) možemo naći vjerojatnosti P_r , a na temelju njih i neke druge veličine.

Npr. srednja energija sustava iznosi

$$\bar{E} = \sum_r E_r P_r = \sum_r E_r \frac{e^{-\frac{E_r}{k_B T}}}{\sum_r e^{-\frac{E_r}{k_B T}}} = \frac{\sum_r E_r e^{-\frac{E_r}{k_B T}}}{\sum_r e^{-\frac{E_r}{k_B T}}}$$

Napomena:

Govorimo o sustavu koji je u toplinskoj ravnoteži sa spremnikom na temperaturi T , tj. kao sustav A' razije, ali sada izostavljam oznaku crtice na veličinama.

Ako je sustav makroskopski (tj. ima mnogo atoma), raspodjela $P(E)$ je uska oko E_m , gdje se nalazi i srednja energija $\bar{E} \approx E_m$.

Velčina

$$Z = \sum_r e^{-\frac{E_r}{k_B T}}$$

naziva se statistička suma po stanjima ili particijska funkcija sustava.

Ako pišemo $\beta = \frac{1}{k_B T}$, možemo izvesti

$$\sum_{\nu} E_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}} = - \sum_{\nu} \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta E_{\nu}} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}} = - \frac{\partial Z}{\partial \beta}$$

Uvrstimo u prethodni izraz za srednju energiju, te dobivemo

$$\bar{E} = - \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

Dakle, ako možemo neki realan sustav atoma prikazati (približno) nekim modelom u kojemu na sustaven način nalazimo moguće energije E_{ν} , moguće je odrediti particijsku funkciju Z , a zatim srednju energiju \bar{E} sustava na danoj temperaturi (sustav u kontaktu s toplinskim spremnikom na temperaturi T). Ovaj ćemo pristup pokazati na nekim primjerima u sljedećem poglavlju 3.

2.5. Osvrt na intenzivne i ekstenzivne veličine

Do sada smo upoznali niz makroskopskih veličina koje pridjeljujemo nekom stanju sustava; npr. energija E , volumen V , temperatura T , entropija S . Kasnije ćemo uvesti i tlak p , te druge veličine.

Postoje važan kriterij po kojemu možemo svaku od navedenih makroskopskih veličine svrstati u jednu od dvije kategorije:

- intenzivne veličine
- ekstenzivne veličine

Zamislimo jedan sustav u nekoj makroskopskoj stanju. Dodajmo mu identičan sustav u istome makroskopskoj stanju, te ispitajmo koje od navedenih veličina su se udvostručile, a koje su ostale neizmijenjene. Lako zaključujemo da ukupni sustav ima istu (neizmijenjenu) temperaturu T i tlak p . To su intenzivne veličine. One ne ovise o veličini sustava. Nasuprot tome, veličine kao što su energija E i volumen V udvostručavaju se. Te veličine ovise o veličini sustava,

pa za njih kažemo da su ekstenzivne.

Trebali bismo još razmotriti u koju kategoriju spada entropija S . Entropija jednog sustava je prema definiciji jednaka $S = k_B \ln \Omega(E)$, gdje je $\Omega(E)$ broj dostupnih stanja jednog sustava koji ima energiju E . Ako tome sustavu priključimo identičan sustav, koji također ima energiju E , nastaje ukupni sustav koji ima ukupan broj dostupnih stanja $\Omega_{uk} = \Omega \cdot \Omega$ jer svako dostupno stanje iz jednog podsustava možemo kombinirati se svakim od dostupnih stanja drugoga podsustava. No, tada je $\ln \Omega_{uk} = \ln \Omega + \ln \Omega$, pa je entropija ukupnoga sustava

$$S_{uk} = S + S = 2S$$

Dakle, entropija se udvostručuje kod spajanja istih sustava, pa zaključujemo da je ona ekstenzivna veličina.

Općenito kažemo da su ekstenzivne veličine one koje ovise o veličini sustava, a intenzivne su one koje su neovisne o veličini sustava.

Možemo se još upitati kako spadaju veličine poput broja dostupnih stanja $\Omega(E)$ i particijska funkcija $Z(T)$. Na prethodnom primjeru smo vidjeli da kod spajanja dvaju jednakih sustava dobivamo $\Omega_{uk} = \Omega \cdot \Omega$, dakle broj dostupnih stanja ne ostaje neizmijenjen, niti se udvostručuje. Stoga broj dostupnih stanja ne spada niti u intenzivne, niti u ekstenzivne veličine. Isto vrijedi i za particijsku funkciju. Naime, kada bi particijska funkcija bila intenzivna veličina, račun za srednju energiju dao bi istu veličinu \bar{E} , a ne dvostruku kao što treba biti za energiju. S druge strane, particijska funkcija ne može biti ni ekstenzivna veličina jer bi iznos od $2Z$ dao opet istu vrijednost \bar{E} , umjesto $2\bar{E}$ kao što treba biti za dvostruko veći sustav.

Veličine $\Omega(E)$ i $Z(T)$ su statističke veličine, a ne termodinamičke. Statističke veličine se izračunavaju temeljem nekog

postavljenog modela za sustav atoma. Kada su jednom izračunate, iz njih se mogu odrediti neke termodinamičke veličine.

Statistička veličina $\Omega(E)$ pogodna je za slučaj kada imamo izoliran sustav, tj. sustav u kojemu je energija konstantna $E = \text{konst.}$ U stanju unutarnje ravnoteže sve su dostupne stanja $\Omega(E)$ jednako vjerojatna. Iz statističke veličine $\Omega(E)$ izračunava se entropija $S = k_B \ln \Omega$ koja predstavlja termodinamičku veličinu. U stanju unutarnje ravnoteže, entropija je maksimalna.

Za sustav u kontaktu s toplinskim spremnikom na temperaturi T , pogodna statistička veličina je particijska funkcija $Z(T)$, a iz nje se izračunava srednja energija \bar{E} . Dakle, za sustav u takvim uvjetima nije konstantna energija (ona može fluktuirati oko srednje vrijednosti \bar{E}), nego je konstantna temperatura T .

2.6. Opća definicija entropije

U odjeljku 2.3. definirali smo entropiju za sustav koji ima utvrđenu energiju E . Radilo se, dakle, o izoliranom sustavu.

Nakon što smo u odjeljku 2.4. razmotrili sustav u kontaktu s toplinskim spremnikom, koji se podvrgava kanonskoj raspodjeli, potrebno je ukazati na opću definiciju entropije koja glasi

$$S = -k_B \sum_r P_r \ln P_r$$

P_r - vjerojatnost r -tog mikroskopskog stanja

Izvedimo dokaz za ovakav izraz entropije. Indeks "r" označava redni broj mikroskopskog stanja u kojemu se sustav može naći. U gornjoj definiciji nije specificirano koliko ima takvih mikroskopskih stanja.

Pretpostavimo sada da imamo ne samo jedan sustav (od N atoma) u makroskopskom stanju zadanom vanjskim uvjetima, nego da promatramo statistički ansambl velikog broja R takvih identičnih sustava. Od tog broja, imat ćemo $R_1 = R P_1$ sustava

u mikroskopskom stanju numeriranom kao $r=1$, zatim $R_2=RP_2$ sustava u mikroskopskom stanju $r=2$, itd. Općenito ćemo imati

$$R_r = RP_r$$

sustava u nekom mikroskopskom stanju "r".

Sada možemo utvrditi broj načina na koji se može ostvariti niz od R sustava u kojemu imamo R_r sustava u istome mikroskopskom stanju "r", a r može poprimiti razne vrijednosti: $r=1, 2, 3, \dots$

$$\Omega_R = \frac{R!}{R_1! R_2! \dots R_r! \dots}$$

Naime, brojnik $R!$ pokazuje na koliko načina možemo permutirati ukupan broj od R identičnih sustava koji su nam na raspolaganju. Međutim, kada permutiramo R_r sustava koji su svi u istome mikroskopskom stanju $r=1$, ne dobivaju se ništa novoga, pa možemo izraz podijeliti s brojem $R_r!$ permutacija. Isto vrijedi općenito za svih R_r sustava koji se nalaze u istome r -tom

mikroskopskom stanju. Stoga gornji izraz ima u nazivniku sve $R_r!$ za $r=1, 2, 3, \dots$

Veličinu Ω_R možemo smatrati brojem stanja na koji se može realizirati ukupni ansambl od R sustava. Stoga je primjenom izraza iz odjeljka 2.3. moguće dobiti ukupnu entropiju ansambla od R sustava

$$S_R = k_B \ln \Omega_R$$

Uvrštavajući prethodni izraz za Ω_R , dobivamo

$$\ln \Omega_R = \ln \frac{R!}{R_1! R_2! \dots R_r! \dots} = \ln R! - \sum_r \ln R_r!$$

Iskoristimo sada (skraćenu) Stirlingovu formulu $\ln R! = R \ln R - R$ i tako za $\ln R_r!$, pa možemo pisati

$$\ln \Omega_R = R \ln R - R - \sum_r R_r \ln R_r + \sum_r R_r$$

gdje smo uvažili da je $R = \sum_r R_r$ sukladno prvotnoj definiciji tih veličina.

Nadalje, uvažimo prethodni izraz $R_r = RP_r$, pa dobivamo

$$\begin{aligned} \ln \Omega_R &= R \ln R - \sum_r R_r (\ln R + \ln P_r) = \\ &= \cancel{R \ln R} - \cancel{\ln R} \sum_r R_r - \sum_r R_r \ln P_r = -R \sum_r P_r \ln P_r \end{aligned}$$

gdje smo opet uvažili da je $R = \sum_r R_r$,
te da je $R_r = R P_r$.

Konačno, uvažimo da je entropija
ekstenzivna veličina, pa je ukupna
entropija S_R za R identičnih sustava

$$S_R = R S$$

gdje je S entropija samo jednog sustava
od N atoma (ukupni sustav je R puta
veći od jednog sustava). Slijedi da je
entropija jednog sustava

$$S = \frac{1}{R} S_R = \frac{1}{R} k_B \ln \Omega_R = -k_B \sum_r P_r \ln P_r$$

Dakle, dobili smo izraz za entropiju koji
smo htjeli dokazati.

Možemo najprije provjeriti da ovakav izraz
vrijedi u slučaju zatvorenog sustava koji
ima dobro definiranu energiju E i broj
dostupnih stanja $\Omega(E)$, koje sve imaju
jednaku vjerojatnost (za sustav u stanju
unutarne ravnoteže), pa je

$$P_r = \frac{1}{\Omega} \quad \text{za svako dostupno stanje} \\ r=1, 2, \dots, \Omega$$

za entropiju dobivamo

$$S = -k_B \sum_r P_r \ln P_r = -k_B \sum_{r=1}^{\Omega} \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} = k_B \Omega \left(\frac{1}{\Omega} \ln \Omega \right)$$

$$S = k_B \ln \Omega \quad \checkmark$$

Dobili smo opet ranije poznat izraz za
entropiju zatvorenog sustava.

Razmotrimo sada sustav koji je u kontakta
s toplinskim spremnikom na temperaturi T .

Za njega vrijedi kanovska raspodjela uvedena
u odjeljku 2.4. tako da je vjerojatnost
pojedinaog mikroskopskog stanja

$$P_r = \frac{e^{-\frac{E_r}{k_B T}}}{Z}$$

Napomena:

Sustav može izmjenjivati energiju s toplinskim
spremnikom, pa ne govorimo o dostupnim
stanjima za danu energiju, nego o mikro-
skopskim stanjima koja mogu imati različite
energije E_r . Stoga vjerojatnosti svih mikroskopskih
stanja nisu jednake.

Ujedno uočavamo da se umjesto broja
dostupnih stanja Ω , ovdje pojavljuje Z kao
relevantna statistička veličina.

U svrhu uvrstavanja u opći izraz za entropiju, izrazimo najprije

$$\ln P_r = \ln \frac{e^{-\frac{E_r}{k_B T}}}{Z} = -\frac{E_r}{k_B T} - \ln Z$$

tako da lako možemo izračunati

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_r P_r \ln P_r = -k_B \sum_r P_r \left(-\frac{E_r}{k_B T} - \ln Z \right) \\ &= \underbrace{\frac{1}{T} \sum_r P_r E_r}_{\bar{E}} + k_B \ln Z \underbrace{\sum_r P_r}_{=1} \end{aligned}$$

Entropija sustava u kontaktu s toplinskim spremnikom dana je izrazom

$$S(T) = k_B \ln Z(T) + \frac{\bar{E}}{T}$$

Ovdje se temperatura T smatra zadanom (dobro definiranom) veličinom, dok energija E može fluktuirati oko srednje vrijednosti \bar{E} .

Helmholtzova slobodna energija

Možemo se zapitati postoji li neka ekstenzivna termodinamička veličina, koja bi imala dimenziju kao energija, ali bi zadržavala konstantnu vrijednost (tj. ne bi fluktuirala) kada se sustav nalazi u

kontakta s toplinskim spremnikom na temperaturi T . Budući da je u prethodnom izrazu $k_B \ln Z(T) = \text{konst.}$ za danu temperaturu, uvodimo veličinu koja ima dimenziju energije

$$F = -k_B T \ln Z(T)$$

a naziva se Helmholtzova slobodna energija. Ako iz ovog izraza izlučimo $\ln Z(T)$ i uvrstimo ga u prethodni izraz za entropiju, dobivemo nakon sredivanja

$$F = \bar{E} - TS$$

Dobili smo izraz u kojemu se više ne pojavljuje statistička veličina $Z(T)$, nego samo makroskopske termodinamičke veličine. Helmholtzova slobodna energija F je zadanu temperaturom toplinskog spremnika T , tj. one ne fluktuiraju dok je sustav u kontaktu s tim spremnikom. Međutim, energija sustava fluktuiraju, pa zaključujemo da i njegova entropija

također fluktuira. Ako upr. sustav primi iz toplinskog spremnika malu količinu topline δQ , njegova energija postane jednaka $\bar{E} + \delta Q$, pa iz izraza za entropiju sustava dobivamo

$$S + dS = k_B \ln Z(T) + \frac{\bar{E} + \delta Q}{T}$$

slijedi \Rightarrow $dS = \frac{\delta Q}{T}$

Promjena entropije sustava izravno je povezana s izmjenom topline na danoj temperaturi. Ovaj čisto vežan rezultat mnogo puta upotrebljavati u kasnijim poglavljima.

Ovom prilikom iskoristimo izraz $dS = \frac{\delta Q}{T}$ da bismo utvrdili

$$(\bar{E} + \delta Q) - T(S + dS) = \bar{E} - TS + \underbrace{(\delta Q - TdS)}_{=0}$$

Prema tome, Helmholtzovu slobodnu energiju možemo slobodno napisati u obliku

$$F = E - TS$$

gdje se podrazumijeva da uz konstantnu

temperaturu T , energija E se može mijenjati oko vrijednosti \bar{E} s time da se i entropija S istodobno mijenja oko vrijednosti $S(\bar{E})$, tako da iznos Helmholtzove slobodne energije F ostane konstantan

$$F = \text{konst.} \Rightarrow dF = 0 \quad \text{kada je } T = \text{konst.}$$

Ovaj nalaz vrijedi za sustav koji je već postigao toplinsku ravnotežu sa spremnikom na temperaturi T .

Ako uzmemo neki sustav koji nije u kontaktu s toplinskim spremnikom, te ima neku drugu temperaturu (što znači energiju bitno različitu od \bar{E} koje se ostvari nakon uspostave toplinskog kontakta i ravnoteže), te ga u trenutku $t=0$ stavimo u kontakt s toplinskim spremnikom, njegova će se Helmholtzova slobodna energija smanjivati dok ne dosegne svoj minimum. Tada je sustav ostvario toplinsku ravnotežu sa spremnikom na temperaturi T . Ovu činjenicu možemo dokazati u kasnijem poglavlju.

3. NEKE TOPLINSKE POJAVE

3.1. Paramagnetizam

Zamislimo neki sustav koji sadrži N paramagnetskih atoma. Ti atomi mogu biti razmješteni u kristalnoj matrici drugih neparamagnetskih atoma (tipično za tzv. paramagnetske soli). Razmještenost paramagnetskih atoma znači da se oni ne nalaze preblizu jedan drugome tako da međusobne interakcije nisu jake.

Neka se taj sustav (uzorak za eksperimentiranje) nalazi u vanjskom magnetskom polju B (tj. između polova magneta) i neka je u kontaktu s nekim sustavom za hlađenje (npr. uz upotrebu tekućeg dušika ili tekućeg helija) kojim se mogu postići niske temperature.

Sustav za hlađenje ima regulator tako da se može održavati željena temperatura. Tada on djeluje u odnosu na uzorak kao toplinski spremnik tj. uzorak mu predaje (ili od njega prima) energiju do postizanja toplinske ravnoteže (izjednačenje temperatura uzorka i toplinskog spremnika).

Regulatorom možemo mijenjati zadanu temperaturu pa time mijenjamo i temperaturu uzorka.

Kada je uzorak doveden na neku temperaturu u njemu je raspoređena neka količina energije na razne vrste pobuđenja (spinska, vibracijska, elektronska).

Unutar nje toplinska ravnoteža podrazumijeva da energija može prelaziti od jedne vrste pobuđenja na drugu. Stoga možemo smatrati spinska pobuđenja kao podustar koji je u toplinskoj ravnoteži s vibracijskim i elektronskim pobuđenjima te dalje s toplinskim spremnikom koji održava temperaturu uzorka.

Model za kanonsku raspodjelu

Možemo smatrati da je sustav od N spinova u toplinskom kontaktu s toplinskim spremnikom pa se na njega može primjenjivati kanonska raspodjela.

Pokušajmo najprije naći particijsku funkciju cijelog sustava od N spinova. Imamo sljedeća mikroskopska stanja koja formalno označavamo indeksom "r":

$r=0$ (osnovno stanje) broj pobuđenja $u=0$

$r=1, 2, \dots, N$ ukupno $\binom{N}{1} = N$ stanja s
jednim pobuđenjem $u=1$

$r=N+1, N+2, \dots$ ukupno $\binom{N}{2}$ stanja s $u=2$

⋮
itd.

Za particijsku funkciju cijelog sustava dobivamo

$$Z = \sum_{\nu} e^{-\frac{E_{\nu}}{k_B T}} = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} e^{-\frac{n \Delta E_s}{k_B T}}$$

Međutim, ovaj izraz nije zgodan za daljnje računanje termodinamičkih veličina. Naime, sumu umnoštva članova nije lako izračunati.

Osim toga, kod izračunavanja termodinamičkih veličina koristi se $\ln Z$, a logaritam nije lako izračunati iz gornjeg izraza jer logaritam sume nije jednak sumi logaritama

($Z = \sum_n D_n$ ima svojstvo $\ln Z \neq \sum_n \ln D_n$).

Svodjenje na jednočestični model

Već smo istaknuli da su, zbog raznjedenosti paramagnetskih atoma u matrici drugih atoma, interakcije pojedinog spina s ostalim spinovima mnogo slabije od interakcije tog spina s vanjskim magnetskim poljem.

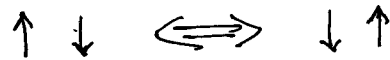
Tada spin ima dva energetska stanja (paralelno i antiparalelno polju B) koja se razlikuju za ΔE_s , neovisno o drugim spinovima.

Nadalje, svaki nespareni elektron (spin) vezan je čvrsto uz svoj paramagnetski matični atom. To je uistinu osobina paramagnetskih soli (npr. $\text{CuSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) koje su električni izolatori. Dakle, spinovi su lokalizirani.

Ispunjenost navedenih dvaju uvjeta, pruža nam mogućnost da razmatramo jedan jedini spin kao sustav za sebe (tj. kao A') koji je u toplinskoj ravnoteži sa svim ostalim spinovima koji zajedno čine toplinski spremnik na temperaturi T.

Napomena:

Interakcije među spinovima je male prema energiji ΔE_s , pa njen doprinos zanemarujemo u određivanju energijskih stanja spinova. Međutim, ta je interakcija dovoljna da se odvije (polagani) proces izmjene energije među susjednim parovima spinova



koji vodi uspostavi toplinske ravnoteže.

Vjerojatnosti da se spin nađe u pojedinačnom stanju (označavamo stanja sa + i - umjesto $v=1,2$)

$$p_- = \frac{1}{Z_1} e^{-\left(-\frac{\mu_e B}{k_B T}\right)} = \frac{1}{Z_1} e^{\frac{\mu_e B}{k_B T}}$$

$$p_+ = \frac{1}{Z_1} e^{-\frac{\mu_e B}{k_B T}}$$

Možemo izračunati srednju vrijednost magnetskog momenta duž vanjskog polja B .

U donjem stanju magnetski moment je paralelan polju B (tj. $+\mu_e$), a u gornjem je antiparalelan (tj. $-\mu_e$)

$$\bar{\mu} = \mu_e p_- + (-\mu_e) p_+ = \mu_e \frac{e^{\frac{\mu_e B}{k_B T}} - e^{-\frac{\mu_e B}{k_B T}}}{e^{\frac{\mu_e B}{k_B T}} + e^{-\frac{\mu_e B}{k_B T}}}$$

$$\bar{\mu} = \mu_e \operatorname{th}\left(\frac{\mu_e B}{k_B T}\right)$$

Isto dobivamo i u drugome izboru za nultu energiju

$$Z_1 = e^{-\frac{0}{k_B T}} + e^{-\frac{2\mu_e B}{k_B T}} = 1 + e^{-\frac{2\mu_e B}{k_B T}}$$

$$p_- = \frac{1}{Z_1} e^{-\frac{0}{k_B T}} = \frac{1}{Z_1}$$

$$p_+ = \frac{1}{Z_1} e^{-\frac{2\mu_e B}{k_B T}}$$

$$\bar{\mu} = \mu_e p_- + (-\mu_e) p_+ = \mu_e \frac{1 - e^{-\frac{2\mu_e B}{k_B T}}}{1 + e^{-\frac{2\mu_e B}{k_B T}}}$$

$$\bar{\mu} = \mu_e \frac{e^{\frac{\mu_e B}{k_B T}} - e^{-\frac{\mu_e B}{k_B T}}}{e^{\frac{\mu_e B}{k_B T}} + e^{-\frac{\mu_e B}{k_B T}}} = \mu_e \operatorname{th}\left(\frac{\mu_e B}{k_B T}\right)$$

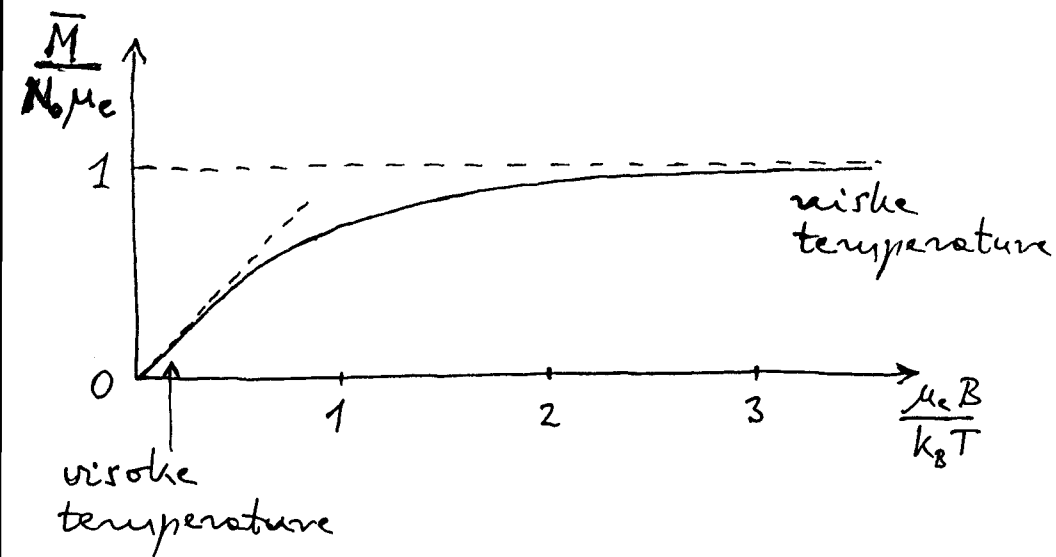
Srednja vrijednost magnetskog momenta duž polja B ne ovisi o izboru nulte energije.

$\bar{\mu}$ ovisi samo o razlici energija osnovnog i pobuđenog stanja i o temperaturi.

Makroskopska veličina dostupna mjerenju je magnetizacija (magnetski moment po jedinici volumena uzorka)

$$\bar{M} = \frac{N\bar{\mu}}{V} = N_0 \bar{\mu} = N_0 \mu_e \operatorname{th}\left(\frac{\mu_e B}{k_B T}\right)$$

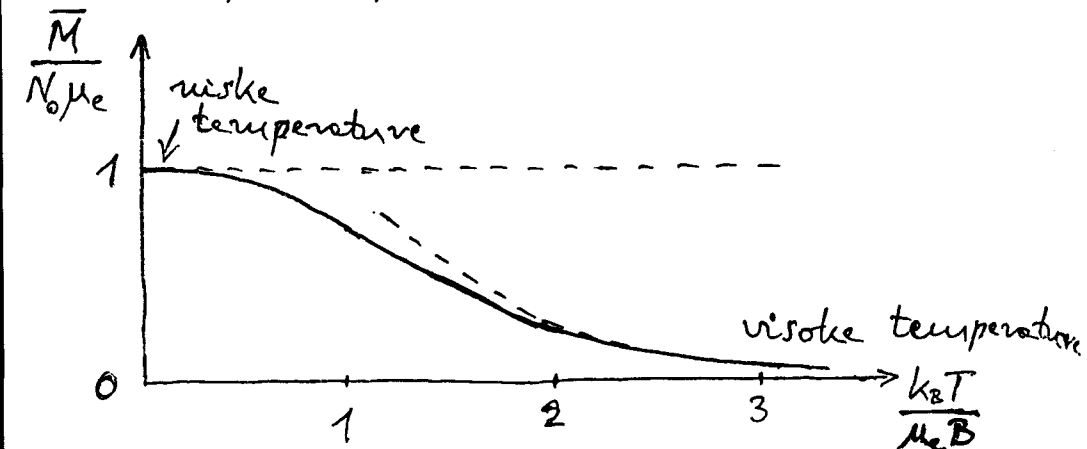
$N_0 = \frac{N}{V}$ broj atoma (spinova) po jedinici volumena uzorka



Napomena:

Nerivi "visoke" i "niske" temperature su relativne. U ovome primjeru oni označavaju relativan odnos $k_B T$ prema $\mu_e B$ (tj. prema varlici energije dvoju spinskih stanja $2\mu_e B$).

Ako umjesto $\frac{1}{T}$ stavimo na os abscise T



Zapažanja:

- 1) Na jako niskim temperaturama $\bar{M} \rightarrow N_0 \mu_e$, tj. praktički svi spinovi su paralelni polju B (svi su u osnovnom stanju).
- 2) Na visokim temperaturama $\bar{M} \rightarrow 0$, tj. približno podjednak broj spinova orijentirano je paralelno i antiparalelno polju B .

Napravimo razvoj u red

$$\frac{\mu_e B}{k_B T} \ll 1 \Rightarrow \text{th}\left(\frac{\mu_e B}{k_B T}\right) \approx \frac{1 + \frac{\mu_e B}{k_B T} - \left(1 - \frac{\mu_e B}{k_B T}\right)}{1 + \frac{\mu_e B}{k_B T} + 1 - \frac{\mu_e B}{k_B T}} = \frac{\mu_e B}{k_B T}$$

Funkcija $f(T) = \frac{\mu_e B}{k_B T}$ je visokotemperaturna aproksimacija (crtkana linije na prethodnim grafovima).

$$\bar{M} \approx N_0 \mu_e \frac{\mu_e B}{k_B T}$$

Možemo pisati

$$\bar{M} = \chi_B B$$

— magnetska susceptibilnost

$$\chi_B = \frac{N_0 \mu_e^2}{k_B T}$$

Curier zakon za paramagnetizam

Toplinuski kapacitet

Odnos pohranjene energije i temperature sustava (tj. funkcija $\bar{E}(T)$) karakterizira toplinski ponašanje dotičnog sustava.

Ekperimentalno uvijek ujediniš različite $\Delta\bar{E}$ i ΔT , pa definiramo toplinuski kapacitet

$$C = \frac{\Delta\bar{E}}{\Delta T} \rightarrow \frac{\partial\bar{E}(T)}{\partial T}$$

Toplinuski kapacitet sustava kaže nam koliko energije $\Delta\bar{E}$ će sustav primiti (pohraniti) kada mu se promijeni temperatura za ΔT (putem regulatorne temperature).

Napomena:

Uz definiciju toplinskog kapaciteta treba uvijek navesti varijable parametre (npr. volumen, tlak, polje B) koji se drže konstantnim pri promjeni $\Delta\bar{E}$.
Dotične parametre zapisujemo kao indeks.

Za spinski sustav volumen i tlak ne igraju bitnu ulogu, ali polje B igra. Obično se definira za $B = k_{\text{ovt}}$.

$$C_B = \left(\frac{\partial\bar{E}}{\partial T} \right)_B$$

Prosječna energija pojedinaog spina iznosi (uzmišmo 0 za osnovno stanje i $2\mu_e B$ za pobudeno stanje)

$$\bar{E}_1 = 0 \cdot p_- + 2\mu_e B \cdot p_+ = 2\mu_e B \frac{e^{-\frac{2\mu_e B}{k_B T}}}{1 + e^{-\frac{2\mu_e B}{k_B T}}}$$

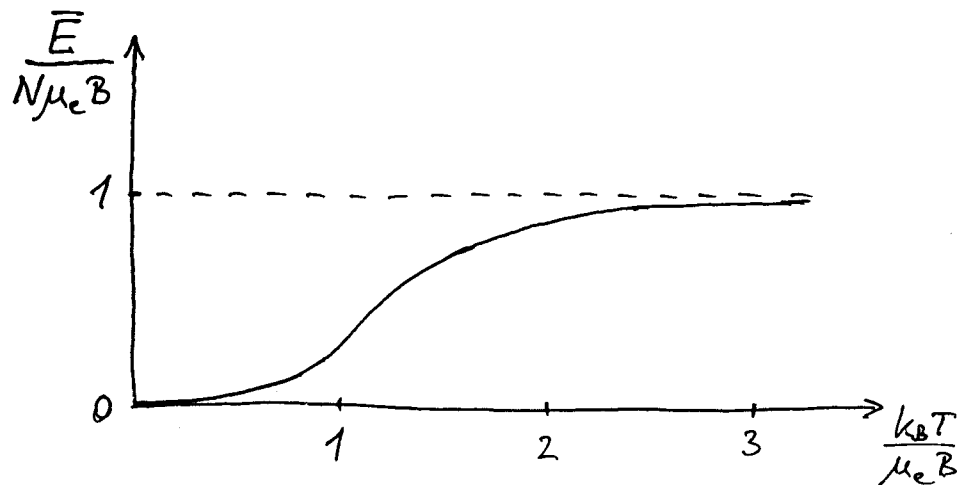
Ukupna srednja energija za N spinova

$$\bar{E} = N\bar{E}_1 = N\mu_e B \frac{2e^{-\frac{\mu_e B}{k_B T}}}{e^{\frac{\mu_e B}{k_B T}} + e^{-\frac{\mu_e B}{k_B T}}}$$

Razmotrimo granične slučajeve niskih i visokih temperatura

$$k_B T \ll \mu_e B \quad \Rightarrow \quad \bar{E} \approx 0$$

$$k_B T \gg \mu_e B \quad \Rightarrow \quad \bar{E} \approx N\mu_e B$$



(najbrži porast za $k_B T \approx \mu_e B$)

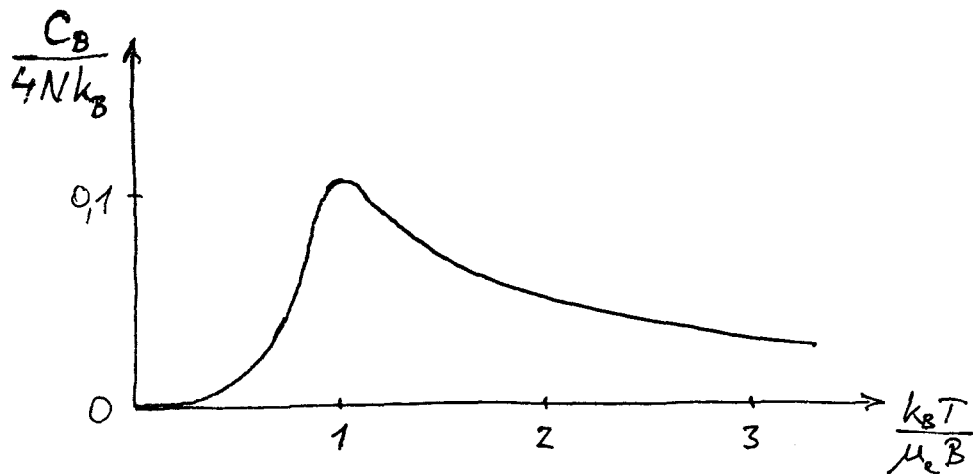
Izraz za toplinski kapacitet dobivamo deriviranjem

$$C_B = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_B = 2N\mu_B \frac{-\frac{\mu_B}{k_B} \left(-\frac{1}{T^2} \right) e^{-\frac{\mu_B}{k_B T}} \left(e^{\frac{\mu_B}{k_B T}} + e^{-\frac{\mu_B}{k_B T}} \right)}{\left(e^{\frac{\mu_B}{k_B T}} + e^{-\frac{\mu_B}{k_B T}} \right)^2}$$

$$e^{-\frac{\mu_B}{k_B T}} \left[\frac{\mu_B}{k_B} \left(-\frac{1}{T^2} \right) e^{\frac{\mu_B}{k_B T}} - \frac{\mu_B}{k_B} \left(-\frac{1}{T^2} \right) e^{-\frac{\mu_B}{k_B T}} \right]$$

$$= 2N\mu_B \frac{2 \frac{\mu_B}{k_B} \frac{1}{T^2}}{\left(e^{\frac{\mu_B}{k_B T}} + e^{-\frac{\mu_B}{k_B T}} \right)^2}$$

$$C_B = 4Nk_B \frac{\left(\frac{\mu_B}{k_B T} \right)^2}{\left(e^{\frac{\mu_B}{k_B T}} + e^{-\frac{\mu_B}{k_B T}} \right)^2}$$



Zapažanja:

- 1) Na niskim temperaturama toplinski kapacitet je vrlo malen. To znači da za danu promjenu temperature ΔT spinski sustav prihvata vrlo malo energije $\Delta \bar{E}$. Spinovi uglavnom ostaju paralelni polju B (u osnovnom stanju).
- 2) Za temperature oko $k_B T \approx \mu_B$ toplinski kapacitet je najveći. U tome području spinovi najviše mijenjaju orijentaciju u polju B za danu promjenu temperature ΔT pa se u sustav pohvati velika energija $\Delta \bar{E}$.
- 3) Na višim temperaturama toplinski je kapacitet opet manji. Spinski sustav ne može više primiti mnogo energije jer se nalazi u zasićenju (približno podjednak broj spinova je orijentiran paralelno i antiparalelno polju B).

Važan zaključak:

Funkcija $C(T)$ koju eksperimentalno određujemo za neki sustav ukazuje na toplinsku dinamiku u pojedinim temperaturnim područjima.

Particijska funkcije cijelog sustava od N spinova

U početku ovoga odjeljka o paramagnetizmu napisali smo particijsku funkciju za cijeli sustav od N spinova, no matematički oblik te funkcije nije bio pogodan za daljnje računanje vjerojatnosti pojedinih mikroskopskih stanja i srednjih vrijednosti magnetizacije \bar{M} i energije \bar{E} cijeloga sustava.

Problem smo riješili razmatranjem jednog spina kao sustava koji je u kontaktu s toplinskim spremnikom, te za njega dobili jednostavnu particijsku funkciju Z_1 pomoću koje smo mogli lako računati. Dohvrene srednje vrijednosti $\bar{\mu}$ i \bar{E}_1 za jedan spin bilo je dovoljno pomnožiti s brojem spinova N (svi se spinovi ponašaju jednako, pa za svakoga vrijede iste srednje vrijednosti) da bi se dobile srednje vrijednosti za cijeli sustav spinova (npr. $\bar{E} = N\bar{E}_1$).

Postavlja se pitanje možemo li ipak naći particijsku funkciju cijelog sustava od N spinova u pogodnom matematičkom obliku tako da se može izračunati srednja vrijednost energije

prema pravilu koje smo utvrdili na kraju 2. poglavlja

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \quad (\beta = \frac{1}{k_B T})$$

Provjerimo najprije da to pravilo vrijedi kada uzmemo samo jedan spin kao sustav koji je u kontaktu s toplinskim spremnikom. Imali smo u ovome odjeljku izbor dvaju jednočestičnih particijskih funkcija

$$Z_1 = e^{\beta \mu_e B} + e^{-\beta \mu_e B} \quad (\text{multa energije po sredini između dva spinska stanja})$$

$$Z_1 = 1 + e^{-2\beta \mu_e B} \quad (\text{multa energija na donjem spinskom stanju})$$

Za bilo koji od ova dva izbora funkcije Z_1 lako dohvatimo srednju energiju jednog spina. U slučaju drugog izbora, ona iznosi primjenom pravila

$$\bar{E}_1 = -\frac{1}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial \beta} = 2\mu_e B \frac{e^{-2\beta \mu_e B}}{1 + e^{-2\beta \mu_e B}} \quad \checkmark$$

Upravo ovakav rezultat smo dobili ranije u ovome odjeljku. Dakle, pravilo za dohvaćanje srednje energije iz poznate particijske funkcije vrijedi i kod razmatranja jednog jedinog spina kao sustava u kontaktu s toplinskim spremnikom.

Kod sustava od N spinova očekujemo poznati rezultat

$$\bar{E} = N\bar{E}_1$$

pa za particijsku funkciju Z (cijelog sustava od N spinova) mora vrijediti prema pravilu

$$-\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}$$

Lako je utvrditi da je ova jednačina zadovoljena za

$$Z = Z_1^N$$

jer je tada $\ln Z = N \ln Z_1$, pa vrijedi i derivacija po β .

Dakle, particijsku funkciju za cijeli sustav od N spinova dobijemo tako da napravimo produkt $\underbrace{Z_1 \cdot Z_1 \cdot \dots \cdot Z_1}_{N \text{ puta}}$.

Ovaj je rezultat dobiven iz čisto matematičkoga razmatranja. Postavlja se pitanje možemo li ga dobiti čisto fizikalnim razmatranjem od početka. Odgovor je pozitivan, ali moramo

postaviti brojanje stanja na drugaciji način od onoga koji smo prvotno uveli na početku ovog odjeljka.

Označimo svaki od paramagnetskih atoma nekim rednim brojem " i " ($i=1, 2, 3, \dots, N$). Svaki paramagnetski atom ima dva moguća spinska stanja koje označimo indeksom σ_i , tako da $\sigma_i=0$ predstavlja osnovno stanje spina (nema spinskog pobudjenja), a $\sigma_i=1$ predstavlja pobudeno spinsko stanje (spin ima energiju $\Delta E_s = 2\mu_e B$). Particijsku funkciju cijelog sustava od N spinova dobivamo tako da obravimo zbrajanje po svim kvantnim stanjima. To možemo izvesti tako da svako kvantno stanje jednog spina kombiniramo s mogućim kvantnim stanjima svakog od ostalih spinova

$$Z = \left(\sum_{\sigma_1=0}^1 e^{-\sigma_1 \frac{\Delta E_s}{k_B T}} \right) \left(\sum_{\sigma_2=0}^1 e^{-\sigma_2 \frac{\Delta E_s}{k_B T}} \right) \dots \left(\sum_{\sigma_N=0}^1 e^{-\sigma_N \frac{\Delta E_s}{k_B T}} \right)$$

Uočavamo da su izrazi u zagradama svi identični i predstavljaju jednočestičnu

particijsku funkciju Z_1 za pojedine spinove

$$Z_1 = \sum_{\sigma_i=0}^1 e^{-\sigma_i \frac{\Delta E_s}{k_B T}} = e^{-0 \frac{\Delta E_s}{k_B T}} + e^{-1 \frac{\Delta E_s}{k_B T}} = 1 + e^{-\frac{2\mu_B B}{k_B T}}$$

Prema tome, ukupna particijska funkcija je uistinu jednaka $Z = Z_1^N$.

Ovakav matematički izraz za particijsku funkciju je koristan jer Z_1 lako izračunamo, a zatim odredimo Z putem potenciranja, te konačno možemo izračunati \bar{E} .

Korisno je još pokazati da je ovako dobivena particijska funkcija Z ipak ekvivalentna onoj koju smo izveli na početku ovog odjeljka, ali nije imale pogodnu matematičku formu za daljnje računanje.

Kada uzmemo u obzir sve moguće produkte koji nastaju zbog članova u zagradama prethodnog izraza za particijsku funkciju Z , možemo tu istu particijsku funkciju napisati kao

$$Z = \sum_{\sigma_1=0}^1 \sum_{\sigma_2=0}^1 \dots \sum_{\sigma_N=0}^1 e^{-\frac{(\sigma_1 + \sigma_2 + \dots + \sigma_N) \Delta E_s}{k_B T}}$$

Razmotrimo najprije član koji dobivamo za $\sigma_1 = \sigma_2 = \dots = \sigma_N = 0$. Taj član predstavlja

stanje u kojemu niti jedan spin nije pobuđen. To je, dakle, osnovno stanje za cijeli sustav od N spinova. Ovo je jedno jedino i učeće smo na početku ovog odjeljka numerirali kao stanje $r=0$.

Uzmimo sada slučaj kada je $\sigma_1 + \sigma_2 + \dots + \sigma_N = 1$, tj. imamo jedno spinsko pobuđenje ($n=1$), ali ovo može biti na bilo kojem paramagnetskom atomu. Dakle, gornji uvjet je zadovoljen ako je bilo koji $\sigma_i = 1$, ali su svi ostali $\sigma_{j \neq i} = 0$. Takvih kombinacija ima N . U fizikalnoj interpretaciji, jedno spinsko pobuđenje možemo postarati na bilo koji od N paramagnetskih atoma što daje ukupno $\binom{N}{1} = N$ načina raspoređivanja. U početnom dijelu ovog odjeljka takve smo stanje numerirali kao $r=1, 2, \dots, N$.

U općenitom slučaju kada u sustavu imamo " n " spinskih pobuđenja, mora biti

$$\sigma_1 + \sigma_2 + \dots + \sigma_N = n$$

To znači da će od svih σ_i samo " n " njih biti jednaki jedinici, a ostali su nule. Takvih kombinacija ima $\binom{N}{n}$. U fizikalnoj slici

kažemo da se n spinskih pobudjenja može rasporediti na N paramagnetskih atoma na $\binom{N}{n}$ načina.

Ako iscrpimo sve mogućnosti od $n=0$ do $n=N$ dobivamo sumu po svim stanjima, tj. partijsku funkciju

$$Z = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} e^{-n \frac{\Delta E_s}{k_B T}}$$

To je upravo izraz koji smo imali na početku ovog odjeljka. Dakle, ekvivalentnost dvaju matematičkih izraza za Z je dokazana.

Ostaje činjenica da izraz sa sumom oblika $Z = \sum_n \mathbf{D}_n$ nije pogodan za daljnje računanje jer $\ln Z \neq \sum_n \ln \mathbf{D}_n$. Nasuprot tome, izraz putem potencije $Z = Z_1^N$ omogućuje uklanjanje logaritma $\ln Z = N \ln Z_1$.

Gornji izraz za partijsku funkciju izražen putem sume možemo iskoristiti za jednu drugu vrstu računa raspravu. Napisaćemo ga formalno u obliku

$$Z = \sum_{n=0}^N g_N(n) e^{-n \frac{\Delta E_s}{k_B T}}$$

Broj spinova N je zadan (fiksni parameter) za odabrani sustav, a broj pobudjenja n može se varirati.

Za neki broj pobudjenja n , spinski sustav ima energiju $E_n = n \Delta E_s$. S tom energijom može se ostvariti $g_N(n) = \binom{N}{n}$ različitih stanja.

Naglašavanje da su ta stanja "različita" zahtijeva komentar. Mogućnost razlikovanja jednog stanja od drugog nastaje zbog lokaliziranosti spina (neparnog elektrona) na mjestu njegovog matičnog (paramagnetskog) atoma. Dakle, u nekom od tih $g_N(n)$ stanja znamo tačno na kojim paramagnetskim atomima su spinovi u pobuđenom stanju, a na ostalima nisu. Dovoljno je da jedan od pobuđenih spinova priđe u osnovno stanje, a neki od dotad nepobuđenih spinova primi energiju pobudjenja, nastaje drugo među $g_N(n)$ stanja. Ukupan broj pobudjenja n ostao je neizmijenjen, ali sada pobudjenja nisu na potpuno istim paramagnetskim atomima. O ovome pitanju će još biti rasprave kasnije.

Negative temperature

Razmotrimo ponovo broj dostupnih stanja u sustavu od N spinova kada ukupna energija odgovara iznosu od n spinskih poludanja

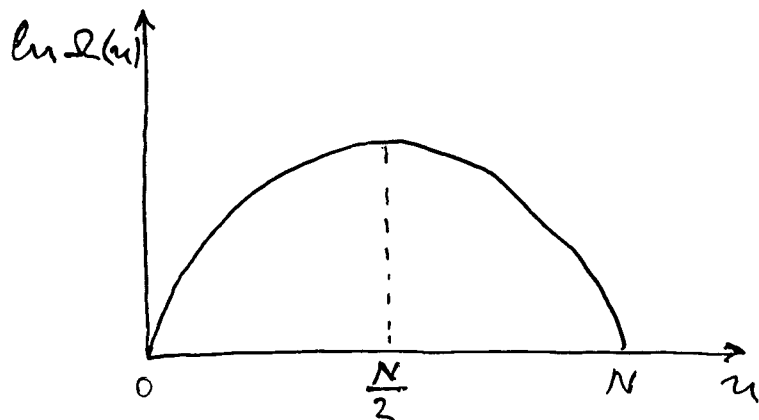
$$\Omega(n) = \binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

Postoje svojstvo

$$\binom{N}{N-n} = \frac{N!}{(N-n)![N-(N-n)]!} = \frac{N!}{(N-n)!n!} = \binom{N}{n}$$

Stoga vidimo da funkcija $\Omega(n)$ raste za $0 < n < \frac{N}{2}$, a pada za $\frac{N}{2} < n < N$.

Isto vrijedi i za sporije promjenjivu funkciju $\ln \Omega(n)$



Za veliki N možemo smatrati kao da je n kontinuirana varijabla.

Iz definicije apsolutne temperature

$$\frac{1}{k_B T} = \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} \rightarrow \frac{\partial \ln \Omega(n)}{\partial n}$$

Matematički možemo imati

$$n < \frac{N}{2} \Rightarrow \frac{\partial \ln \Omega(n)}{\partial n} > 0 \Rightarrow T > 0$$

$$n > \frac{N}{2} \Rightarrow \frac{\partial \ln \Omega(n)}{\partial n} < 0 \Rightarrow \underline{T < 0}$$

Možemo li uistinu imati negativne temperature?

U toplinskoj ravnoteži s bilo kojim spremnikom uvijek imamo pozitivnu temperaturu ($n < \frac{N}{2}$, tj. manje spinova nalazimo u pobudjenome stanju a više u osnovnome).

Možemo izvesti sljedeći pokus:

Ohladimo spinski sustav na $k_B T \ll \mu_B$ (spinozi uglavnom paralelni polju B , $n \ll \frac{N}{2}$). Zatim naglo promijenimo polje $B \rightarrow -B$ (promijenimo smjer struje kroz zavojnice).

Spinovi se ne uspiju odmah preorijentirati.
Stoga se većina spinova nađe u gornjem
spinskom stanju (antiparalelno polju B).
Spinski sustav ima negativnu temperaturu
($\frac{N}{2} \ll n \leq N$).

Od tog trenutka dalje nastupa izmjena
energije pa se n smanjuje ($n \rightarrow \frac{N}{2}$).

Pritom se smanjuje $|\frac{\partial \ln \Omega(n)}{\partial n}|$, tj. $|T|$ raste.
To znači da $T \rightarrow -\infty$.

Kada n padne na $n = \frac{N}{2}$ imamo
 $\frac{\partial \ln \Omega(n)}{\partial n} = 0$ pa možemo reći da je $T = -\infty$,
ali ujedno i $T = +\infty$.

Temperatura $T = \pm\infty$ naprosto znači da
imamo točno jednak broj spinova
paralelno i antiparalelno polju B.

U kasnijem trenutku $n < \frac{N}{2}$ pa je
temperatura pozitivna i smanjuje se.

3.2. Toplinski kapacitet čvrstih tvari

U čvrstim tvarima glavna energija se raspoređuje na vibracijska pobuđenja.

Bilo koje tijelo nalazi se u nekom okruženju tj. u toplinskom kontaktu s okolinom koja igra ulogu toplinskog sprennika.

U toplinskoj ravnoteži sustav vibracijskih pobuđenja se ravna po kanonskoj raspodjeli u kontaktu s toplinskim sprennikom na danoj temperaturi.

Ako tijelo prenijestimo u drugu okolinu različite temperature, onda ono prima (ili preda) neku energiju ΔE u procesu uspostave ravnoteže na novoj temperaturi.

Radi upotrebe toplinskog kapaciteta neke tvari, možemo uzeti uzorak dotične tvari i staviti ga u uređaj kojim se može kontrolirano mijenjati temperatura te pratiti koliko uzorak prima (ili predaje) energije.

Rezultate mjerenja želimo usporedivati s nekim teorijskim izrazom. U tu svrhu možemo analizirati mikroskopska stanja koja predstavljaju vibracije atoma i primijeniti kanonsku raspodjelu.

Einsteinov model (1907. god.)

U Einsteinovu modelu pretpostavlja se da svaki atom titra neovisno o drugim atomima.

Bilo koje promatrani atom nalazi se u potencijalu koji stvaraju okolni atomi. Neovisnost titranja znači da uzimamo aproksimaciju usrednjenja titranja okolnih atoma pa je potencijal u kojem se nalazi promatrani atom isti kao da okolni atomi miruju.

Napomena:

Ovdje ćemo smatrati da je volumen uzorka V konstantan. Tada su udaljenosti između ravnotežnih položaja atoma fiksni.

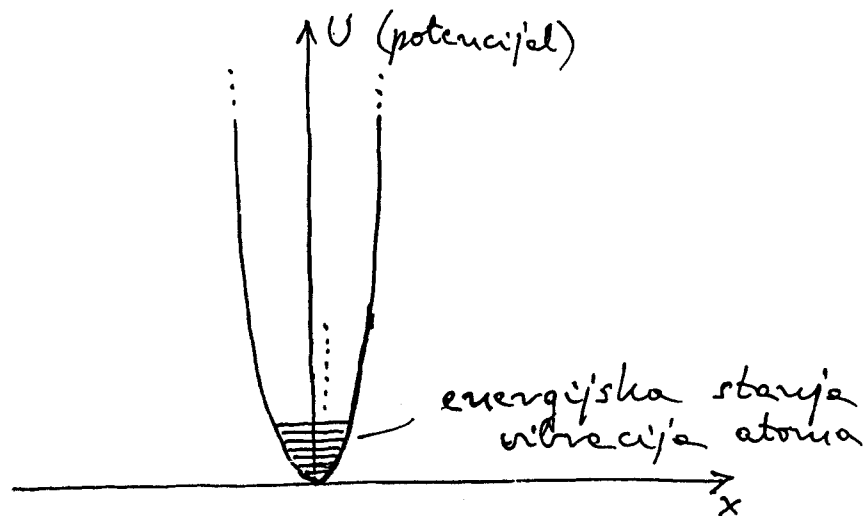
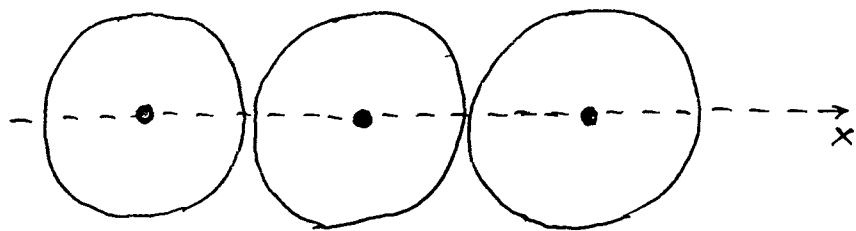
Za toplinski kapacitet u ovakvom postupku pisat ćemo oznaku C_V .

Pri povećanju temperature uzorak se nastoji proširiti. Ako ga želimo zadržati u konstantnom volumenu, moramo upotrijebiti vanjsku silu. Stoga tlak u uzorku raste.

Kasnije ćemo razmotriti postupak u kojem je $p = \text{konst.}$ a V se mijenja i odnos između C_V i C_p .

Kod vibracija atoma dominantnu ulogu igra jezgra u kojoj je sadržana gotovo cijela masa atoma.

Shematski prikaz atoma



Einsteinov model nadalje pretpostavlja da je kod pomaka jezgre atoma iz položaja ravnoteže povratna sila približno linearna, tj. da potencijal ima približno oblik parabole (harmonijski oscilator).

U klasičnom harmonijskom oscilatoru energija možemo kontinuirano povećavati tako da povećavamo amplitudu titranja ($E = \frac{1}{2}KA^2$).

Na razini atoma vrijedi kvantna fizika u kojoj se energija uvijek mijenja skokovito (u kvantima). Energijaska stanja za kvantni harmonijski oscilator su (egzaktno rješenje)

$$E_r = \frac{1}{2}\hbar\omega_0 + r\hbar\omega_0, \quad r=0,1,2,\dots$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (h - \text{Planckova konstanta})$$

$\omega_0 = 2\pi\nu_0$ frekvencija harmonijskog oscilatora (Frekvencija je ista kao da se radi o klasičnom oscilatoru, tj. $\omega_0 = \sqrt{\frac{K}{m}}$ gdje je m masa jezgre atoma.)

Za najniže (osnovno) stanje

$$r=0 \Rightarrow E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega_0$$

Značenje ove energije u kvantnoj fizici ne čemo sada raspravljati. Onu minimalnu energiju ne možemo oduzeti sustavu pa ona ne igra ulogu u toplinskim procesima.

Stoga čemo u daljnjem postupku stavljati
maltu energiju na razinu osnovnog stanja,
pa imamo

$$E_r = r\hbar\omega_0, \quad r=0,1,2,\dots$$

Energije u kvantnom harmonijskom oscilatoru
su ekvidistantne (razlika između susjednih
je uvijek $\hbar\omega_0$).

Ako se kvantni harmonijski oscilator nalazi
u nekom visokom pobuđenom stanju (npr. $r > 20$),
onda svako daljnje povećanje energije za
kvant $\hbar\omega_0$ izgleda skoro kao kontinuirano
povećanje energije.

Zaključak:

U granici velikih energija E_r , kvantni
harmonijski oscilator se ponaša aproksima-
tivno kao klasični oscilator.

Kvantno ponašanje je izrazito samo kod
malih energija E_r (npr. $r < 5$).

Kao što smo već istaknuli, Einsteinov
model pretpostavlja da svaki atom titra
neovisno o drugima, pa možemo primijeniti
individualni pristup, tj. razmatrati jedan

atom kao sustav koji je u toplinskoj ravnoteži
sa spremnikom na temperaturi T (spremnik
čine svi ostali atomi). Jednočestična particijska

funkcija iznosi

$$Z_1 = \sum_{r=0}^{\infty} e^{-\frac{E_r}{k_B T}} = \sum_{r=0}^{\infty} e^{-r \frac{\hbar\omega_0}{k_B T}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}}}$$

Napomena:

Izračunava se kao suma geometrijskog reda
 $1 + q + q^2 + \dots = \frac{1}{1-q}$ uz uvjet da je $q < 1$. Ovdje
je $q = e^{-\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}} < 1$ za svaku pozitivnu temperaturu,
tj. za $0 < T < \infty$, što je fizikalna realnost.

Srednja energija jednog atomskog oscilatora
iznosi (pišemo opet $\frac{1}{k_B T} = \beta$)

$$\bar{E}_1 = -\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial \beta} = -\frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_0}} \frac{-\hbar\omega_0 e^{-\beta\hbar\omega_0}}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega_0})^2}$$

$$\bar{E}_1 = \frac{\hbar\omega_0}{e^{\beta\hbar\omega_0} - 1}$$

Svaki atom može titrati duž 3 neovisna
smjera (npr. duž osi x, y i z), pa svakome
atomu pripisujemo 3 harmonijska oscilatora,
odnosno srednju energiju $3\bar{E}_1$.

U Einsteinovom modelu se pretpostavlja da su

svi atomi jednaki, pa se svaki od njih nalazi u istome okruženju, te uvijek iste frekvencije titranja ω_0 , a time i iste srednje energije $3\bar{E}_1$. Za sustav od N atoma imamo ukupnu srednju energiju

$$\bar{E} = 3N\bar{E}_1 = 3N \frac{\hbar\omega_0}{e^{k_B T} - 1}$$

Napomena:

Lako uvidamo da se gornji rezultat može dobiti ako particijske funkcija cijelog sustava ima oblik

$$Z = Z_1^{3N} \Rightarrow \ln Z = 3N \ln Z_1$$

$$\bar{E} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = - 3N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = 3N\bar{E}_1 \quad \checkmark$$

Dakle, particijsku funkciju cijelog sustava možemo dobiti smatrajući da imamo $3N$ harmonijskih oscilatora koja možemo na neki način "raspoznati". Ta raspoznatljivost dolazi od činjenice da svaki atom ima svoju stalnu lokaciju u kristalnoj rešetki, a k tome se može raspoznati i polarizacija titranja koje

se općenito može rastaviti na tri komponente (dva proizvoljno odabranog sustava osi x, y i z). Prema tome, za neko vibracijsko pobuđenje može se utvrditi kojemu od N atoma pripada, te koja mu je polarizacija (iznosi triju komponenti).

Vidimo da je ovaj slučaj srodan s onim koji smo razmatrali kod paramagnetskih soli, gdje smo spinove i njihova pobuđenja mogli raspoznati po lokaciji paramagnetskog atoma u kristalnoj rešetki.

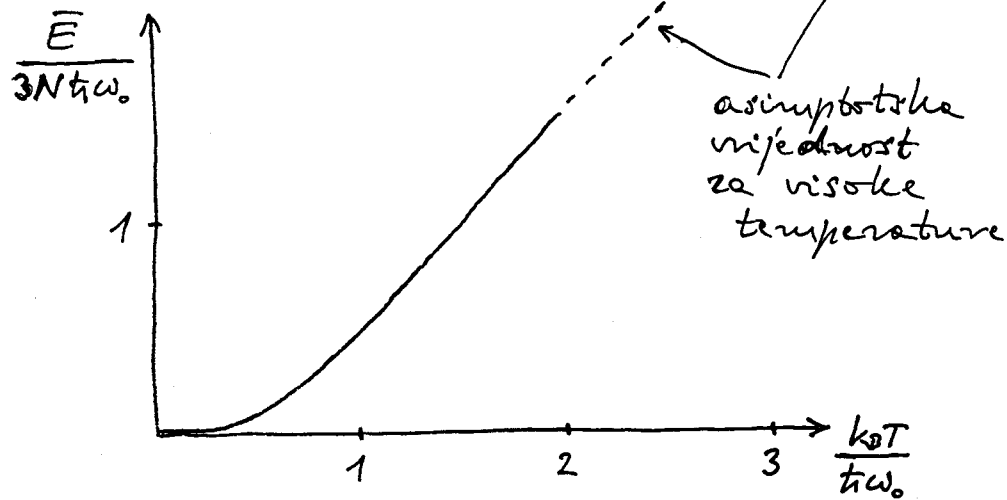
Općenito, u slučaju raspoznatljivosti čestice po nekom elementu (npr. lokacije, polarizacija) možemo od jednočestične particijske funkcije Z_1 dobiti particijsku funkciju Z cijelog sustava čestice jednostavno putem potenciranja. Kasnije ćemo upoznati i sustave s neraspoznatljivim česticama. Za njih vrijede druga pravila tvorbe particijske funkcije cijelog sustava.

Vratimo se analizi rezultata koji smo postigli za srednju energiju vibracija u sustavu od N atoma u kristalnoj rešetki.

U graničnim slučajevima niskih i visokih temperature imamo

$$k_B T \ll \hbar \omega_0 \Rightarrow \bar{E} \approx 3N \hbar \omega_0 e^{-\frac{\hbar \omega_0}{k_B T}} \rightarrow 0$$

$$k_B T \gg \hbar \omega_0 \Rightarrow \bar{E} \approx 3N \frac{\hbar \omega_0}{1 + \frac{\hbar \omega_0}{k_B T} - 1} = 3N k_B T$$



Napomena:

U ovome slučaju "niske" i "visoke" temperature određene su odnosom $k_B T$ prema $\hbar \omega_0$.

Zapažanje:

Na niskim temperaturama praktički su svi atomi u osnovnom stanju ($\bar{E} \approx 0$).

Vibracije se znatnije pobuduju kada $k_B T$ postane usporedivo s $\hbar \omega_0$.

Na visokim temperaturama ne dolazi do zasićenja nego \bar{E} raste linearno s temperaturom. To je moguće zato što broj stanja u nije ograničen (za razliku od spinskog sustava gdje smo imali samo dva stanja).

Dodatno zapažanje:

Kod visokih temperatura ($\bar{E} \rightarrow 3N k_B T$) ne pojavljuje se \hbar , što je znak da kvantna fizika više nije bitna, odnosno da se sustav ponaša kao da je klasični.

Razlog leži u tome što visoke temperature daju veću vjerojatnost za pobudena stanja s velikom energijom E_n pa atomi tada titraju gotovo kao klasični oscilatori.

Možemo također primijetiti da \bar{E} ne ovisi ni o $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$ (tj. o masi atoma i elastičnoj sili susjeda). Drugim riječima, \bar{E} ne ovisi o vrsti atoma od kojih se sastoji uzorak. Bez obzira na vrstu tvornice, svaki atom dobiva toplinsku energiju $3k_B T$, odnosno svaki klasični oscilator na temperaturi T ima toplinsku energiju $k_B T$.

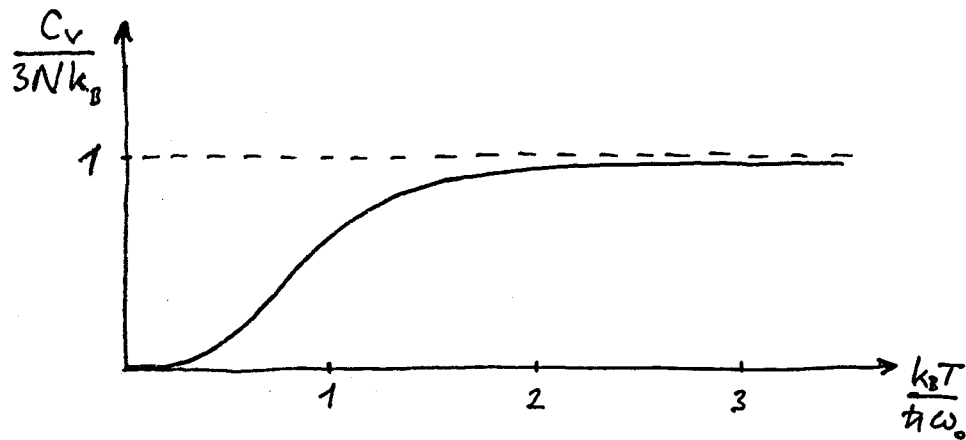
Toplinski kapacitet (uz $V = \text{konst.}$)

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = 3N \hbar \omega_0 \frac{-\frac{\hbar \omega_0}{k_B} \left(-\frac{1}{T^2} \right) e^{\frac{\hbar \omega_0}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar \omega_0}{k_B T}} - 1 \right)^2} = 3N k_B \frac{\left(\frac{\hbar \omega_0}{k_B T} \right)^2 e^{\frac{\hbar \omega_0}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar \omega_0}{k_B T}} - 1 \right)^2}$$

Grančni slučajevi:

$$k_B T \ll \hbar \omega_0 \implies C_V = 3N k_B \left(\frac{\hbar \omega_0}{k_B T} \right)^2 e^{-\frac{\hbar \omega_0}{k_B T}}$$

$$k_B T \gg \hbar \omega_0 \implies C_V \rightarrow 3N k_B$$



Napomena:

Treba usporediti posljednje dvije krivulje. $C_V(T)$ je derivacija od $\bar{E}(T)$.

Na niskim temperaturama $C_V \rightarrow 0$ (dominira eksponencijalni pad $e^{-\frac{\hbar \omega_0}{k_B T}}$). Vibracije se praktički ne pobudjuju pa sustav ne može pohraniti energiju.

Na visokim temperaturama sustav ima konstantan toplinski kapacitet $C_V \rightarrow 3N k_B$. To znači da nastavlja pohranjivati dovedenu energiju uz povećanje temperature (nema zasićenja kao kod spinskog sustava).

Napomena:

Ovdje razmatramo temperature za koje vrijedi $k_B T \gg \hbar \omega_0$, ali ne tako visoke temperature da se čvrsto tijelo rastali ili izgori.

Debyeov model (1912. g.)

Eksperimenti su pokazali da je Einsteinov model uglavnom dobar (pogotovo na visokim temperaturama). Ipak, na jako niskim temperaturama opaženo je da C_V pada sporije ($C_V \propto T^3$) od predviđanja iz Einsteinova modela ($C_V \propto e^{-\frac{\hbar \omega_0}{k_B T}}$).

Debye je našao razlog:

Atomi ne titraju neovisno o susjedima. Titranje atoma je kollektivno (modovi).

U sustavu od N atoma imamo N modova s vlastitim frekvencijama $\omega^{(n)}$ ($n=1, 2, \dots, N$) koje odgovaraju disperzijskoj relaciji.

Napomena:

Modovi su trodimenzionalni pa bismo ih trebali obilježavati s tri indeksa. Međutim, ovdje numeriramo frekvencije samo putem jednog indeksa koji ide od najniže $\omega^{(1)}$ do najviše $\omega^{(n)}$ frekvencije.

U OF3 smo naučili da se svaki mod ponaša kao harmonijski oscilator. U klasičnoj slici, njegove se energije može mijenjati kontinuirano s porastom amplitude moda. Međutim, u kvantnoj slici, energija harmonijskog oscilatora može se mijenjati samo skokovito, tj. u kvantima $\hbar\omega^{(n)}$.

Dakle, n -ti mod ima moguće energije

$$E_r^{(n)} = r\hbar\omega^{(n)}, \quad r=0, 1, 2, \dots$$

$r=0$ osnovno stanje (bez pobudjenja)

$r \neq 0$ pobudena stanja

Napomena:

Mod je kolektivno titranje svih N atoma, pa kvant energije $\hbar\omega^{(n)}$ nije pridijeljen jednome atomu nego kolektivno od N atoma.

Lako uočavamo da će u slučaju kada se mod nalazi u nekom visoko pobudjenom stanju (npr. $r \gg 20$),

njegovo ponašanje postati slično klasičnom, kojemu se amplituda titranja može kontinuirano mijenjati.

Svaki mod zasebno možemo tretirati kao sustav koji se nalazi u toplinskoj ravnoteži s okolinom na temperaturi T , pa vrijedi kanonska raspodjela za stanja u tom modu koja imaju energije $E_r^{(n)}$ (n je fiksno za dani mod, a r poprima vrijednosti $r=0, 1, 2, \dots$). Tako za n -ti mod dobivamo rezultat (isti kao kod Einsteinove modele, ali uz zamjenu $\omega_0 \rightarrow \omega^{(n)}$)

$$Z^{(n)} = \sum_{r=0}^{\infty} e^{-r \frac{\hbar\omega^{(n)}}{k_B T}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega^{(n)}}{k_B T}}}$$

Srednja energija sadržana u titranju n -tog moda (u kontaktu s toplinskim spremnikom na temperaturi T) iznosi

$$\bar{E}^{(n)} = - \frac{\partial \ln Z^{(n)}}{\partial \beta} = - \frac{1}{Z^{(n)}} \frac{\partial Z^{(n)}}{\partial \beta} = \frac{\hbar\omega^{(n)}}{e^{\frac{\hbar\omega^{(n)}}{k_B T}} - 1}$$

Napomena:

Energije $\bar{E}^{(n)}$ nisu jednake za sve modove jer su im vlastite frekvencije $\omega^{(n)}$ različite. Na danoj temperaturi T , možemo imati $\hbar\omega^{(n)} \ll k_B T$ za

niske modove (maleni n), a istodobno $\hbar\omega^{(n)} \gg k_B T$ za visoke modove (veliki n).

Ukupna srednja energija sustava od N atoma jednaka je zbroju srednjih energija sadržanih u titranjima pojedinih modova

$$\bar{E} = \sum_{n=1}^N 3\bar{E}^{(n)} = 3 \sum_{n=1}^N \frac{\hbar\omega^{(n)}}{e^{\frac{\hbar\omega^{(n)}}{k_B T}} - 1}$$

gdje se faktor 3 pojavljuje zbog toga što svaki mod može imati tri moguće polarizacije titranja (odnosno, svake polarizacija se može općenito razbiti na tri komponente duž nekih odabranih osi x, y i z).

Radi potpunosti razmatranja, korisno je ovdje navesti i alternativni pristup u nalaženju srednje energije sustava \bar{E} . Naime, mogli smo iz particijskih funkcija pojedinih modova $Z^{(n)}$ načiniti najprije particijsku funkciju cijeloga sustava, tj. svih mogućih modova

$$Z = Z^{(1)} \cdot Z^{(2)} \cdot Z^{(3)} \cdot \dots \cdot Z^{(N)} = \prod_{n=1}^N Z^{(n)}$$

$$\ln Z = \ln Z^{(1)} + \ln Z^{(2)} + \dots + \ln Z^{(N)} = \sum_{n=1}^N \ln Z^{(n)}$$

Iz ovog izraza slijedi, uz uvažavanje triju polarizacije titranja, ukupna srednja energija sustava

$$\bar{E} = -3 \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -3 \sum_{n=1}^N \frac{\partial \ln Z^{(n)}}{\partial \beta} = 3 \sum_{n=1}^N \bar{E}^{(n)}$$

Napomena:

Štoga od particijskih funkcija $Z^{(1)}, Z^{(2)}, \dots, Z^{(n)}, \dots$ odnosi se na svih N čestica, ali u kolektivnom titranju po danome modu. To, dakle, nisu jednočestične particijske funkcije, nego bismo ih mogli nazvati "jednomodovske".

Također valja napomenuti da je umnoženje jednomodovskih particijskih funkcija $Z^{(n)}$ u svrhu dobivanja particijske funkcije Z za cijeli skup modova, sasvim ispravno jer su modovi različiti (imaju različite vlastite frekvencije $\omega^{(n)}$), pa su time i raspoređivi iako se lokacijski svi prostiru duž cijeloga volumena uzorka, odnosno svaki od modova uključuje svih N atoma u uzorku.

Preostaje nam sada zadatak zbrajanje srednjih energija $\bar{E}^{(n)}$ za svih N modova koji mogu

postojati u sustavu od N atoma. Radi jednostavnosti zamislimo da se tih N atoma nalazi u volumenu oblike kocke s bridovima duljine L . Prostorno ograničenje nameće diskretnost na moguće kutne valne brojeve duž triju osi (x, y i z postavljamo tako da se poklapaju s bridovima kocke)

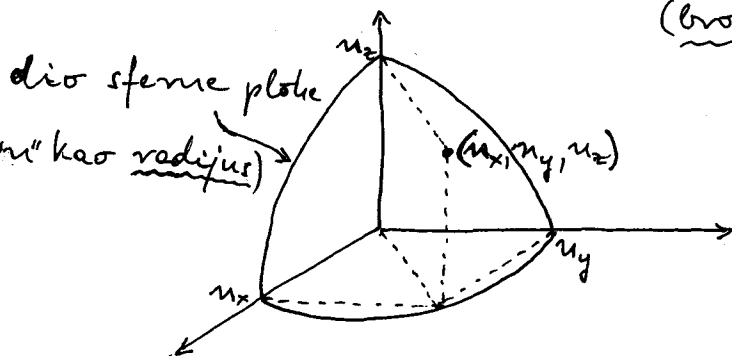
$$k_x^{(n_x)} = n_x \frac{\pi}{L}, \quad k_y^{(n_y)} = n_y \frac{\pi}{L}, \quad k_z^{(n_z)} = n_z \frac{\pi}{L}$$

$$n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$$

Svaki mod određen je s tri indekse n_x, n_y i n_z . Međutim, brojaje mogućih modova u kocki možemo izvesti i pomoću jednoga indeksa n ako pišemo

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \frac{\pi^2}{L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{\pi^2}{L^2} n^2$$

Svaki mod predstavlja točku u prikazu gdje na koordinatne osi postavimo brojeve n_x, n_y i n_z (brojevni prostor)



Indeksi n_x, n_y i n_z se uvijek mijenjaju skokovito (za jedinice), ali za velike n_x, n_y i n_z , ta je promjena gotovo kao kontinuirana.

Napomena:

Ukupan broj modova je jednak broju atoma, a to u realnom uzorku može biti $N \approx 10^{22}$ (ili više). Stoga su te većinu modova n_x, n_y i n_z uistinu jako veliki brojevi, pa su i točke, koje u prethodnom prikazu predstavljaju pojedine modove, gusto raspoređene u brojevnom prostoru.

Ako uzmemo " n " kao radijus sfere u brojevnom prostoru, a Δn kao debljinu sferne ljuske u tome prostoru, onda broj modova između n i $n + \Delta n$ iznosi

$$f(n) \Delta n = \frac{1}{8} \underbrace{4\pi n^2 \Delta n}_{\text{volumen sferne ljuske}}$$

Faktor $\frac{1}{8}$ nužan je zato što n_x, n_y i n_z mogu biti samo pozitivni brojevi, pa u obzir dolazi samo jedan oktant sferne ljuske.

Vratimo se od indeksa " n " na sam kutni valni broj " k " koristeći se prethodnom relacijom

$$k^2 = \frac{\pi^2}{L^2} n^2 \Rightarrow n = \frac{L}{\pi} k \Rightarrow n^2 \Delta n = \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 k^2 \Delta k$$

Broj modova koji imaju kutne valne brojeve između k i $k+\Delta k$ iznosi

$$g(k)\Delta k = \frac{1}{8} 4\pi \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 k^2 \Delta k = \frac{V k^2 \Delta k}{2\pi^2}$$

gdje smo pisali $V=L^3$ za volumen koche.

Napomena:

Iz dobivenog rezultata vidljivo je da broj modova u nekom intervalu od k do $k+\Delta k$ ne ovisi o obliku uzorka, nego samo o volumenu.

Drugom riječima, početna pretpostavka o uzorku u obliku koche poslužila je samo za pojednostavljenje računanja, no nije bitna za krajnji rezultat o broju modova u navedenom intervalu.

Naš je zadatak da izračunamo ukupnu srednju energiju \bar{E} putem zbrajanja srednjih energija $\bar{E}^{(k)}$ pojedinih modova koji titraju. U tu svrhu potrebna nam je distribucija modova po frekvenciji, tj. broj modova koji imaju vlastite frekvencije između ω i $\omega+\Delta\omega$. To je u načelu moguće dobiti iz gornjeg izraza za $g(k)\Delta k$, ukoliko nam je poznat tačan oblik disperzijske relacije $\omega(k)$ u cijelom području kutnih valnih brojeva.

Debye je uzao aproksimativnu disperzijsku relaciju

$$\omega = \sqrt{\frac{Y}{\rho}} k = vk$$

koje je jako dobra u dugovalnom slučaju ($\lambda \gg a$), ali nije više dobra za velike frekvencije. Uz tu aproksimaciju, broj modova koji imaju vlastite frekvencije između ω i $\omega+\Delta\omega$ iznosi

$$h(\omega)\Delta\omega = \frac{V}{2\pi^2 v^3} \omega^2 \Delta\omega$$

Napomena:

Ne treba nas čuditi što broj modova raste nelinearno s frekvencijom ($\omega^2 \Delta\omega$). To je posljedica trodimenzionalnosti uzorka. Naime, broj modova je dan kombinacijama indeksa n_x, n_y, n_z koje daju isti $n = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$.

U egzaktnom računu, ukupan broj modova u sustavu od N atoma (čestica) mora također biti N , a najviši mod ima neku vlastitu frekvenciju u skladu s egzaktnom disperzijskom relacijom.

Debye je zadržao prvi uvjet o ukupnom broju modova N , no za nalazjenje najviše frekvencije ω_D (Debyeve frekvencija) poslužila mu je

aproksimativna linearna disperzijska relacija, temeljem koje smo izrazili $h(\omega)\Delta\omega$ kao broj modova koji imaju vlastite frekvencije između ω i $\omega+\Delta\omega$. Dakle, Debye je postavio uvjet

$$\int_0^{\omega_D} h(\omega) d\omega = N \Rightarrow \frac{V}{2\pi^2 v^3} \frac{\omega_D^3}{3} = N$$

$$\omega_D^3 = 6\pi^2 \frac{N}{V} v^3$$

Možemo sada izračunati srednju energiju sustava N atoma tako da od sume prijedemo na integral (frekvencije $\omega^{(n)}$ tvore praktički kontinuum)

$$\bar{E} = 3 \sum_{n=1}^N \frac{\hbar \omega^{(n)}}{e^{\frac{\hbar \omega^{(n)}}{k_B T}} - 1} \rightarrow 3 \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} h(\omega) d\omega$$

U integralu smo uzeli u obzir da između ω i $\omega+d\omega$ ima $h(\omega)d\omega$ modova, a svaki od njih ima srednju energiju titranja $\hbar\omega/(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1)$.

Uvrštavanjem prethodnih izraza nalazimo

$$\bar{E} = 3 \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} \underbrace{\frac{V}{2\pi^2 v^3}}_{= \frac{3N}{\omega_D^3}} \omega^2 d\omega = \frac{9N\hbar}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1}$$

Dobiveni integral nema egzaktne rješenja, ali mogu se naći aproksimativna rješenja u graničnim slučajevima niskih i visokih temperatura.

a) $k_B T \ll \hbar \omega_D$ niske temperature

Na tim temperaturama praktički uopće nisu pobudeni viši modovi (svi za koje je $\hbar\omega > k_B T$), a pogotovo oni koji su blizu ω_D .

Za više modova podintegralna funkcija postaje

$$\frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} \approx \omega^3 e^{-\frac{\hbar \omega}{k_B T}} \rightarrow 0 \quad \text{za } \omega \rightarrow \omega_D$$

S takvom podintegralnom funkcijom, iznos integrala se neće promijeniti ako na gornjoj granici umjesto ω_D stavimo beskonačnost (formalno matematički)

$$\int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} \approx \int_0^{\infty} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} = \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^4 \int_0^{\infty} \frac{u^3 du}{e^u - 1}$$

gdje je uvedene zamjene varijable $u = \frac{\hbar \omega}{k_B T}$.

Dobiveni integral ima poznatu vrijednost

$$\int_0^{\infty} \frac{u^3 du}{e^u - 1} = \frac{\pi^4}{15}$$

Konačan rezultat za srednju energiju sustava od N atoma glasi

$$\bar{E} = \frac{9N\hbar}{\omega_D^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^4 \frac{\pi^4}{15} = \frac{9\pi^4}{15} N \hbar \omega_D \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega_D}\right)^4$$

Srednje energije sustava raste s četvrtom potencijom temperature. U fizikalnoj interpretaciji, kada temperature raste pobudiju se modovi sve viših i viših frekvencija. Budući da broj modova na nekoj frekvenciji (između ω i $\omega+d\omega$) ovisi o kvadratu frekvencije ($h(\omega)d\omega \propto \omega^2 d\omega$), nastaje kvadratna ovisnost o temperaturi. K tome, svaki mod na nižoj frekvenciji, koji je već pobuđen na danoj temperaturi ($\hbar\omega < k_B T$) nastavlja povećavati svoju energiju linearno s temperaturom. Zbog kvadratne ovisnosti broja modova o frekvenciji, nastaje dodatna kvadratna ovisnost o temperaturi. Ukupno, srednje energije sustava atoma raste s T^4 .

Specifična toplina na niskim temperaturama iznosi

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{36\pi^4}{15} N k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega_D} \right)^3$$

U Debyeovom modelu C_V raste s T^3 na niskim temperaturama, što je u skladu s eksperimentalnim rezultatima.

b) $k_B T \gg \hbar \omega_D$ visoke temperature

Na tako visokim temperaturama pobudeni su svi mogući modovi, uključujući i onaj koji ima najvišu vlastitu frekvenciju ω_D .

Ze sve modove vrijedi $\hbar\omega \ll k_B T$, pa možemo primijeniti aproksimaciju $e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T}$

$$\int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \approx \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3 d\omega}{1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T}} = \frac{k_B T}{\hbar} \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega = \frac{k_B T}{\hbar} \frac{\omega_D^3}{3}$$

$$\bar{E} = \frac{9N\hbar}{\omega_D^3} \frac{k_B T}{\hbar} \frac{\omega_D^3}{3} = 3Nk_B T$$

Ovo je rezultat koji se poklapa s Einsteinovim rezultatom u području visokih temperatura.

Možemo ustvrditi da je taj rezultat očekivan jer su na visokim temperaturama svi modovi jako pobudeni, pa se ponašaju praktički kao klasični harmonijski oscilatori. Imamo $3N$ takvih oscilatora (zbog tri moguće polarizacije za svaki od N modova), a svaki oscilator ima prosječnu energiju $k_B T$, što ukupno daje $\bar{E} = 3Nk_B T$.

Toplinski kapacitet na visokim temperaturama je konstantan

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = 3Nk_B$$

što smo također već dobili u Einsteinovom modelu.

Neka dodatna zapažanja

Kod Einsteinova modela svaki atom za sebe predstavlja je oscilator, koji na visokim temperaturama ima srednju energiju $k_B T$.

U Debyeovom modelu oscilator je kolektivno titranje svih atoma (mod). Na visokim temperaturama takav oscilator kao cjelina ima srednju energiju $k_B T$.

Nameće se važan zaključak da svaki harmonijski oscilator ima energiju $k_B T$ na visokim temperaturama, neovisno o samoj gredi oscilatora.

U Debyeovom modelu energija $k_B T$ pripada cijelome modu. U titranju mode sudjeluje N atoma, pa na svaki otpada (u prosjeku) energija $\frac{k_B T}{N}$. Međutim, svaki atom sudjeluje u svakom modu, što mu daje ukupno srednju energiju $k_B T$.

3.3. Toplinska svojstva idealnog klasičnog plina

Možemo najprije razjasniti pojam idealnog klasičnog plina. Sam naziv tog pojma sadrži dvije kvalifikacije, tj: "idealni" i "klasičan". Za svaku od njih postoji dobro definiran kriterij koji mora biti zadovoljen:

a) Idealni plin je onaj u kojemu je prosječna energija interakcije među česticama mnogo manja od prosječne energije same čestice. Drugim riječima, u izračunu ukupne energije možemo zanemariti potencijalnu energiju prema kinetičkoj. Postojanje interakcija među česticama tijekom sudara uzima se u obzir samo kao mehanizam prijenosa energije s jedne čestice na drugu, što je neophodno za uspostavu i održavanje toplinske ravnoteže u sustavu idealnog plina. Da bi neki plin zadovoljavao navedeni kriterij, potrebno je da omjer $\frac{N}{V}$ bude dovoljno malen kako bi prosječni razmak između čestica bio puno veći od doseg privlačnih i odbojnih sila među česticama.

Tada će svake čestica plina provoditi većinu vremena kao slobodna čestica koja ima neku (trenutnu) kinetičku energiju, a tek uzratan dio vremena u sudaru s nekom drugom česticom.

b) Klasični plin je onaj u kojemu možemo u načelu individualizirati pojedine čestice, tj. izdvojiti ponašanje pojedine čestice od ostalih i usmjeriti pažnju na nju kao jedinku. Za kvantitativno utvrđivanje ovoga kriterija potrebno je poznavanje nekih principa kvantne fizike, što ćemo obraditi kasnije. Ovdje je prikladno navesti samo to da u uvjetima velike zgušnjivosti plina, čestice gube slobodu individualnog ponašanja koje bi bilo neovisno o stanju drugih čestica, tako da je neophodno razmatrati kolektivna stanja čestica plina. To je onda kvantni plin.

U ovom ćemo odjeljku razmatrati idealan klasični plin u kojemu su čestice atomi plemenitih plinova (helij He, neon Ne, argon Ar, ...) Plinove višeatomnih molekula (npr. N_2 , O_2 , CO_2 , ...) razmatrat ćemo u kasnijem poglavlju.

U kvantnoj slici, čestica koja se nalazi u ograničenom volumenu $V=L_x L_y L_z$ ne može imati bilo koju energiju, nego samo neke diskretne energije E_r ($r=1, 2, \dots$)

$$E_r = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$$

gdje je m masa čestice. Energija ovisi o tri kvantna broja ($n_x, n_y, n_z = 1, 2, \dots$), ali radi jednostavnosti možemo simbolički numerirati stanja jednim indeksom "r".

Napomena:

Gornje rješenje za energije je egzaktno. Ovdje nisuo napravili nekakvu aproksimaciju o potencijalu (kao npr. aproksimacija o harmonijskom potencijalu kod razmatranja titranja atoma u čvrstom stanju).

Želimo sada izračunati neke termodinamičke veličine za sustav od N čestica u volumenu V s time da taj sustav zadovoljava oba kriterija koja smo postavili za idealan klasični plin, te se nalazi u kontaktu s toplinskiim spremnikom

na temperaturi T . Termodinamičke veličine se tada izračunavaju iz particijske funkcije sustava.

Jednočestična particijska funkcija

Budući da možemo individualizirati ponašanje jedne čestice (zadovoljen uvjet za klasični plin), opravdano je smatrati jednu jedinu česticu kao sustav koji je u toplinskoj ravnoteži sa spremnikom (sve ostale čestice i stijenske posude) na temperaturi T , a to znači da je opravdano izračunati jednočestičnu particijsku funkciju Z_1 . Pri tome, uzimamo da su moguća stanja čestice određene energijama E_r prema prethodnoj formuli, tj. zanemarujemo energiju interakcije među česticama (zadovoljen uvjet za idealni plin). Tako dobivamo

$$\begin{aligned} Z_1 &= \sum_r e^{-\frac{E_r}{k_B T}} = \sum_{u_x} \sum_{u_y} \sum_{u_z} e^{-\beta \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{u_x^2}{L_x^2} + \frac{u_y^2}{L_y^2} + \frac{u_z^2}{L_z^2} \right)} \\ &= \sum_{u_x} \sum_{u_y} \sum_{u_z} e^{-\beta \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m L_x^2} u_x^2} e^{-\beta \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m L_y^2} u_y^2} e^{-\beta \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m L_z^2} u_z^2} \\ &= \left(\sum_{u_x} e^{-\beta \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m L_x^2} u_x^2} \right) \left(\sum_{u_y} e^{-\beta \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m L_y^2} u_y^2} \right) \left(\sum_{u_z} e^{-\beta \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m L_z^2} u_z^2} \right) \\ &= Z_{1x} Z_{1y} Z_{1z} \end{aligned}$$

Na svim temperaturama T (osim na onima koje su nedostižno niske) imamo

$$\beta \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m L_x^2} \ll 1 \quad (\text{tipično oko } 10^{-20})$$

Za male vrijednosti u_x funkcija $e^{-\beta \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m L_x^2} u_x^2}$ ima vrijednost približno jednaku jedinici, te vrlo sporo pada s u_x . Njena se vrijednost spusti na $\frac{1}{e}$ tek kada u_x dosegne iznos

$$\beta \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m L_x^2} u_x^2 = 1 \quad \Rightarrow \quad u_x = \frac{1}{\sqrt{\beta \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m L_x^2}}} \quad (\text{tipično oko } 10^{10})$$

Stoga možemo u_x tretirati kao praktički kontinuiranu varijablu, te zamijeniti sumu integralom

$$\sum_{u_x} e^{-\beta \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m L_x^2} u_x^2} \rightarrow \int_0^{\infty} e^{-\beta \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m L_x^2} u_x^2} du_x = \frac{L_x}{\pi \hbar} \sqrt{\frac{2m}{\beta}} \int_0^{\infty} e^{-u^2} du$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\approx \frac{\sqrt{\pi}}{2}}$

gdje smo uveli zamjenu varijable $u = \frac{\pi \hbar}{L_x} \sqrt{\frac{\beta}{2m}} u_x$.

Budući da su integrali za Z_{1x} , Z_{1y} i Z_{1z} istovrsni, dobivamo odmah

$$Z_1 = \frac{L_x L_y L_z}{\pi^3 \hbar^3} \left(\sqrt{\frac{2m}{\beta}} \right)^3 \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2} \right)^3$$

Korisno je preurediti zapis ove funkcije

$$Z_1 = \left(\frac{m}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \beta^{-\frac{3}{2}}$$

Srednja energija

Iz dobivene jednočestične particijske funkcije možemo lako izračunati srednju energiju jedne čestice prema poznatom pravilu

$$\begin{aligned}\bar{E}_1 &= -\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi\hbar^2} + \ln V - \frac{3}{2} \ln \beta \right) \\ &= -\left(-\frac{3}{2} \frac{1}{\beta}\right) = \frac{3}{2} k_B T\end{aligned}$$

Zapažanja:

- 1) U dobivenome izrazu za \bar{E}_1 nema konstante \hbar , što ukazuje na klasično ponašanje čestica.
- 2) Srednja energija \bar{E}_1 ovisi samo o temperaturi T , a ne o masi čestice. To znači da je svojeno o kojoj se vrsti čestice (atoma) radi.
- 3) Klasično gledajući, svaka čestica u plinu ima tri stupnja slobode jer se može gibati duž tri neovisna suževa (npr. duž osi x, y ili z). Zato možemo utvrditi da srednja kinetička energija jedne čestice iznosi

$$\frac{1}{2} k_B T \text{ po stupnju slobode}$$

Ovo je važan zaključak za sustave koji se ponašaju klasično. O tome ćemo još opširnije raspravljati u kasnijem poglavlju.

Srednja energija za N čestica iznosi

$$\boxed{\bar{E} = \frac{3}{2} N k_B T}$$

Ovo je egzaktan rezultat za idealan klasični plin.

Particijska funkcija cjelokupnog sustava

U prethodnim odjeljcima o paramagnetizmu i toplinskom ponašanju čvrstih tvari naglašavali smo da se particijska funkcija cjelokupnog sustava može dobiti potenciranjem jednočestične particijske funkcije Z_1^N ako su čestice po nečemu raspoznatljive. U tim slučajevima radilo se o utvrđenim i nepropulzivim lokacijama atoma kao o elementu raspoznatljivosti čestice.

U slučaju plina, čestice ne zauzimaju određeno mjesto u volumenu. Naprotiv, svaka se čestica može tijekom vremena naći na bilo kojem mjestu u volumenu. Ako čestice čine istovrsni atomi, onda su one potpuno neraspoznatljive. Stoga ne očekujemo da particijska funkcija cjelokupnog sustava bude Z_1^N .

Dodajmo ovome razmišljanju jedan čvrsti dokaz o neodrživosti izraza Z_1^N za sustav plina. Razmotrimo entropiju sustava u kontaktu s toplinskim spremnikom na temperaturi T (2. poglavlje)

$$S = k_B \ln Z + \frac{\bar{E}}{T}$$

Kada bismo za Z stavili izraz Z_1^N , imali bismo

$$\begin{aligned} S^* &= N k_B \ln Z_1 + \frac{\bar{E}}{T} \\ &= N k_B \left(\frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi\hbar^2} + \ln V - \frac{3}{2} \ln \frac{1}{k_B T} \right) + \frac{\bar{E}}{T} \end{aligned}$$

gdje smo stavili oznaku S^* jer taj izraz ne predstavlja ispravnu entropiju S sustava. Naime, entropija sustava je ekstenzivna veličina, a izraz S^* ne ima to svojstvo. To je lako uvidjeti ako zamislimo da promatranome sustavu dodamo još jedan takav sustav. Ukupno bismo dobili sustav od $2N$ čestica u volumenu $2V$ s ukupnom srednjom energijom $2\bar{E}$. Međutim, ne bismo za taj sustav dobili vrijednost $2S^*$ zbog člana $\ln 2V$ koji bi se pojavio u zagrada. Ova nedosljednost prvi je uočio američki

fizičar J.W. Gibbs, pa se po njemu ona povijesno navodi kao "Gibbsov paradoks". U to doba (19. st.) nije bilo poznato da treba voditi računa o nerazpoznatljivosti čestica u idealnome plinu.

Razmotrimo sada ovo pitanje malo detaljnije. Radi lakšeg razumijevanja cijelog postupka, zgodno je razmotriti najprije (hipotetički) slučaj u kojemu postoje samo dvije čestice u plinu. Možemo formalno označiti čestice indeksima "1" i "2" (poslije ćemo uzeti u obzir da su nerazpoznatljive):

čestica 1 može imati energije E_{ν_1} ($\nu_1 = 1, 2, \dots$)
 čestica 2 " " " " " " " " E_{ν_2} ($\nu_2 = 1, 2, \dots$)

Razmotrimo produkt dviju jednočestičnih particijskih funkcija

$$\begin{aligned} \left(\sum_{\nu_1} e^{-\frac{E_{\nu_1}}{k_B T}} \right) \left(\sum_{\nu_2} e^{-\frac{E_{\nu_2}}{k_B T}} \right) &= \\ = \left(e^{-\frac{E_1}{k_B T}} + e^{-\frac{E_2}{k_B T}} + \dots + e^{-\frac{E_s}{k_B T}} + \dots + e^{-\frac{E_t}{k_B T}} + \dots \right) &\left(e^{-\frac{E_1}{k_B T}} + \dots + e^{-\frac{E_s}{k_B T}} + \dots + e^{-\frac{E_t}{k_B T}} + \dots \right) \end{aligned}$$

Ovdje smo posebno istaknuli članove u kojima je $\nu_1 = s$ i zatim $\nu_1 = t$, a isto se javlja i kod druge čestice, tj. $\nu_2 = s$ i $\nu_2 = t$. Izbor parova "s" i "t" može biti proizvoljan, ali

se podrazumijeva da je $s \neq t$. Množenjem zagrada dobivamo sumu članova u kojima je $r_1 = r_2$ (označavamo ih zajedno indeksom "r")

$$\sum_r e^{-\frac{2E_r}{k_B T}} \quad (r=1, 2, \dots)$$

Svaki od članova pojavljuje se samo jednom (za svaki r) i predstavlja ukupnu energiju $2E_r$, tj. neko stanje ukupnog plina od dvije čestice.

Međutim, dobivamo i sumu miješanih članova ($r_1 \neq r_2$), koju možemo napisati:

$$\sum_{r_1} \sum_{r_2 \neq r_1} e^{-\frac{E_{r_1} + E_{r_2}}{k_B T}} = e^{-\frac{E_1 + E_2}{k_B T}} + e^{-\frac{E_2 + E_1}{k_B T}} + \dots + e^{-\frac{E_s + E_t}{k_B T}} + e^{-\frac{E_t + E_s}{k_B T}} + \dots$$

Za dane "s" i "t", energija ukupnog plina od dvije čestice iznosi $E_s + E_t$, bez obzira na to koja od čestica ima energiju E_s , a koja ima energiju E_t .

Sada možemo uzeti u obzir neraspodjeljivost dviju čestica u plinu. One su jednake po svojoj građi, a ne možemo ih razpoznavati niti po "stalnoj" lokaciji u volumenu. Stoga, dvije gore navedene kombinacije ne predstavljaju dva različita stanja plina, nego jedno jedino

stanje ukupnog plina, koje možemo u particijskoj funkciji ubrojiti samo jednom. To postizemo dijeljenjem druge sume s faktorom 2 (odnosno s faktorom $2!$ koji predstavlja broj permutacija koje možemo napraviti s dvije različite energije, upr. E_s i E_t uz $s \neq t$). Tako dobivamo particijsku funkciju plina od dvije čestice

$$Z = \sum_r e^{-\frac{2E_r}{k_B T}} + \frac{1}{2!} \sum_{r_1} \sum_{r_2 \neq r_1} e^{-\frac{E_{r_1} + E_{r_2}}{k_B T}}$$

Uzmimo sada općenit slučaj od N čestica (atoma) idealnog plina u nekome volumenu V . Razmotrimo što bi nam donio jednostavan produkt jednočestičnih particijskih funkcija

$$\left(\sum_{r_1} e^{-\frac{E_{r_1}}{k_B T}} \right) \left(\sum_{r_2} e^{-\frac{E_{r_2}}{k_B T}} \right) \dots \left(\sum_{r_N} e^{-\frac{E_{r_N}}{k_B T}} \right)$$

Ponajprije, imali bismo, nakon množenja, članove u kojima su svi " r_i " jednaki, tj. $r_1 = r_2 = \dots = r_N$ (označimo ih zajedno indeksom "r"), pa dobivamo sumu takvih članova

$$\sum_r e^{-\frac{NE_r}{k_B T}} \quad (r=1, 2, \dots)$$

Svaki od tih članova u sumi pojavljuje se samo jednom (za svaki r) i predstavlja neko stanje ukupnog plina s energijom NE_r .

U produktima dobivamo zatim članove u kojima su $N-1$ indeksa " r_i " međusobno jednaki (označimo ih zajedno indeksom " r "), a jedan je različit od prethodnih (označimo ga indeksom " s "). Takvih članova ima mnogo jer od ukupno N indeksa možemo učiniti da njih $N-1$ budu jednaki na $\binom{N}{N-1}$ načina. Taj broj načina možemo jednostavno izračunati:

$$\binom{N}{N-1} = \frac{N!}{(N-1)!(N-N+1)!} = \frac{N!}{1!(N-1)!} = \binom{N}{1} = N.$$

Svaka od tih kombinacija znači da je ukupna energija plina jednaka $(N-1)E_r + E_s$, pa zbog nerazpoznatljivosti čestica možemo to stanje ubrojiti samo jednom u računu za particijsku funkciju plina.

To postićemo dijeljenjem s N odgovarajuće sume

$$\frac{1}{N} \sum_r \sum_{s \neq r} e^{-\frac{(N-1)E_r + E_s}{k_B T}}$$

U daljnjim produktima članove iz N jednočestičnih particijskih funkcija nalazimo razne slučajeve, koje ne ćemo sve razmatrati, ali obratimo

ipak pažnju na jednu skupinu njih. Neka od N indeksa bude njih n međusobno jednakih (označimo ih zajedno indeksom " r "), a ostalih $N-n$ indeksa su svi međusobno različiti (označimo ih indeksima s, t, u, v, \dots)

Broj takvih članova možemo utvrditi sljedećim razmatranjem. Od ukupno N indeksa možemo učiniti da njih n budu jednaki na $\binom{N}{n}$ načina. K tome, preostalih $N-n$ indeksa koji su različiti (s, t, u, v, \dots) možemo zapravo permutirati na $(N-n)!$ načina.

Dakle, umnoženjem N jednočestičnih particijskih funkcija dobili bismo $\binom{N}{n}(N-n)!$ članova kod kojih bi ukupna energija plina uvijek bila jednaka $nE_r + E_s + E_t + E_u + E_v + \dots$

$(N-n)$ različitih jednočestičnih energija

zbog nerazpoznatljivosti čestica, možemo to stanje plina ubrojiti samo jednom u računu za particijsku funkciju, dakle podijeliti formalno napisanu sumu s brojem članova, koji možemo alternativno napisati kao $\binom{N}{n}(N-n)! = \frac{N!}{n!(N-n)!} \cdot \frac{(N-n)!}{1!} = \frac{N!}{n!}$

Dakle, takve vrste suma glase

$$\frac{n!}{N!} \underbrace{\sum_r \sum_s \sum_t \sum_u \sum_v \dots}_{(N-n) \text{ različitih indeksa}} e^{-\frac{nE_r + E_s + E_t + E_u + E_v + \dots}{k_B T}}$$

U posebnom (krajnjem) slučaju kada više nema međusobno jednakih indeksa ($n=0$), tj. svi indeksi su različiti, dobivamo (znajući da je $0! = 1$) sumu

$$\frac{1}{N!} \sum_{r_1} \sum_{r_2} \dots \sum_{r_i} \dots \sum_{r_N} e^{-\frac{E_{r_1} + E_{r_2} + \dots + E_{r_i} + \dots + E_{r_N}}{k_B T}}$$

(svi r_i različiti)

Napomena:

Ovaj sumo izraz mogli dobiti i izravno zaključivanjem jer N različitih indeksa r_i možemo permutirati na $N!$ načina, no to je uvijek isto stanje cjelokupnog sustava plina, pa ga u particijskoj funkciji moramo ubrojiti samo jednom. Zato sumu dijelimo s $N!$

Ukupno uzevši, ispravna particijska funkcija ima oblik

$$Z = \sum_r e^{-\frac{NE_r}{k_B T}} + \frac{1}{N} \sum_r \sum_{s \neq r} e^{-\frac{(N-1)E_r + E_s}{k_B T}} + \dots$$

$$\dots + \frac{n!}{N!} \underbrace{\sum_r \sum_s \sum_t \sum_u \sum_v \dots}_{(N-n) \text{ različitih indeksa}} e^{-\frac{nE_r + E_s + E_t + E_u + E_v + \dots}{k_B T}} + \dots$$

$$\dots + \frac{1}{N!} \sum_{r_1} \sum_{r_2} \dots \sum_{r_i} \dots \sum_{r_N} e^{-\frac{E_{r_1} + E_{r_2} + \dots + E_{r_i} + \dots + E_{r_N}}{k_B T}}$$

(svi r_i različiti)

Sada moramo uvažiti još jednu osobinu koju posjeduje klasičan plin. Broj čestica (atoma) u plinu mora biti dovoljno malen da velike jednočestičnih kvantnih nivoa (energije E_r) bude prazne (tj. nema trenutno atoma koji bi imali tu energiju). Taj uvjet znači da tek rijetki jednočestični kvantni nivoi imaju po jedan atom (česticu), a vjerojatnost da se na nekom kvantnom nivou nađu dva atoma (tj. da dva atoma imaju istodobno jednake energije E_r) praktički je zanemarljiva. Pogotovo to vrijedi za zamisljive situacije u kojima bi veći broj atoma imao istodobno jednake

energije (tj. da li veći broj atoma bio u istome jednočestičnom stanju energije E_r).

Ako je zadovoljen navedeni uvjet, onda su u particijskoj funkciji Z beznačajne sve sume od prve do predzadnje. Jedino je zadnja suma relevantna za klasičan plin. To nam daje mogućnost da particijsku funkciju napišemo ipak u obliku produkta N jednočestičnih particijskih funkcija Z_1 , ali podijeljeno s brojem $N!$

$$Z = \frac{1}{N!} Z_1^N = \frac{1}{N!} \left(\sum_r e^{-\frac{E_r}{k_B T}} \right)^N$$

U usporedbi s prethodnom, detaljno i ispravno razrađenom particijskom funkcijom, nalazimo da bi zadnja suma u razvijenom produktu (sa svim E_r , različitim) bila identična u obje particijske funkcije. To je ono što je relevantno za klasičan plin. One sume u kojima bi se pojavile iste energije E_r dva ili više puta, nisu ionako značajne za klasičan plin,

pa nije problem što ih u novome zapisu formalno umnožimo za faktor $N!$, koje je veći od onih koje smo u prethodnoj razrađenoj particijskoj funkciji.

Uzimamo, dakle, potonju elegantno napisanu particijsku funkciju kao vjerodostojnu za idealan klasični plin. Provjerimo sada je li nestao Gibbsov paradoks kada se ovakve particijske funkcije primijeni za izračun entropije

$$S = k_B \ln Z + \frac{E}{T}$$

$$\ln Z = \ln \frac{Z_1^N}{N!} = \ln Z_1^N - \ln N! = N \ln Z_1 - (N \ln N - N)$$

gdje smo upotrijebili Stirlingovu formulu valjanu za veliki N . Ako još iskoristimo ranije dobiveni izraz za jednočestičnu particijsku funkciju Z_1 , odnosno izraz za $\ln Z_1$, dobivamo

$$\begin{aligned} \ln Z &= N \left(\frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi\hbar^2} + \ln V - \frac{3}{2} \ln \frac{1}{k_B T} \right) - N \ln N + N \\ &= N \left(\frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi\hbar^2} + \ln \frac{V}{N} - \frac{3}{2} \ln \frac{1}{k_B T} + 1 \right) \end{aligned}$$

Entropija idealnog klasičnog plina iznosi

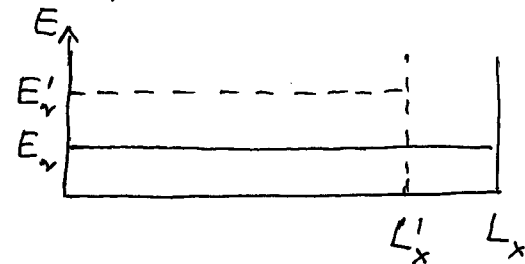
$$S = Nk_B \left(\frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi\hbar^2} + \ln \frac{V}{N} - \frac{3}{2} \ln \frac{1}{k_B T} + 1 \right) + \frac{\bar{E}}{T}$$

Ovaj izraz posjeduje svojstvo ekstenzivnosti jer sadrži omjer $\frac{V}{N}$ koji se ne mijenja zamjenom $V \rightarrow 2V$ i $N \rightarrow 2N$, tako da faktor N ispred zagrada i dodatni član s \bar{E} dovode do 2S kada se sustav udvostručii.

Tlak idealnog klasičnog plina

Do sada smo razmatrali stanje idealnog klasičnog plina u konstantnom volumenu. Na početku ovog odjeljka naveli smo egzaktno kvantnomehaničko rješenje za energije E_r jedne čestice u kutiji volumena $V = L_x L_y L_z$. Iz tog izraza vidimo da za određeni indeks r (tj. za određeni skup indeksa n_x, n_y i n_z) energija E_r ovisi o dimenzijama L_x, L_y i L_z kutije u kojoj se čestica (atom) nalazi. Radi ilustracije, pretpostavimo da se mijenja samo L_x u L'_x ,

dok L_y i L_z ostaju neizmijenjeni. Energija r -tog stanja poprimi novu vrijednost E'_r , što možemo prikazati simbolički



Ako se dimenzija kutije smanji ($L'_x < L_x$), energija r -tog stanja se povećá ($E'_r > E_r$). Razumije se, vrijedi i obrat, tj. povećanje dimenzije kutije (npr. $L''_x > L_x$) ima za posljedicu smanjenje energije r -tog stanja (dakle $E''_r < E_r$).

Navedeno pravilo vrijedi za bilo koji "r", dakle za sve moguće kvantna stanja. No, kvantna stanja predstavljaju tek možućnost koju atom (čestica) može iskoristiti, ali ne mora.

Napomena:

Kvantna stanja se mogu dovesti u analogiju s prečkama na nekim ljestvama. Svaka prečka daje tek mogućnost da se čovjek

popne na nju. Sama prečka ne predstavlja neku energiju, no kada se čovjek popne na određenu prečku, tada ima odgovarajuću potencijalnu energiju.

Pretpostavimo sada da se čestica (atom) nalazi u određenom r -tom kvantnom stanju, što znači da ima energiju E_r . Ako se u toj situaciji dimenzije L_x promijeni za dL_x , a atom je ostao u istome r -tom stanju, njegova se energija promijenila za dE_r .

Napomena:

Opet možemo slijediti klasičnu analogiju s ljestvama. Ako je čovjek bio upr. na petoj prečki, a djelovanjem vanjske sile na ljestve povećala se njihov nagib, povećala se i potencijalna energija čovjeka iako je ostao na istoj (petoj) prečki.

Ako je dimenzije kutije smanjena ($dL_x < 0$) energija atoma je porasla ($dE_r > 0$). Taj porast energije nije mogao nastati ni iz čega. Možemo reći da je na pomičnu stijenu

kutije djelovala neka vanjska sila u smjeru smanjivanja dimenzije kutije. Ta je sila izvršila pozitivan rad koji je pretvoren u povećanje energije atoma.

Međutim, vanjsku silu prati unutarnje sila F_r kojom čestica (atom) djeluje na stijenu posude u smjeru povećanja dimenzije L_x . Stoga promjenu energije čestice možemo izraziti kao negativan rad unutarnje sile

$$dE_r = -F_r dL_x$$

Napomena:

Analognu situaciju smo imali kod računanja potencijalne energije mehaničkog ili električnog sustava. Promjena potencijalne energije jednaka je negativnom radu unutarnje sile.

Energija atoma (čestice) u r -tom stanju u kutiji ima neku ovisnost o L_x koju možemo označiti kao funkciju $E_r(L_x)$ uz fikсне ostale parametre. Tada možemo pisati

$$dE_r = \frac{\partial E_r}{\partial L_x} dL_x$$

Usporedbom prethodnih dviju jednažbi slijedi da unutarnju silu F_r možemo izraziti putem promjene (derivacije) funkcije $E_r(L_x)$, tj.

$$F_r = -\frac{\partial E_r}{\partial L_x}$$

Prijetimo sada na realnu situaciju u plinu koji se nalazi u kontaktu s toplinskim spremnikom na temperaturi T . U klasičnom plinu svaku pojedinačnu česticu možemo gledati kao sustav u kontaktu s toplinskim spremnikom, tako da je vjerojatnost nalaženja čestice u r -tom stanju dana kanonskom raspodjelom

$$P_r = \frac{e^{-\frac{E_r}{k_B T}}}{\sum_r e^{-\frac{E_r}{k_B T}}} = \frac{1}{Z_1} e^{-\frac{E_r}{k_B T}}$$

Možemo izračunati srednju vrijednost unutarnje sile kojom jedna čestica djeluje na stijenu posude u kojoj se nalazi

$$\bar{F}_1 = \sum_r P_r F_r = \frac{1}{Z_1} \sum_r e^{-\frac{E_r}{k_B T}} \left(-\frac{\partial E_r}{\partial L_x}\right)$$

Svaki član u sumi možemo matematički preinačiti u oblik

$$-\frac{\partial E_r}{\partial L_x} e^{-\frac{E_r}{k_B T}} = k_B T \frac{\partial}{\partial L_x} e^{-\frac{E_r}{k_B T}}$$

Stoga je srednja vrijednost unutarnje sile po jednoj čestici

$$\bar{F}_1 = \frac{1}{Z_1} \sum_r k_B T \frac{\partial}{\partial L_x} e^{-\frac{E_r}{k_B T}} = k_B T \frac{1}{Z_1} \frac{\partial}{\partial L_x} \underbrace{\sum_r e^{-\frac{E_r}{k_B T}}}_{Z_1}$$

$$\bar{F}_1 = k_B T \frac{1}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial L_x} = k_B T \frac{\partial \ln Z_1}{\partial L_x}$$

Ukupna srednja vrijednost unutarnje sile kojom N čestica idealnog klasičnog plina djeluju na stijenu posude iznosi

$$\bar{F} = N \bar{F}_1 = N k_B T \frac{\partial \ln Z_1}{\partial L_x}$$

Jednočestičnu particijsku funkciju Z_1 , te njen prirodni logaritam, izveli smo ranije

$$\ln Z_1 = \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi\hbar^2} + \ln V - \frac{3}{2} \ln \frac{1}{k_B T}$$

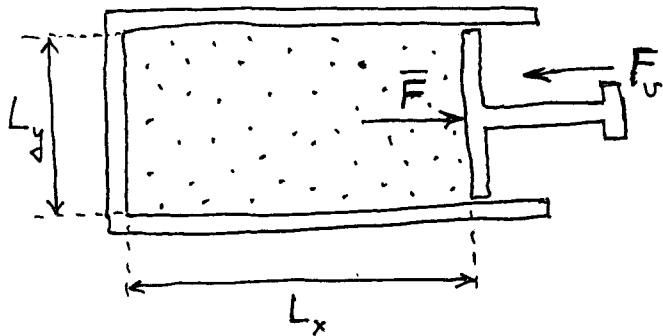
Za derivaciju po L_x važan je samo član $\ln V = \ln(L_x L_y L_z) = \ln L_x + \ln L_y + \ln L_z$, odnosno samo član $\ln L_x$ koji daje derivaciju

$$\frac{\partial \ln L_x}{\partial L_x} = \frac{1}{L_x}$$

Stoga za srednju vrijednost sile dobivamo

$$\bar{F} = \frac{Nk_B T}{L_x}$$

Skicirajmo posudu (kutiju) u kojoj se nalazi idealan klasični plin. Posuda ima step (površnu stijenku) na koji djeluje vanjska sila F_v jednaka po iznosu izračunatoj srednjoj unutarnjoj sili \bar{F} .



Sila \bar{F} djeluje na stijenku (step) površine $L_y L_z$, pa je prosječan tlak plina

$$\bar{p} = \frac{\bar{F}}{L_y L_z} = \frac{Nk_B T}{L_x L_y L_z} = \frac{Nk_B T}{V}$$

To je konačan rezultat za idealan klasični plin u kontaktu s toplinskim spremnikom na temperaturi T .

Općenito, kada je plin u kontaktu s toplinskim spremnikom, njegov tlak može fluktuirati oko srednje vrijednosti \bar{p} . Međutim, kod plina koji sadrži velik broj čestica, što je uobičajena situacija, fluktuacije su relativno neznatne, pa možemo oznaku srednje vrijednosti (-) naprosto izostaviti i pisati

$$p = \frac{N}{V} k_B T$$

Dobili smo jednadžbu stanja idealnog klasičnog plina. Valja naglasiti da je ova jednadžba izvedena egzaktno, tj. bez nekih aproksimacija.

Dopunski osvrt na particijsku funkciju

Kod izračunavanja srednje energije \bar{E} i srednje unutarnje sile \bar{F} bile su važne derivacije particijske funkcije po β , odnosno L_x , a ne same particijske funkcije, koja je važna za izračunavanje entropije.

Analizirajmo ove odnose još jednom.

Particijska funkcija idealnog klasičnog plina od N čestica glasi

$$Z = \frac{1}{N!} Z_1^N$$

gdje je Z_1 jednočestična particijska funkcija.

Ako potražimo prirodni logaritam

$$\ln Z = N \ln Z_1 - \ln N!$$

vidimo da je za derivacije po β ili L_x važan samo prvi član s desne strane znaka jednakosti. Stoga smo iz poznate jednočestične particijske funkcije Z_1 mogli putem derivacije dobiti \bar{E}_1 , odnosno \bar{F}_1 , te jednosmernim umnoženjem s brojem čestica N , dobiti konačan rezultat \bar{E} , odnosno \bar{F} . Kada bismo sudili samo prema navedenim derivacijama, mogli bismo (pogrešno) zaključiti da li particijska funkcija mogla iznositi Z_1^N .

Tek kod izračunavanja entropije S , gdje se uzima $\ln Z$, nalazimo da je član $-\ln N!$ potreban da li entropija bila ekstenzivna veličina.

U istu kategoriju spada i Helmholtzova slobodna energija F (unatoč istoj oznaci, ne smije se pobrkati sa silom), koja se iskazuje putem particijske funkcije

$$F = -k_B T \ln Z$$

Helmholtzova slobodna energija je također ekstenzivna veličina.

4. TEMPERATURNJA LJESTVICA

4.1. Definicija jedinice za temperaturu

Apsolutnu temperaturu nekog sustava definirali smo (odjeljak 2.2) putem promjene broja dostupnih stanja kod promjene energije

$$\frac{1}{k_B T} = \frac{1}{\Omega} \frac{\partial \Omega}{\partial E}$$

Kako je moguće mjeriti takvu veličinu?

Sigurno je da u realnim situacijama ne možemo brojiti dostupna stanja.

Međutim, polazeći od gornje definicije izveli smo (odjeljak 2.4) kanonsku raspodjelu vjerojatnosti P_r za sustav u toplinskoj ravnoteži

$$P_r = \frac{e^{-\frac{E_r}{k_B T}}}{\sum_r e^{-\frac{E_r}{k_B T}}} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_r}{k_B T}}$$

Temperatura T koja se pojavljuje u $P_r(T)$ je ona ista koja je definirana pomoću $\Omega(E)$ u prethodnoj relaciji. Prema tome, kada bismo mogli odrediti vjerojatnosti P_r , imali bismo način mjerenja temperature T .

Određivanje vjerojatnosti P_r jednako je nemoguće kao i brojanje dostupnih stanja $\Omega(E)$.

Ali na temelju vjerojatnosti P_r našli smo (poglavlje 3) temperaturnu ovisnost nekih makroskopskih veličina dostupnih mjerenju.

U slučaju idealnog plina imali smo egzaktnu izrazu za E_r pa smo dobili egzaktno rješenje za tlak

$$p = \frac{N}{V} k_B T$$

(izostavljamo oznaku - za srednji tlak ali ona se podrazumijeva)

Napomena:

Ovisnost tlaka p o temperaturi T idealnog plina ne možemo eksperimentalno "provjeriti" jer ne postoji neki neovisni način određivanja temperature T (kao veličine koja je pouzdano poverena s brojem dostupnih stanja Ω).

Relaciju $p = \frac{N}{V} k_B T$ uzimamo kao egzaktni teorijski rezultat kojim tek određujemo pravu temperaturu.

Potrebna nam je još i jedinica za temperaturu.

Naziv jedinice je kelvin (1K) u čast škotskog fizičara lorda Kelvina (19. st.)

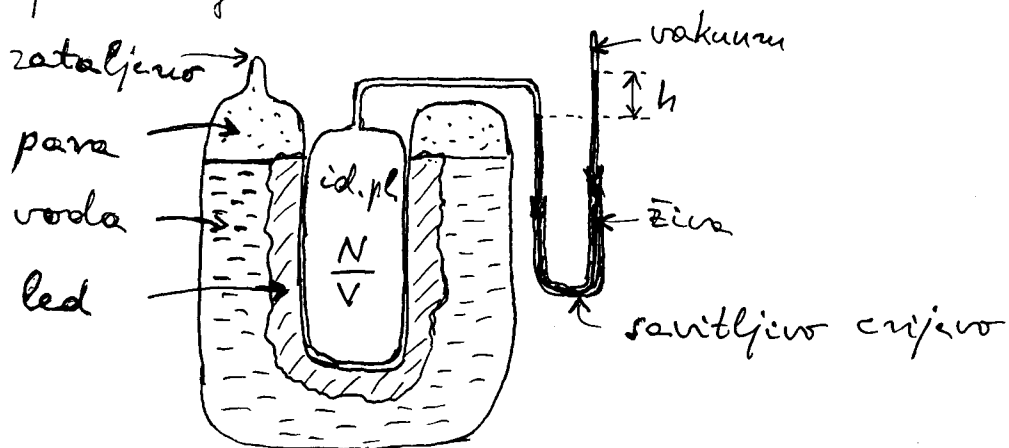
Trnos je dogovorno određen 1954. god. tako da trojna točka vode (supera leda, vode i vodene pare u ravnoteži) ima temperaturu

$$T_{\pm} = 273,16 \text{ K}$$

Drugi nječinu, iznos 1 kelvina (1K) dobijemo ako razliku temperatura od apsolutne nule do trojne točke vode podijelimo s 273,16

$$\frac{T_{\pm} - 0}{273,16} = 1 \text{ K}$$

Postupak mjerenja temperature pomoću plinskog termometra



Plinski termometar sadrži neki broj N čestica idealnog plina u datome volumenu V (npr. razrijeđen He).

Živa manometar služi za mjerenje tlaka ($p = \rho gh$, gdje je ρ poznata gustoća žive).

Savitljivo crijevo je potrebno zato da možemo pomicati desni krak u visinu i tako postići da razina žive u lijevoj kraku bude uvijek ista. Time se postiže da idealan plin bude uvijek u istome volumenu V bez obzira na tlak koji se može promijeniti s temperaturom.

O uvjetima ostvarenja ravnotežne supere leda, vode i vodene pare bit će riječi kasnije.

Očitamo tlak p_{\pm} koji daje dotični plinski termometar na temperaturi T_{\pm} trojne točke vode.

Time je dotični plinski termometar baždaren.

Zatim možemo dotični plinski termometar upotrijebiti za mjerenje temperature bilo kojeg tijela koje ima odgovarajuće udubljenje (u svrhu bolje uspostave toplinske ravnoteže između termometra i tijela).

Temperatura tijela je

$$\frac{P}{P_t} = \frac{\frac{N}{V} k_B T}{\frac{N}{V} k_B T_t} = \frac{T}{T_t} \quad \Rightarrow \quad T = \frac{P}{P_t} T_t$$

gdje je p novi tlak koji pokazuje manometar.

Dobili smo T izražen u kelvinima.

Uočimo da se $\frac{N}{V}$ pokrati pa nije bitno da znamo broj čestica N idealnog plina i volumen V .

Neki drugi plinski termometar (s drugom $\frac{N}{V}$) dat će drugačije tlakove p_t i p , ali omjer p/p_t bit će isti, pa time i rezultat za temperaturu T ujedinenog tijela.

Napomena:

Kod ujedinenja temperature uspostavi se toplinska ravnoteža između tijela i idealnog plina u termometru.

Tijelo ima energiju E' i broj stanja $\Omega'(E')$, a idealni plin ima energiju E'' i broj dostupnih stanja $\Omega''(E'')$ te vrijedi:

$$\frac{1}{\Omega'} \frac{\partial \Omega'}{\partial E'} = \frac{1}{\Omega''} \frac{\partial \Omega''}{\partial E''} = \frac{1}{k_B T}$$

Jako ne znamo koliki su Ω' i Ω'' , odredili smo apsolutnu temperaturu T koja je s njima povezana.

4. pokus:

plinski termometar

Trojna točka vode ostvaruje se u zatuvenoj posudi. Tlak vodenih para u njoj iznosi 615 Pa (jako nizek tlak).

Ako ostvarimo sušenu ledu i vode u otvorenoj posudi kod normalnog atmosferskog tlaka od 1013 hPa $\approx 10^5$ Pa, baždareni plinski termometar pokazat će temperaturu

$$T_{\text{lediste}} = 273,15 \text{ K}$$

To se naziva lediste vode u normalnim uvjetima.

Lediste vode je za 0,01 K niže od trojne točke jer veliki tlak spušta temperaturu na kojoj nastaje led.

Ako grijanjem ostvarimo vrenje vode u otvorenoj posudi kod normalnog atmosferskog tlaka, baždareni plinski termometar pokazat će temperaturu

$$T_{\text{vreliste}} = 373,15 \text{ K}$$

To se naziva vreliste vode u normalnim uvjetima.

Dakle, između vrelišta i ledišta je razlika

$$T_{\text{vrelišta}} - T_{\text{ledišta}} = 100 \text{ K}$$

Ovdje uvažavamo razlog za dogovor o "neobičnoj" vrijednosti od $273,16 \text{ K}$ za trojnu točku vode. Tim je dogovorom definirani 1 K ($\frac{T_t - 0}{273,16} = 1 \text{ K}$) upravo tako da razlika vrelišta i ledišta u normalnim uvjetima bude 100 K .

Na taj se način išlo na nuku varijete utvrđenoj Celsusovoj skali

$$t = 0^\circ \text{C} \text{ ledišta vode}$$

$$t = 100^\circ \text{C} \text{ vrelišta vode}$$

Dakle, temperaturni interval od 1 K jednak je onome od 1°C .

Napomena:

Trojna točka je odabrana kao fiksna točka za bežderenje termometra jer je reproducibilna.

Ledište vode nije pogodno jer ne možemo po želji ostvariti normalan atmosferski tlak od 1013 hPa .

Odnos između dviju skala daje relacija

$$t = (T - 273,15)^\circ \text{C}$$

Provjera na nekim točkama:

$$T = 273,15 \text{ K} \Rightarrow t = 0^\circ \text{C} \text{ ledišta vode} \checkmark$$

$$T = 273,16 \text{ K} \Rightarrow t = +0,01^\circ \text{C} \text{ trojna točka vode} \checkmark$$

$$T = 0 \text{ K} \Rightarrow t = -273,15^\circ \text{C} \text{ apsolutna nula}$$

Apsolutna nula je na $-273,15^\circ \text{C}$ (a ne $-273,16^\circ \text{C}$) jer se stupnjevi Celsiusa broje od ledišta vode koje je za $0,01$ stupanj niže od trojne točke.

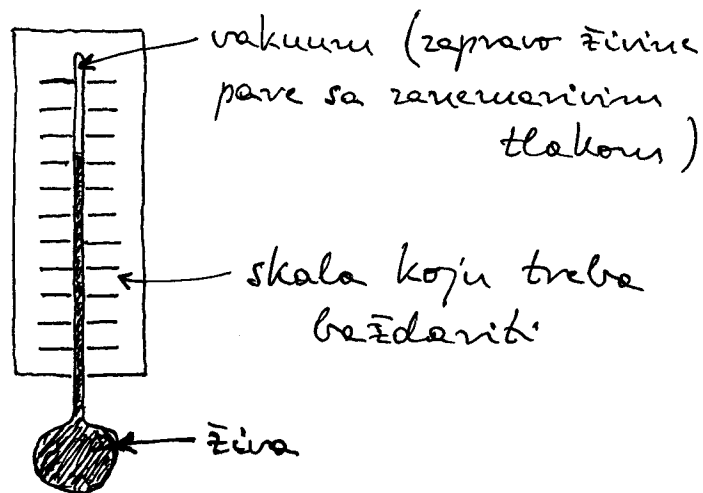
4.2. Baždarenje termometra

Plinski termometar je egzaktni ali nije praktičan za širu uporabu.

Pomoću plinskoga termometra možemo izvršiti baždarenje drugih vrsta termometara. Svaki od njih temelji se na nekoj temperaturnoj svojstven tvari.

a) Živini termometar

Temelji se na povećanju volumena žive s temperaturom



Živini termometar može se baždariti tako da se njegovu glavu i glavu plinskoga termometra dovedu u toplinsku ravnotežu s nekim tijelom (npr. urone se u istu tekućinu) kojemu se gubi mijenja temperatura.

Napomena:

Pomak ravine žive u kapilari posljedica je ukupnog povećanja volumena žive (a ne rasturanja samo onog dijela žive koji se nalazi u kapilari).

Granice primjenjivosti živina termometra su od talista žive (oko -40°C) do vrelišta žive (oko 600°C).

Funkcija povećanja volumena žive nije linearna u cijelome području (nego samo približno od 0°C - 100°C).

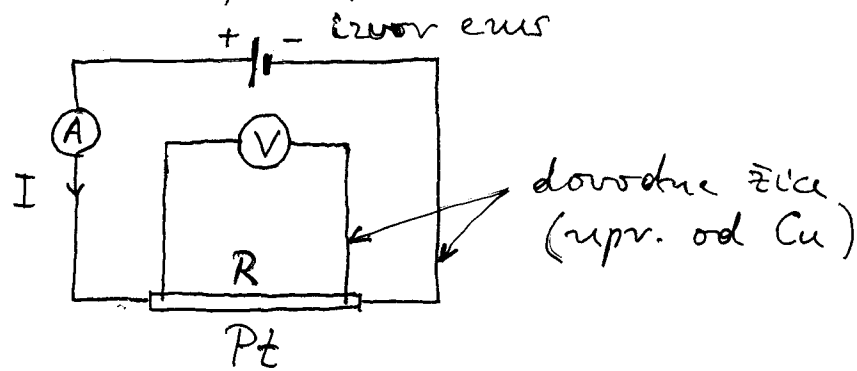
Funkciju povećanja volumena žive s temperaturom ne možemo izvesti egzaktno iz definicije apsolutne temperature. Stoga živini termometar nije izvoran nego se mora baždariti osloncem na plinski.

b) Platinski termometar

Temelji se na promjeni električnog otpora platinske žice s temperaturom.

(I drugi metali imaju temperaturno ovisan otpor ali platina se može održati u vrlo čistom stanju s reproducibilnim karakteristikama.)

Shema za mjerenje

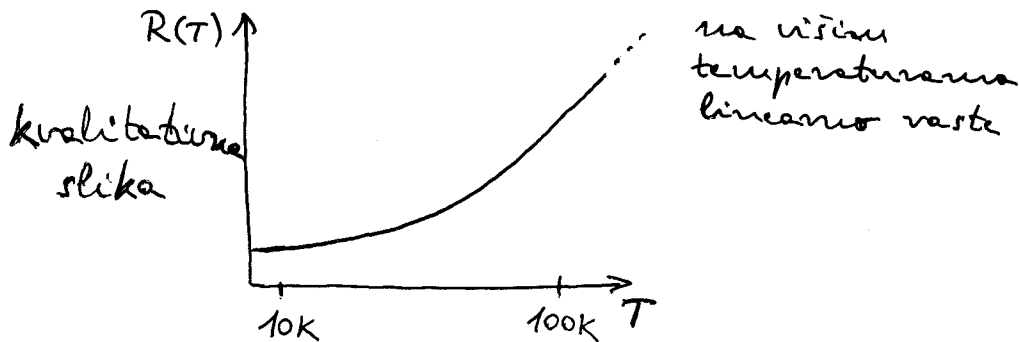


Mjerenjem jakosti struje I i napona V nalazimo

$$R = \frac{V}{I}$$

Platinski termometar se može baždariti tako da se platinska žica (obično se namota u oblik male zavojnice) dovede u toplinski kontakt s glavom plinskog termometra.

Rezultat bažderenja je baždarna krivulja $R(T)$ za dani platinski termometar.



Kod mjerenja temperature drugih tijela dovede se platinska žica u toplinski kontakt s tijelom (uzorkom) i izmjeri se R a zatim se temperatura odredi prema baždarnoj krivulji.

Platinski termometar upotrebljava se u velikom rasponu temperatura (10K - 900K).

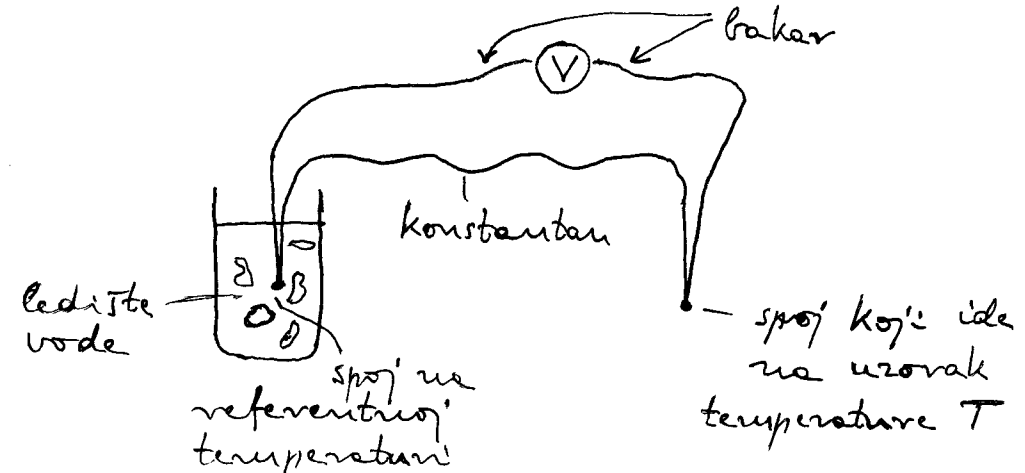
Ispod 10K otpor R se toliko malo mijenja s temperaturom da se gubi mogućnost točnog određivanja temperature.

Iznad 900K otpor platine nije reproducibilan.

c) Termočlanak

Temelj se na pojavi elektromotorne sile kada spojive dvaju različitih metala držimo na različitim temperaturama

Primjer: bakar - konstantan



Članak se najprije bavi priporočljivo pomoću plinskog termometra (ili drugog baždarenog termometra) tako da se odredi baždarna krivulja $V(T)$ a zatim služi za druge mjerenja.

Termočlanak bakar-konstantan dobro služi i često se radi u području od -200°C do $+350^{\circ}\text{C}$, i van tog područja postaje nepouzdan.

Postoje niz drugih kombinacija metala i slitina koji služe za termočlanke u području jako niskih ili jako visokih temperatura.

5. pokus:

Željezni termometar
platinasti termometar
termočlanak

4.3. Boltzmannova konstanta

Prema definiciji:

$$\frac{1}{k_B T} = \frac{1}{\Omega} \frac{\partial \Omega}{\partial E}$$

veličina $k_B T$ mora imati dimenziju energije (Ω je samo broj).

Isto možemo zaključiti i prema rezultatu u 3. poglavlju gdje je na visokim temperaturama srednja energija \bar{E} izražena putem $k_B T$.

Očito je da k_B mora biti izraženo u JK^{-1} ali kolik je iznos?

U tu svrhu možemo iskoristiti mjerenje pomoću plinskog termometra

$$p_t = \frac{N}{V} k_B T_t \quad \Rightarrow \quad k_B = \frac{V}{N} \frac{p_t}{T_t}$$

Volumen V u kojem se nalazi idealan plin može se točno izmjeriti (npr. prethodnim prijenosom tekućinom poznate gustoće i vaganjem).

Broj čestica N može se odrediti ako se mjeri masa idealnog plina m

$$m = N m_a \quad \Rightarrow \quad N = \frac{m}{m_a}$$

(m_a - masa jednog atoma)
(poznata veličina za datu vrstu atoma)

Masnu plinu možemo odrediti: npr. vaganjem glave termometra u kojoj je vakuum i zatim kada je u njoj plin.

Tlak p_t možemo izmjeriti manometrom a T_t je po definiciji 273,16 K.

Dakle, makroskopskim mjerenjima možemo odrediti sve veličine koje su nam potrebne za nalazenje iznosa k_B .

Točna mjerenja daju za Boltzmannovu konstantu

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

4.4. Svrstaj nekih toplinskih pojava na temperaturnoj ljestnici

Kod paramagnetizma najveća se promjena javlja na temperaturi za koju je

$$\frac{\mu_e B}{k_B T} = 1 \quad \Rightarrow \quad T = \frac{\mu_e B}{k_B}$$

$$\mu_e = 9,3 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1} \quad (\text{za elektron})$$

$$B = 1 \text{ T} \quad (\text{uzimamo kao primjer})$$

$$\Rightarrow \mu_e B \approx 10^{-23} \text{ J} \quad \text{energija pobudjenja}$$

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

$$T = 0,67 \text{ K} \approx 1 \text{ K}$$

Kod nuklearnog magnetizma imamo

$$\frac{\mu_n B}{k_B T} = 1 \quad \Rightarrow \quad T = \frac{\mu_n B}{k_B}$$

$$\mu_n = 1,4 \cdot 10^{-26} \text{ J T}^{-1} \quad (\text{za proton})$$

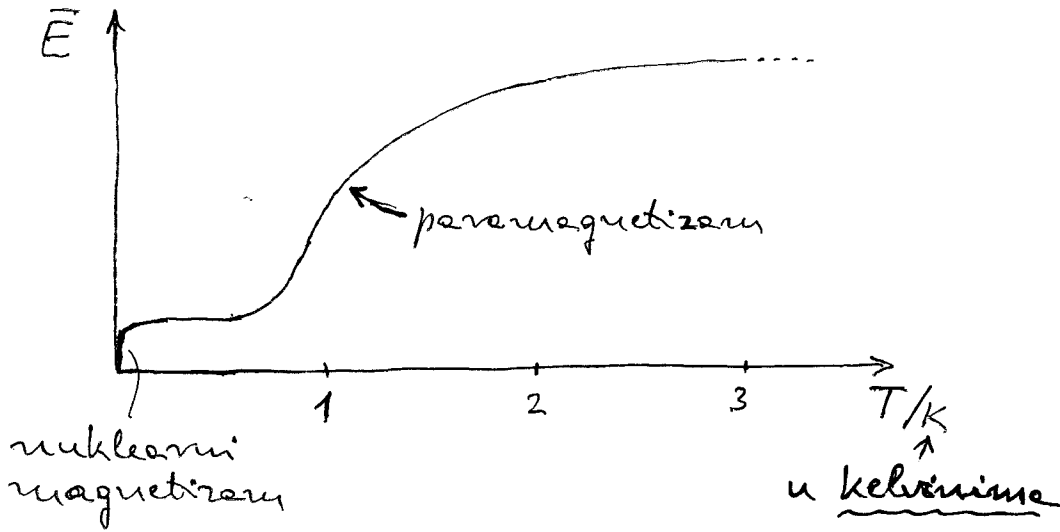
$$B = 1 \text{ T} \quad (\text{uzimamo kao primjer})$$

$$\Rightarrow \mu_n B \approx 10^{-26} \text{ J} \quad \text{energija pobudjenja}$$

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

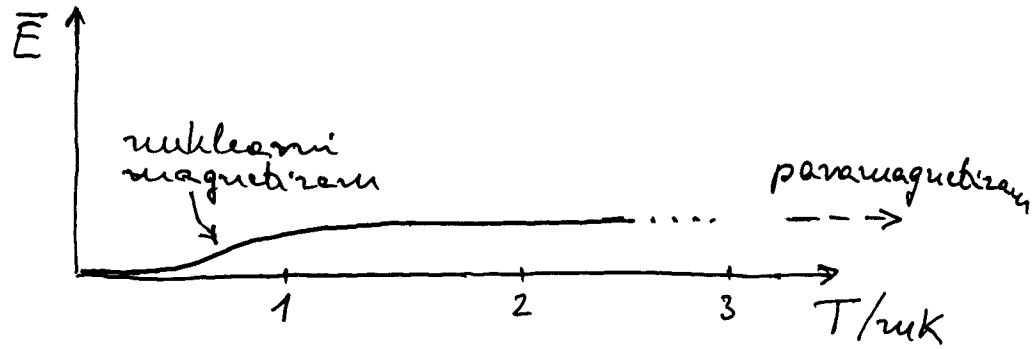
$$T \approx 10^{-3} \text{ K} = 1 \text{ mK}$$

Ako uzorak ima i paramagnetizam i nuklearni magnetizam



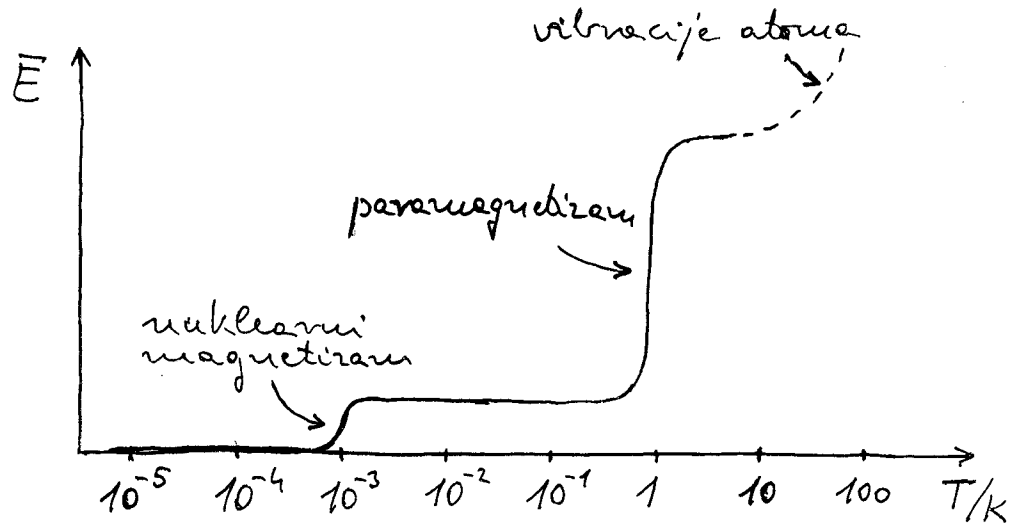
Na ovoj skali nije moguće dobro prikazati nuklearni magnetizam.

Ako podjelu skale napravimo u μK



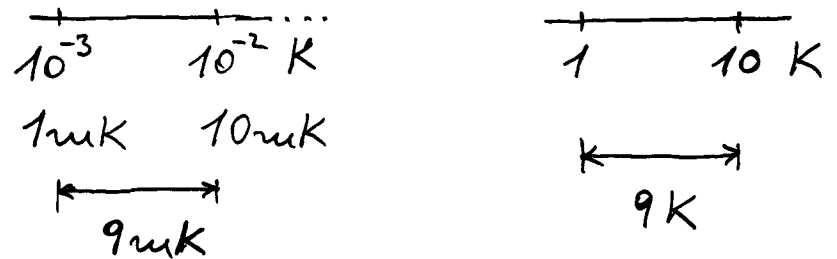
Na ovoj skali vidimo detaljno nuklearni magnetizam ali paramagnetizam je daleko izvan nje.

Ako želimo prikazati pojave u jako širokom području temperature prikladno je upotrijebiti logaritamsku skalu

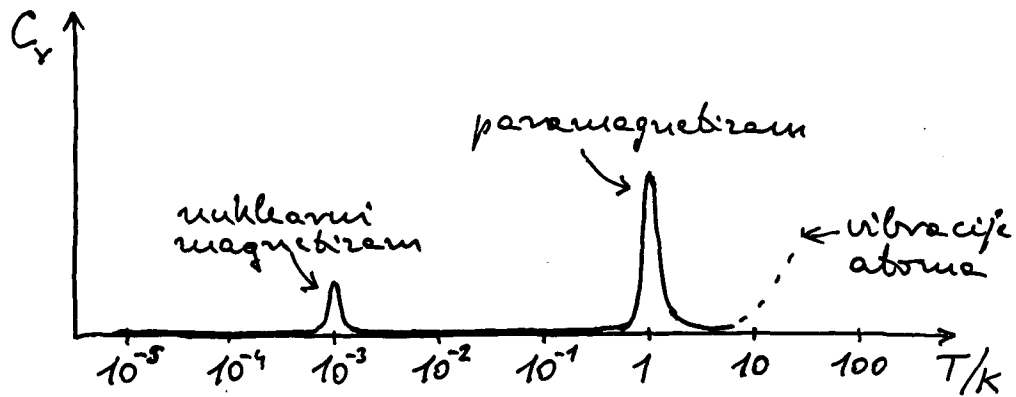


Napomena:

Logaritamska skala prikazuje niže temperature "rastegnuto" a više temperature "stisnuto".



Toplinški kapacitet



Ako eksperimentalne rezultate prikazemo na logaritamskoj temperaturnoj skali jasno možemo uočiti na kojim se temperaturama aktiviraju pojedine vrste pobudjenja.

Magnetsko polje od 1T je dosta jako. Često se uvjerava vede na poljima od 0,1T (srednje polje) ili čak na poljima od 0,01T (slabo polje).

Na tim poljima odgovarajuća pobudjenja su za red veličine ili dva reda veličine manje pa tako i temperature na kojima se aktiviraju.

Razmotrimo sada samo vibracije atoma u čvrstom stanju (većina tvrdi zapravo nisu paramagnetske).

Einsteinov model

$$\frac{h\omega_0}{k_B T} = 1 \quad \Rightarrow \quad T = \frac{h\omega_0}{k_B}$$

Frekvenciju ω_0 možemo ocijeniti analizom makroskopskih parametara

$$\alpha = -\frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta p} \quad \text{kompresibilnost}$$

(promjena volumena ΔV kada se tlak na tijelo promijeni za Δp)

Neka je razmak između susjednih atoma jednak "a"

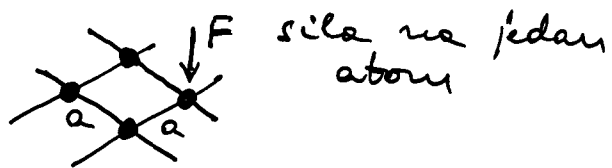
$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta(a^3)}{a^3} = \frac{3a^2 \Delta a}{a^3} = \frac{3 \Delta a}{a}$$

Δa je pomak atoma iz položaja ravnoteže pod utjecajem tlaka Δp

$$\alpha = -\frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta p} \quad \Rightarrow \quad \Delta p = -\frac{1}{\alpha} \frac{\Delta V}{V} = -\frac{1}{\alpha} \frac{3 \Delta a}{a}$$

Δp je omjer sile i površine na koju ta sila djeluje.

Ako zamislimo mrežu atoma u ravini



$$\Delta p = \frac{F}{a^2} \Rightarrow F = a^2 \Delta p$$

(jer je a^2 površina po jednom atomu)

$$F = a^2 \left(-\frac{1}{x} \frac{3\Delta a}{a} \right) = -\frac{3a}{x} \Delta a$$

Ovo je linearna ovisnost sile o pomaku atoma iz položaja ravnoteže kao za harmonijski oscilator

$$F = -Kx$$

Vlastite frekvencije titranje iznosi

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{K}{m}} = \sqrt{\frac{3a}{xm}}$$

m - masa atoma (u kg)

Za baker nalazimo podatke u tablicama

$$\left. \begin{array}{l} a = 2,34 \cdot 10^{-10} \text{ m} \\ m = 1,05 \cdot 10^{-25} \text{ kg} \\ x = 7,3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1} \end{array} \right\} \Rightarrow \omega_0 \approx 3 \cdot 10^{13} \text{ rad/s}$$

infracrveno područje

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,055 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \approx 10^{-34} \text{ Js}$$

$$\Rightarrow \hbar \omega_0 \approx 3 \cdot 10^{-21} \text{ J} \text{ energija jednog pobudjenja}$$

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

$$T_E \approx 220 \text{ K} \text{ (za baker)}$$

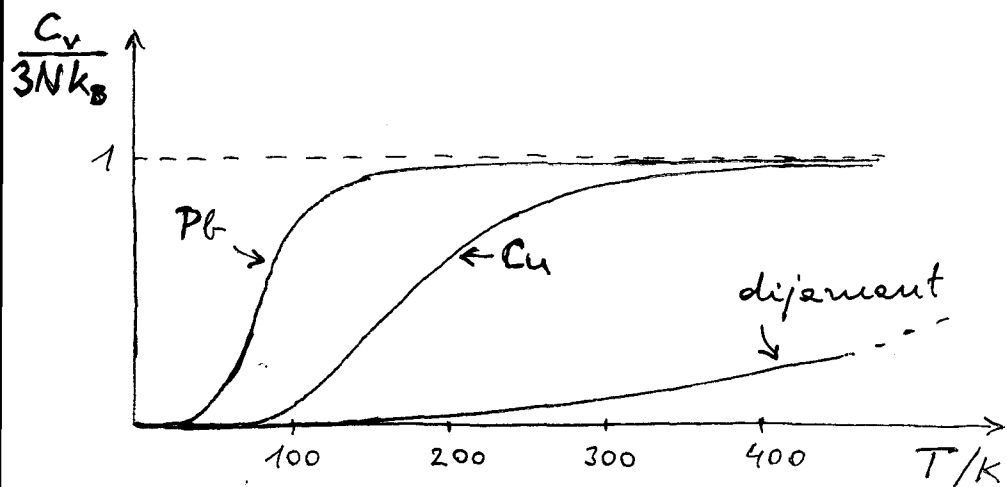
(Einsteinova temperatura

Einsteinova temperatura je ona na kojoj je $k_B T_E$ jednako energiji pobudjenja $\hbar \omega_0$ vibracije atoma u danoj tvari.

Einsteinova temperatura ovisi o materijalu putem parametara a i $\omega_0 = \sqrt{\frac{3a}{xm}}$

Olovo je mekše od bakra tj. više se komprimira (veći x) pa je ω_0 manje. Za olovo je $T_E \approx 60 \text{ K}$.

Dijamant je jako tvrd i dobivamo za njega $T_E \approx 800 \text{ K}$.



Olovo, bakar i većina drugih tvrdi ima konstantan toplinski kapacitet iznad sobne temperature ($T > 300 \text{ K}$).

Iznimka čini dijamant (i neke druge tvrde tvari).

Specifični toplinski kapacitet

Ako toplinski kapacitet nekog uzorka podijelimo s njegovom masom dobivamo specifični toplinski kapacitet

$$c_v = \frac{C_v}{m} \text{ izraženo u } \text{JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$$

Budući da razne tvari imaju različit broj N atoma u 1 kg , njihovi su specifični toplinski kapaciteti različiti čak i na visokim temperaturama.

Molarni toplinski kapacitet

Često se toplinski kapacitet izražava za 1 mol tvari. Broj čestica (atoma) u 1 molu je N_A (Avogadrov broj) pa na visokim temperaturama imamo molarni toplinski kapacitet

$$C_{v,m} = 3N_A k_B$$

$$N_A = 6 \cdot 10^{23} \text{ čestica po molu}$$

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

$$C_{v,m} \approx 25 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Ovu vrijednost našli su eksperimentalno franc. fizičari Dulong i Petit (19. st.) na nizu tvari.

To je nazvano Dulong-Petitovo pravilo.

Tada nije bilo odgovarajućeg objašnjenja za ovu pravilnost kao ni objašnjenja za odstupanje dijamanta.

Kako se određuje 1 mol tvari?

m_a - masa atoma (u gramima)

$$m_u = \frac{m_a(^{12}\text{C})}{12} \quad \text{unificirana atomska jedinica mase} \quad \left(\frac{1}{12} \text{ mase atoma } ^{12}\text{C}\right)$$

Mase od 1g "zamisljenih" atoma mase m_u činila bi po definiciji 1 mol te tvari. Broj tih atoma u 1 molu iznosi bi

$$N_A = \frac{1\text{g}}{m_u(\text{u g})} = \frac{1\text{g}}{1,67 \cdot 10^{-24}\text{g}} = 6 \cdot 10^{23} \quad \text{Avogadrov broj}$$

1 mol bilo koje tvari ima po definiciji isti broj N_A čestice (atoma) koliko tvari.

Ako je relativna atomska masa neke tvari

$$A_r = \frac{m_a}{m_u} \quad (\text{bezdimenzionalan broj}), \text{ onda}$$

nam treba A_r grama te tvari da bi u uzorku bilo N_A atoma tj. 1 mol.

Napomena:

Ako atomi tvore molekule, onda se molekula ponaša kao "čestica". Tada masu 1 mola određuje relativna molekularna masa.

Međutim u računanju toplinskog kapaciteta treba uzeti u obzir i vibracije atoma unutar molekule pa problemi postaju složeniji.

Debyeov model

Imamo N modova. Frekvencija najvišeg moda je jako niska pa se taj mod pobuduje čak i na jako niskim temperaturama.

Najviši mod ima frekvenciju ω_D i on se pobuduje na temperaturi za koju vrijedi:

$$\frac{\hbar \omega_D}{k_B T} = 1 \quad \Rightarrow \quad T_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B} \quad \text{Debyeova temperatura}$$

Imamo snos

$$\omega_D^3 = 6\pi^2 \frac{N}{V} v^3 \quad \Rightarrow \quad \omega_D = (6\pi^2)^{\frac{1}{3}} \frac{v}{a}$$

$$(\text{jer možemo pisati } \frac{N}{V} = \frac{N}{Na^3} = \frac{1}{a^3})$$

Debyeova frekvencija ovisi o brzini širenja elastičnih valova u sredstvu $v = \sqrt{\frac{T}{\rho}}$, a to znači o elastičnosti i gustoći tvari.

Za veliku tvar dobiva se ω_D nešto veće od ω_0 iz Einsteinovog modela.

$$\text{olovo} \quad T_D \approx 80\text{K}$$

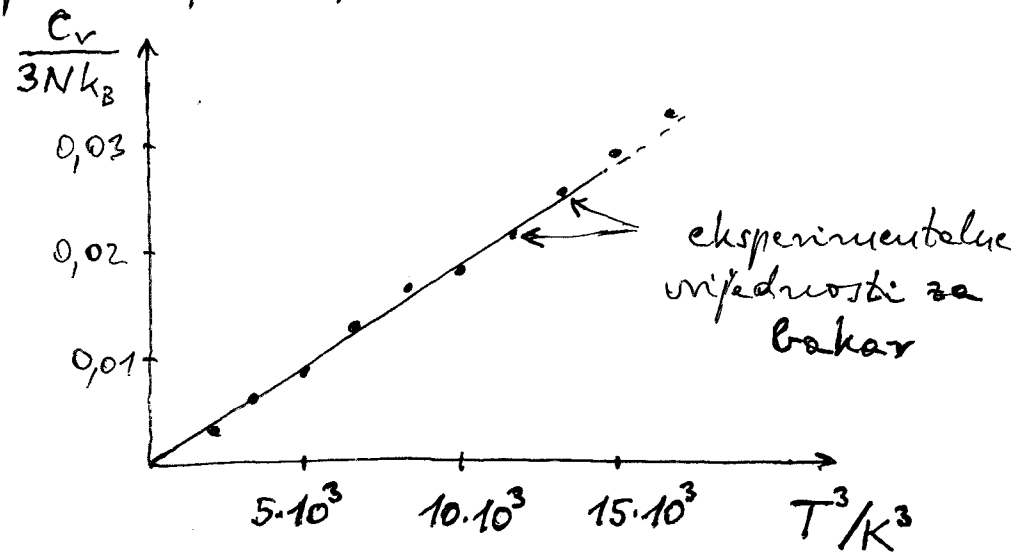
$$\text{bakar} \quad T_D \approx 300\text{K}$$

$$\text{dijamant} \quad T_D \approx 1900\text{K}$$

Za $T \gg T_D$ vrijedi Dulong-Petitovo pravilo kao i za Einsteinov model.

Razlika između dva modela najočitija je za $T \ll T_D$ (ujedno i $T \ll T_E$).

Debyeov model daje ovisnost $C_V \propto T^3$ koju potvrđuju eksperimenti:



Provjera ovisnosti: se najlakše uoči ako se na osi abscisa nanosi T^3 (u K^3).

Eksperimentalne točke tada leže na pravcu.

Očitava se temperatura:

$$\frac{T^3}{K^3} = 15 \cdot 10^3 \implies T = \sqrt[3]{15 \cdot 10^3} K \approx 25 K$$

Ispod 25K Debyeov model pokazuje ovisnost $C_V \propto T^3$ za bakar.

Idealan plin

Na kojoj temperaturi bi se $k_B T$ izjednačilo s energijom pobudjenja čestice (atoma) mase m u kutiji volumena $V=L^3$?

Uzmimo primjer:

$$m = 6,7 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \quad (\text{za atom He})$$

$$L = 1 \text{ m}$$

$$\text{Dobivemo } \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \approx 10^{-41} \text{ J} \text{ energije pobudjenja}$$

$$k_B T = 10^{-41} \text{ J} \implies T = \frac{10^{-41}}{1,38 \cdot 10^{-23}} \approx 10^{-18} \text{ K}$$

nedostižno niska temperatura

Čak i ako uzmemo kutijicu brida $L=1 \mu\text{m}$, dobivemo nedostižno nisku temperaturu $T \approx 10^{-12} \text{ K}$.

Dakle, na svim dostižnim temperaturama čestice idealnog plina u makroskopskoj kutiji nalaze se u visokom pobudjenju pa se ponašaju kao klasične čestice.

Napomena:

Potrebno je još da broj čestica bude dovoljno malen za dani volumen. To ćemo raspraviti u sljedećem poglavlju.

5. KLASIČNA APROKSIMACIJA STATISTIČKE

FIZIKE

O klasičnom ponašanju kvantnih sustava na visokim temperaturama već smo višekratno govorili u prethodnim poglavljima. Međutim, potrebno je to pitanje razmotriti s dubljeg aspekta, što će nam omogućiti da bolje razumijemo prijelaz od kvantne na klasičnu fiziku, a zatim i postizanje novih rezultata unutar klasične statističke fizike.

5.1. Kvantna stanja i valni paket

Početak 20. stoljeća utvrđeno je da elektromagnetsko zračenje može imati u nekim slučajevima djelovanje koje je nalik na čestice (fotoelektrični efekt, te kasnije otkriveni Comptonov efekt).

Francuski fizičar L. de Broglie je tada predložio sličnu hipotezu prema kojoj

bi u prirodi vladala neka simetrija, pa bi svakoj materijalnoj čestici trebalo pripisati i neko valno svojstvo koje se u određenim prilikama može očitovati (kasnije potvrđeno u difrakciji elektrona). Sukladno odnosu između energije i frekvencije za kvant elektromagnetskog zračenja (čestično svojstvo elektromagnetskog vala) koji glasi

$$E = h\nu$$

predložio je L. de Broglie isti odnos i za svaku česticu, tj. ako je njena energija E onda joj valja pripisati val frekvencije

$$\boxed{\omega = \frac{E}{\hbar}}$$

Tako bi čestici koja se slobodno giba konstantnom brzinom, npr. duž osi x , bio pripisan val

$$\Psi(x,t) = A e^{-i(\omega t - kx)}$$

Postavlja se pitanje čemu bi bio jednak

kutni valni broj k (odnosno iznos
 valnog vektora $k = |\vec{k}|$). L. de Broglie je
 načinio odlučujući izbor po kojemu
 brzini čestice v mora odgovarati grupa
 (a ne faza) brzina vala jer se jedino
 grupnom brzinom prenosi energija, dakle

$$v = v_g = \frac{d\omega}{dk}$$

Budući da je za slobodnu česticu u
 gibanju

$$E = \frac{p^2}{2m} \implies v = \frac{p}{m} = \frac{dE}{dp}$$

slijedi prema prethodno postavljenu
 de Broglievu relaciju

$$v = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \implies dp = \hbar dk$$

Tako je de Broglie dobio relaciju

$$\boxed{\vec{p} = \hbar \vec{k}}$$

Ove se relacije često pišu u alternativnom obliku

$$p = \hbar k = \frac{\hbar}{2\pi} \frac{2\pi}{\lambda_{dB}} = \frac{\hbar}{\lambda_{dB}}$$

gdje je λ_{dB} de Broglieva valna duljina za
 val koji bi valjalo pripisati čestici koja
 ima količinu gibanja (impuls) p .

Nedugo nakon što je de Broglie iznio svoju
 hipotezu, postavio je E. Schrödinger pravila
 za formiranje diferencijalne jednačine
 koju bi trebale zadovoljavati valne
 funkcije koju se želi pripisati čestici.
 Po tim pravilima, klasičnim veličinama
 se pridjeljuju diferencijelni operatori

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$$

$$\vec{p} \rightarrow -i\hbar \vec{\nabla}$$

Djelovanjem tih operatore na valnu
 funkciju dobiva se očekivano

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} A e^{i\left(\frac{E}{\hbar}t - \frac{p}{\hbar}x\right)} = E \Psi(x,t)$$

$$\frac{1}{2m} (-i\hbar)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x,t) = \frac{p^2}{2m} \Psi(x,t)$$

gdje je pretpostavljen jednodimenzionalan
 slučaj ($p = p_x$).

Izraz $\frac{p^2}{2m}$ predstavlja hamiltonijan H za slobodnu česticu (p se smatra operatorom), pa se piše

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x,t) = H \Psi(x,t)$$

To je vremenski ovisna Schrödingerova jednačina. Ona ima istu formu i u slučajevima kada hamiltonijan uključuje druge vrste energije (npr. potencijalnu).

U svim slučajevima kada je energija sustava (čestice) konstantna, može se iz valne funkcije izdvojiti vremenski dio

$$\Psi(x,t) = \psi(x) e^{-i \frac{E}{\hbar} t}$$

gdje se $\psi(x)$ naziva valna funkcija stacionarnog stanja koja zadovoljava diferencijalnu jednačinu

$$H \psi(x) = E \psi(x)$$

koje se naziva vremenski neovisna Schrödingerova jednačina.

U općenitom slučaju, hamiltonijan H sadrži diferencijalne operatore koji su pridijeljeni dinamičkim veličinama (npr. količine gibanja \vec{p} , kutne količine gibanja \vec{L} , itd.) koje su potrebne za opis energijskog stanja sustava. Iz diferencijalne jednačine u prethodnom zapisu dobije se, uz postavljene rubne uvjete, diskretne rješenja za energije E_n i pripadne valne funkcije $\psi_n(x)$. To su možuća kvantna stanja sustava.

Interpretacije valne funkcije $\psi_n(x)$ koja se pripisuje stanju čestice je sljedeća. Kvadrat se pripisuje stanju čestice je sljedeća. Kvadrat apsolutne vrijednosti $|\psi_n(x)|^2$ predstavlja vjerojatnost da se čestica nalazi u intervalu koordinata $(x, x+dx)$ duž osi x . Pitajući trenutke kada se čestice nalazi u određenom intervalu koordinata $(x, x+dx)$ potpuno je nedefinirano. Naime, lako uvidimo da je

$$\begin{aligned} |\Psi_n(x,t)|^2 &= \Psi_n^*(x,t) \Psi_n(x,t) = \psi_n^*(x) e^{i \frac{E_n}{\hbar} t} \psi_n(x) e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t} = \\ &= \psi_n^*(x) \psi_n(x) = |\psi_n(x)|^2 \end{aligned}$$

U stacionarnom stanju (stanju s određenom konstantnom energijom) postoji stalna distribucija vjerojatnosti nalazanja čestice u pojedinim intervalima prostora u kojemu se funkcija $\psi(x)$ proteže (tj. ima neku neisčezavajuću vrijednost).

Razmotrimo sada konkretni slučaj slobodne čestice u jednoj dimenziji (duž x)

$$\frac{p^2}{2m} \rightarrow H = \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

Vremenski neovisna Schrödingerova jednačina u tom slučaju glasi

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) = E \psi(x)$$

Zadatak nam je da nađemo funkciju $\psi(x)$ koja je rješenje gornje diferencijalne jednačine. U tu svrhu moramo još definirati i neke uvjete. U kontekstu razmatranja čestice idealnog plina, postavimo ograničenja da se čestica može nalaziti u prostoru od $x=0$ do $x=L$, pa su

moćna rješenja

$$\psi_n(x) = A_n \sin k_n x \quad (n=1,2,\dots)$$

$$k_n L = n\pi$$

Odmah uočavamo da su ova rješenja po formi identična jednodimenzionalnim modovima koje smo upoznali u OF3.

Uvrštavanjem u vremenski neovisnu Schrödingerovu jednačinu dobivamo da su moguća samo diskretne energije

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} n^2$$

Dobili smo stacionarne (vremenski neovisne) kvantna stanja. Ponovimo još jednom da $|\psi_n(x)|^2$ predstavlja vjerojatnost da se čestica nađe u intervalu između x i $x+dx$. Konstantu A_n lako odredimo iz uvjeta

$$\int_0^L |\psi_n(x)|^2 dx = 1$$

jer ukupna vjerojatnost da se čestica nađe u intervalu $0 \leq x \leq L$ predstavlja

potpunu sigurnost (integral jedinih jedinica).
Pri tome smo pretpostavili da se čestica pouzdano nalazi u n -tom kvantnom stanju.

Kao što vidimo, valna funkcija stacionarnog stanja $\psi_n(x)$ daje samo distribuciju vjerojatnosti nalazanja čestice unutar intervala $0 \leq x \leq L$. Ta je distribucija vjerojatnosti istota u sve vremene. Drugim riječima, spoznaje da se čestica nalazi u nekom stacionarnom kvantnom stanju isključuje bilo kakvu mogućnost praćenja vremenske evolucije gibanja čestice.

Ako želimo ostvariti klasičnu aproksimaciju kvantne fizike, moramo pretpostaviti da se čestica ne nalazi u strogo određenoj stacionarnom kvantnom stanju, nego u valnom paketu koji se matematički izražava kao superpozicija valova (v. OF3)

$$\Psi_+(x,t) = \sum_n P_n \sin(\omega_n t - k_n x)$$

gdje P_n predstavlja amplitude pojedinih valova uzete s različitim težinskim faktorima. Najveću vrijednost ima (prema pretpostavci) amplituda vala za $n=n$, te postupno opada za $n=n\pm 1$, $n=n\pm 2$, itd. Za valni paket uzimamo da koeficijenti P_n imaju značajne vrijednosti samo u nekom ograničenom intervalu

$$n - \frac{M}{2} \leq n \leq n + \frac{M}{2}$$

Tada su relevantni samo kutni valni brojevi u intervalu Δk oko k_n , te frekvencije u intervalu $\Delta \omega$ oko ω_n . Iz općih pravila o valnim paketima (v. OF3) znamo da vrijedi

$$\Delta x \Delta k \approx 2\pi$$

gdje Δx predstavlja prostornu širinu valnog paketa. Također imamo

$$\Delta \omega \Delta t \approx 2\pi$$

gdje Δt predstavlja interval vremena koji je potreban da valni paket prođe kroz neku fiksnu točku na osi x .

Valni paket se giba grupnom brzinom

$$v = \frac{\Delta\omega}{\Delta k} \rightarrow \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_m$$

gdje smo uzeli vrijednost na sredini valnog paketa (indeks "n"). Također se podrazumijeva da je "n" neki velik broj (visoko pobudeno stanje) pa su ω_n i k_n gusto raspoređeni oko ω_n i k_n , te ih možemo smatrati gotovo kontinuiranim varijablama.

Valni paket $\Psi_+(x,t)$ širi se brzinom v u smjeru pozitivne osi x i dolazi do $x=L$ nakon vremena

$$\tau = \frac{L}{v}$$

Na toj mjestu dolazi do totalne refleksije svih valova u valnom paketu (refleksija na čvrstom kraju), pa dobivamo (za $t > \tau$)

$$\Psi_-(x,t) = \sum_m -P_m \sin[\omega_m(t-\tau) + k_m(x-L)]$$

Ovaj se valni paket širi duž negativnog smjera osi x , te u trenutku $t=2\tau$ dolazi

do $x=0$, gdje opet nastaje totalna refleksija na čvrstome kraju, itd.

Napomena:

U ovoj pojednostavljenom prikazu uzimali smo da je $\Delta x \ll L$, pa je i $\Delta t \ll \tau$, tj. zanemarujemo vrijeme Δt kroz koje se odvija refleksija cijelog valnog paketa.

Možemo rezimirati ovo razmatranje na sljedeći način. Ako želimo ostvariti klasičnu aproksimaciju kvantne fizike, te postići mogućnost praćenja gibanja čestice tijekom vremena, potrebno je pretpostaviti da se čestica nalazi u linearnoj superpoziciji jednog skupa stacionarnih kvantnih stanja oko nekog stanja koje ima energiju E_n , pa mu se može pripisati frekvencija $\omega_n = \frac{E_n}{\hbar}$ i kutni valni broj $k_n = \frac{p_n}{\hbar}$. Širina pojasa odabranih stacionarnih kvantnih stanja podliježe uvjetu $\Delta x \Delta k \approx 2\pi$, koji možemo napisati u obliku

$$\Delta x \Delta p \approx 2\pi\hbar = h$$

To je glasovita Heisenbergova relacija neodređenosti za položaj i impuls čestice.

Ako želimo stanje čestice prikazati valnim paketom koji ima isto uću prostornu dimenziju Δx , potrebno je u valni paket uključiti dovoljno širok pojas stacionarnih stanja tako da Δp zadovoljava prethodnu relaciju.

Drugim riječima, u kvantnomehničkom prikazu neodređenost Δx u poznavanju položaja čestice povezana je inverzno s neodređenošću Δp u poznavanju impulsa (količine gibanja) čestice.

U trodimenzionalnom slučaju moraju biti istodobno zadovoljene tri relacije neodređenosti ($\Delta x \Delta p_x \approx h$, $\Delta y \Delta p_y \approx h$ i $\Delta z \Delta p_z \approx h$).

U idealnom klasičnom plinu očekujemo mogućnost individualizacije čestice, tj. mogućnost uočavanja svake čestice zasebno. To znači da valni paket, koji pridjeljujemo pojedinoj čestici (atomu) u plinu

more imati prostornu širinu Δx koja je mnogo manja od prosječne udaljenosti \bar{a} susjednih čestica, tj:

$$\Delta x \ll \bar{a} = \left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}}$$

gdje je $\frac{V}{N}$ volumen po jednoj čestici plina. Također, želimo da pojas stacionarnih stanja (valove), koje uzimemo u formiranju valnog paketa, bude relativno uzak, tj:

$$\Delta p \ll \bar{p}$$

gdje je \bar{p} nekakve srednje vrijednost (u razijem primjeru smo obilježavali kao p_n , pa bi gornji uvjet značio $\Delta u \ll u$).

Prema tome, klasična aproksimacija je primjenljiva na ponašanje (inače kvantne) čestice ako je zadovoljen uvjet

$$\bar{a} \bar{p} \gg \Delta x \Delta p \approx h \quad \Rightarrow \quad \boxed{\bar{a} \gg \frac{h}{\bar{p}} = \bar{\lambda}_{dB}}$$

Dakle, srednja udaljenost među česticama \bar{a} mora biti mnogo puta veća od srednje de Broglieove valne duljine $\bar{\lambda}_{dB}$.

Možemo dalje razmotriti ovaj uvjet ako uvažimo da je za idealan klasični plin u kontaktu s toplinskim spremnikom na temperaturi T , srednja energija jedne čestice

$$\bar{E}_1 = \frac{\bar{p}^2}{2m} = \frac{3}{2} k_B T \quad \Rightarrow \quad \bar{p} = \sqrt{3mk_B T}$$

Uvjet za primjenjivost klasične aproksimacije možemo napisati u obliku

$$\left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}} \gg \frac{h}{\sqrt{3mk_B T}}$$

Ovakav zapis je koristan jer uvidamo da je klasično ponašanje plina moguće ako je broj čestica N dovoljno malen za dani volumen V (razrijedenost plina), ali isto tako za određeni $\frac{V}{N}$, plin mora biti na dovoljno visokoj temperaturi T . Drugim

riječima, ako određeni plin hladimo, doći ćemo do granice kada navedeni uvjet više neće biti zadovoljen, pa se izgubi klasično ponašanje plina. Naime, uvidamo da se na tako sniženoj temperaturi smanji \bar{p} , a time ujedno povećá $\bar{\lambda}_{dB}$, tako da postane usporedive s prosječnom udaljenošću među česticama \bar{a} . Valni paketi pojedinih čestice se počnu prekrivati i nestaje mogućnost individualizacije čestica.

Navedenu argumentaciju dužni smo još usporediti s kriterijima koje smo postavili u odjeljku 3.3. kod razmatranja particijske funkcije idealnog klasičnog plina. Tada smo istaknuli da se plin ponaša klasično ako je većina jednočestičnih stanja nepopunjena (tj. prazna), a tek u rijetkim se nalazi po jedna čestica (praktički

nikada dvije, ili više čestice). Budući da u klasičnom plinu možemo individualizirati ponašanje jedne čestice, možemo primijeniti kanonsku raspodjelu za vjerojatnosti nalaza jedne čestice u r -tom stanju

$$P_r = \frac{e^{-\frac{E_r}{k_B T}}}{Z_1}$$

Ako u plinu imamo ukupno N čestica, onda je prosječno zaposjedništvo r -tog jednočestičnog stanja

$$\bar{N}_r = N P_r = \frac{N}{Z_1} e^{-\frac{E_r}{k_B T}}$$

Uvjet koji smo postavili u odjeljku 3.3., te ga gore ponovili, možemo iskazati matematički

$$\bar{N}_r \ll 1 \quad \text{za svaki } r$$

To je sigurno ispunjeno za svaki r ako je

$$\frac{N}{Z_1} \ll 1 \quad \Rightarrow \quad N \ll Z_1$$

Za jednočestičnu particijsku funkciju smo u odjeljku 3.3. izveli izraz

$$Z_1 = \left(\frac{m}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} V \beta^{-3/2}$$

Uvrštavanjem Z_1 u metodu nejednakosti dobivamo

$$N \ll \left(\frac{m k_B T}{\hbar^2} \right)^{3/2} V$$

$$\left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} \gg \left(\frac{\hbar^2}{2\pi m k_B T} \right)^{1/2} = \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \frac{\hbar}{\sqrt{3 m k_B T}}$$

Zanemarujući nevažan faktor $\sqrt{\frac{3}{2\pi}}$, koji je reda veličine jedinica, dobili smo potpuno isti uvjet kao $\bar{a} \gg \bar{\lambda}_{dB}$ za klasično ponašanje čestice u plinu.

Kao numerički primjer navedimo helij He na sobnoj temperaturi $T=300\text{K}$ i normalnom tlaku $p=10^5\text{Pa}$

$$p = \frac{N}{V} k_B T \quad \Rightarrow \quad \frac{V}{N} = \frac{k_B T}{p} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{10^5} \approx 4 \cdot 10^{-26} \text{ m}^3$$

$$\bar{a} = \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} \approx 3,4 \cdot 10^{-9} \text{ m} = \underline{\underline{3,4 \text{ nm}}}$$

$$\bar{\lambda}_{dB} = \frac{\hbar}{\sqrt{3 m k_B T}} = \frac{6,6 \cdot 10^{-34}}{\sqrt{3 \cdot 6,7 \cdot 10^{-27} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}} \approx 0,07 \cdot 10^{-9} \text{ m} = \underline{\underline{0,07 \text{ nm}}}$$

U tim uvjetima prosječni razmak između atoma \bar{a} veći je gotovo pedeset puta od de Broglieove valne duljine $\bar{\lambda}_{dB}$ za atom helija (ona je otprilike jednaka dimenziji atoma koji uključuje jezgu i elektrone). Ako isti plin ohladimo na 30K, ne mijenja se $\frac{V}{N}$, pa stoga ni \bar{a} , ali se de Broglieova valna duljina povećava za $\sqrt{10} \approx 3,2$ puta, tj. postane jednaka $\bar{\lambda}_{dB} \approx 0,2 \text{ nm}$. Helij je tada još uvijek blizu ponašanja idealnog klasičnog plina. Međutim, na još nižim temperaturama ne mogu se zanemariti interakcije među atomima u usporedbi s kinetičkom energijom atoma (koje postaju sve manje na nižoj temperaturi) te plin helija prelazi iz idealnog u realno ponašanje. O jednačini stanja realnog plina učit ćemo u kasnijem poglavlju. Helij se ukapljuje na 4,2K.

5.2. Kanovska raspodjela u klasičnoj aproksimaciji statističke fizike

U prethodnom odjeljku raspravljali smo detaljno o uvjetima u kojima se može primijeniti klasična aproksimacija na čestice koje inače podliježu pravilima kvantne fizike. Pretpostavimo sada da su upravo takvi uvjeti ostvareni (npr. imamo idealan plin na dovoljno visokoj temperaturi tako da se ponaša klasično). Tada možemo individualizirati ponašanje jedne čestice i reći da ona ima putanju, tj. u nekome trenutku nalazi se na položaju $\vec{r}(x, y, z)$ i ima količinu gibanja (impuls) dan $\vec{p}(p_x, p_y, p_z)$. Zadevanje ovih veličina je gotovo precizno gledajući s makroskopskog stajališta, no uvijek moramo biti svjesni ograničenja da je npr. koordinata x utvrđena samo do neodređenosti Δx (tj. između x i $x + \Delta x$), te da je istodobno x -komponenta

količine gibanja (impulsa) p_x bila utvrđena samo do neodređenosti Δp_x (tj. između p_x i $p_x + \Delta p_x$) uz uvjet da te neodređenosti ne mogu biti manje od $\Delta x \Delta p_x \approx h$. Isto vrijedi i za minimalne neodređenosti $\Delta y \Delta p_y \approx h$ i $\Delta z \Delta p_z \approx h$.

Uz navedena ograničenja, klasična čestica ima približno dobro definiranu energiju

$$E(\vec{r}, \vec{p}) = E(x, y, z, p_x, p_y, p_z)$$

koje može uključivati potencijalnu energiju (ovisi o položaju čestice) i kinetičku energiju (ovisi o impulsu čestice). Ako je energija konstantna (do neke male neodređenosti), možemo je smatrati ekvivalentom energiji E_r određenog r -tog kvantnog stanja u potpuno kvantnoj slici.

Kada je sustav u ravnoteži s toplinskim spremnikom na temperaturi T , možemo primijeniti kanonsku raspodjelu vjerojatnosti

na stanja jedne čestice (u kvantnoj slici)

$$P_r = \frac{e^{-\frac{E_r}{k_B T}}}{Z_1} \quad (r=1, 2, \dots)$$

Po analogiji s ovim izrazom, nalazimo u klasičnoj aproksimaciji za jednu česticu

$$P(\vec{r}, \vec{p}) d^3\vec{r} d^3\vec{p} = \frac{e^{-\frac{E(\vec{r}, \vec{p})}{k_B T}} d^3\vec{r} d^3\vec{p}}{Z_1}$$

gdje je upotrijebljena uobičajena skraćena "oznaka"

$$d^3\vec{r} = dx dy dz$$

$$d^3\vec{p} = dp_x dp_y dp_z$$

Zbog normalizacije vjerojatnosti nalazimo čestice u zadanom volumenu i mogućem rasponu impulsa, može biti

$$\int P(\vec{r}, \vec{p}) d^3\vec{r} d^3\vec{p} = 1 \Rightarrow Z_1 = \int e^{-\frac{E(\vec{r}, \vec{p})}{k_B T}} d^3\vec{r} d^3\vec{p}$$

Gornjom relacijama zadana je kanonska raspodjela u klasičnoj aproksimaciji. Ako imamo N čestice u sustavu, možemo voditi računa o mogućnosti njihova raspoznavanja. Ako su čestice u naravi identične (tj. iden-

tične su po svojim svojstvima), ali su upr. lokalizirane trajno svaka na svojem mjestu, smatramo da su po tome elementi ipak raspoznavljive, pa je ukupna particijska funkcija dana izrazom $Z = Z_1^N$. Međutim, ako nema niti jednog elementa za mogućnost raspoznavanja pojedinih čestica, ukupna particijska funkcija postaje (uz zadovoljenje uvjeta za klasično ponašanje) $Z = \frac{1}{N!} Z_1^N$.

U klasičnim sustavima ponekad srećemo samo kinetičku energiju

$$E = E_k = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{p^2}{2m}$$

što je lako primijeniti u kanonskoj raspodjeli.

No, isto tako susrećemo i primjere u kojima se ukupna energija sastoji od kinetičke i potencijalne

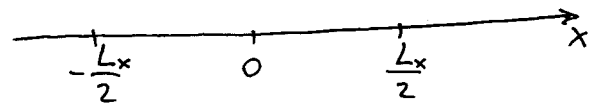
$$E = E_k + E_p = \frac{p^2}{2m} + E_p(\vec{r})$$

U sljedećim ćemo odjeljcima razmotriti neke konkretne primjere i pokazati da postoji jedan općeriti zaključak.

5.3. Ekviparticijski teorem

Razmotrimo redom neke jednostavne primjere gibanja klasične čestice:

a) Slobodno gibanje čestice u jednoj dimenziji unutar zadane dužine L_x uz elastične sudare na krajevima



Ovdje nema potencijala koji ovisi o x , pa nema ni potencijalne energije, tj.

$$E(p_x) = \frac{p_x^2}{2m} \quad (\text{ne ovisi o položaju } x)$$

U toplinskoj ravnoteži se sporenikom na temperaturi T , srednja energija čestice iznosi

$$\bar{E}_1 = \frac{\int \frac{p_x^2}{2m} e^{-\frac{p_x^2}{2mk_B T}} dx dp_x}{\int e^{-\frac{p_x^2}{2mk_B T}} dx dp_x}$$

Budući da energija $E(p_x)$ ne ovisi o x , možemo lako izvršiti integriranje po varijabli x

$$\int_{-\frac{L_x}{2}}^{\frac{L_x}{2}} dx = L_x \quad (\text{Ovaj integral je jednak u brojniku i u nazivniku, pa se može pokratiti.})$$

$$\bar{E}_1 = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{p_x^2}{2m} e^{-\frac{p_x^2}{2mk_B T}} dp_x}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mk_B T}} dp_x} = k_B T \frac{\int_{-\infty}^{\infty} u^2 e^{-u^2} du}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-u^2} du}$$

(zamjena varijable $u = \sqrt{\frac{1}{2mk_B T}} p_x$)

Metodom parcijalne integracije možemo pokazati:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-u^2} du = \left[e^{-u^2} u \right]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} u e^{-u^2} (-2u du) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} u^2 e^{-u^2} du$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{=0}$

Prema tome, ovaj integral u \bar{E}_1 iznosi $\frac{1}{2}$, pa je

$$\boxed{\bar{E}_1 = \frac{1}{2} k_B T}$$

za jedan stupanj slobode (duž jedne osi)

b) Slobodno gibanje čestice u tri neovisne dimenzije (3 stupnja slobode) u kutiji $V = L_x L_y L_z$

$$E(p_x, p_y, p_z) = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m}$$

Energija ima 3 neovisna kvadratična člana.

Srednja energija za svaki stupanj slobode je ista. Prema tome

$$\bar{E}_1 = \frac{3}{2} k_B T$$

Ovaj rezultat je u skladu s ovim u odjeljku 3.3.

c) Jednodimenzionalni harmonijski oscilator

$$E_1(x, p_x) = \frac{1}{2} K x^2 + \frac{p_x^2}{2m} \quad (2 \text{ neovisna kvadratična člana})$$

U računanju srednje energije \bar{E}_1 nailazimo na integrale po x i p_x koji imaju istu formu. Stoga je rezultat

$$\bar{E}_1 = \frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T = k_B T$$

Srednja kinetička energija jednaka je srednjoj potencijalnoj energiji. Svaka iznosi $\frac{1}{2} k_B T$ što ukupno daje $k_B T$.

d) Harmonijski oscilator koji može titrati u 3 neovisna smjera

$$E_1(x, y, z, p_x, p_y, p_z) = \frac{1}{2} K x^2 + \frac{1}{2} K y^2 + \frac{1}{2} K z^2 + \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m}$$

Energija ima 6 nezavisnih kvadratičnih članova koji daju jednake doprinose

$$\underline{\underline{E_1 = 6 \cdot \frac{1}{2} k_B T = 3 k_B T}}$$

Ovaj smo rezultat imali u odjeljku 3.2.

Ekviparticijski teorem:

U sustavu opisanom klasičnom mehanikom svi nezavisni kvadratični članovi u energiji nose u toplinskoj ravnoteži jednaku srednju energiju $\frac{1}{2} k_B T$.

Napomena:

Ekviparticijski teorem se ne primjenjuje nužno na jednu česticu.

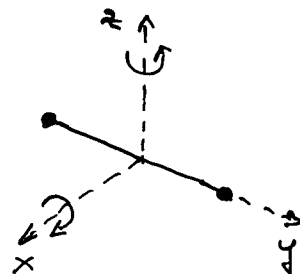
Ako titranje atoma u čvrstom stanju opišemo kao klasične modove onda svakom modu pripisujemo srednju energiju $\frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T = k_B T$ iako u titranju dobrićnog moda sudjeluje N atoma (kolektivno titranje).

Međutim, imamo N modova a svakome pripada energija $k_B T$ pa je to opet jednako kao da svakome atomu pripada energija $k_B T$.

5.4. Toplinski kapacitet plinova s višeatomskim molekulama

Zrak se uglavnom sastoji od dvatomskih molekula dušika N_2 i kisika O_2 .

Svaka molekula ima kao cjelina neku kinetičku energiju (gibanje centra mase molekule) ali uz to ima i rotacijsku energiju



Simboličan prikaz dvatomske molekule s naznačenim položajima jezgare dvaju atoma.

Moguće su rotacije molekule oko dviju nezavisnih osi (x i z) kroz težiste molekule. Rotacija oko oso y nema praktično značenje.

Energija rotacije oko neke osi

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I \omega^2$$

$$I = \sum_i m_i r_i^2 \quad \text{moment inercije}$$

ω - kutna frekvencija rotacije

E_{rot} se može povećavati tako da se povećava ω (I je fiksiran za dati sustav).

Prema tome, E_{rot} predstavlja kvadratičan član energije (varijabla je ω).

Možemo primijeniti ekviparticijski teorem u toplinskoj ravnoteži

$$\bar{E}_1 = 3 \cdot \frac{1}{2} k_B T + 2 \cdot \frac{1}{2} k_B T = \frac{5}{2} k_B T$$

kinetička energija (3 smjera)
rotacijska energija (oko 2 osi)

Za N dvoatomskih molekula u plinu

$$\bar{E} = \frac{5}{2} N k_B T \implies C_V = \frac{5}{2} N k_B$$

Ovaj rezultat vrijedi na temperaturama oko 300 K jer su rotacije molekula visoko pobudene već iznad vrelišta tvari.

Interne vibracije molekula (tj. osciliranje međusobne udaljenosti atoma u molekuli) nije ovdje uzeto u obzir jer se te vibracije počinju pobudivati tek iznad 1000 K.

Kod višeatomskih molekula (tri ili više atoma) možemo imati rotacije oko 3 neovisne osi kroz težište, osim u iznimnom slučaju kada je molekula linearna pa se ponaša kao i dvoatomska.

Primjenom ekviparticijskog teorema imamo

$$\bar{E}_1 = 3 \cdot \frac{1}{2} k_B T + 3 \cdot \frac{1}{2} k_B T = 3 k_B T$$

kinetička energija (3 smjera)
rotacijska energija (oko 3 osi)

Za N višeatomskih molekula u plinu

$$\bar{E} = 3 N k_B T \implies C_V = 3 N k_B$$

Plinska konstanta

Uobičajeno je izražavati količinu tvari putem broja molova.

Umjesto da kažemo da sustav ima N čestica, možemo reći da ima n molova

$$N = n N_A$$

U mnogim izrazima molarimo produkt

$$Nk_B \rightarrow \nu N_A k_B = \nu R$$

Uobičajeno je uvjeto produkta konstanti N_A i k_B pisati jednim konstantu

$$R = N_A k_B = 8,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Ova se tradicionalno naziva plinjska konstanta (iako nije uže vezana uz plinove).

Srednje energije i toplinski kapaciteti plinova su:

$$\bar{E} = \frac{3}{2} \nu RT, \quad C_V = \frac{3}{2} \nu R \quad \text{jednoatomske}$$

$$\bar{E} = \frac{5}{2} \nu RT, \quad C_V = \frac{5}{2} \nu R \quad \text{dvatomske molekule}$$

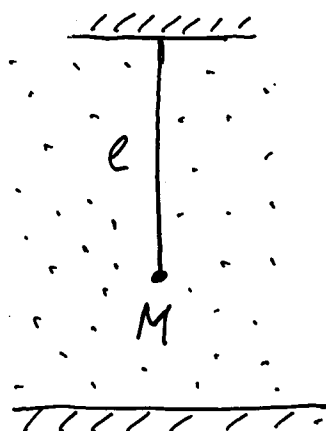
$$\bar{E} = 3 \nu RT, \quad C_V = 3 \nu R \quad \text{višatomske molekule}$$

Također se često piše za tlak idealnog plina

$$p = \frac{N}{V} k_B T = \frac{\nu RT}{V}$$

5.5. Primjer makroskopskog ujhala u zraku

Razmotrimo ujhalo duljine upr. $l = 1 \text{ m}$ s masom $M = 1 \text{ g} = 10^{-3} \text{ kg}$ u zraku na temperaturi T

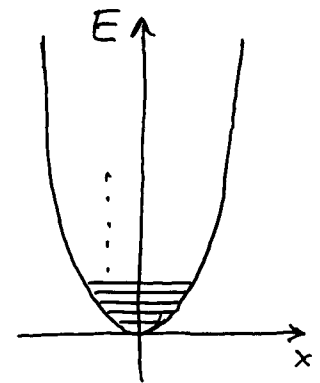


Vlastita frekvencija ujhala je

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{g}{l}} \approx 3 \text{ rad/s}$$

Ako se ujhalo gleda kao kvantni oscilator energija pobuđenja je

$$\Delta E = \hbar \omega_0 \approx 3 \cdot 10^{-34} \text{ J} \quad (\text{jako mala})$$



Ako je zrak na temperaturi od oko 300K

$$k_B T \approx 4 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

pa je zadovoljen uvjet

$$k_B T \gg \Delta E$$

To znači da će vjehalo u toplinskoj ravnoteži sa spremnikom (molekule zraka) biti u visoko pobuđenom stanju kada vrijedi klasična aproksimacija statističke fizike.

Razmotrimo najprije molekule zraka. U toplinskoj ravnoteži srednja kinetička energija jedne čestice iznosi

$$\bar{E}_{kin} = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

$$m \approx 5 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \quad (\text{prosječna masa za } N_2 \text{ i } O_2)$$

$$\bar{v}^2 = \frac{3}{m} k_B T \approx 2,4 \cdot 10^5 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$$

$$\bar{v} \approx 500 \text{ m s}^{-1}$$

Molekule se često sudaraju i mijenjaju iznos i smjer brzine.

Ako u zraku imamo sitne čestice prašine, one izmjenjuju energiju s molekulama zraka pa je i njihovo gibanje u toplinskoj ravnoteži sa spremnikom.

Ekviparticijski teorem odnosi se jednako i na kinetičku energiju čestice prašine

$$m \approx 10^{-16} \text{ kg} \quad (\text{za mikroskopske čestice prašine})$$

$$\bar{v}^2 = \frac{3}{m} k_B T \approx 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$$

$$\bar{v} \approx 10^{-2} \text{ m s}^{-1} = 1 \text{ cm s}^{-1}$$

Čestice prašine također mijenjaju smjer kretanja (Brownovo gibanje).

Dakle, gibanje čestica prašine također je toplinska pojava a sporost njihova gibanja posljedica je veće mase uz jednaku energiju $\frac{3}{2} k_B T$ po čestici.

Ekviparticijski teorem vrijedi i za kvadratične članove u energiji vjehala

$$\bar{E} = 2 \left(\frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T \right) = 2 k_B T$$

zbog dva nezavisna smjera vjehanja \begin{matrix} / \\ \backslash \end{matrix} \begin{matrix} \text{potenc.} \\ \text{energija} \end{matrix} \begin{matrix} / \\ \backslash \end{matrix} \begin{matrix} \text{kinet.} \\ \text{energija} \end{matrix}

Koliko se vjehalo pomiješa?

Srednja kinetička i potencijalna energija su izjednačene. Moramo imati

$$\bar{E}_{kin} = \frac{1}{2} M \bar{v}^2 = k_B T \Rightarrow \bar{v}^2 = 8 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$$
$$\bar{v} \approx 3 \cdot 10^{-9} \text{ m s}^{-1}$$

zauzimanje ✓

Srednji pomak nikhala možemo također izračunati.

Za svaki harmonički oscilator možemo pisati $\bar{E}_{pot} = \frac{1}{2} K \bar{r}^2$, $\omega_0 = \sqrt{\frac{K}{M}} \Rightarrow K = M \omega_0^2$

Stoga imamo za nikhalo

$$\bar{E}_{pot} = \frac{1}{2} M \omega_0^2 \bar{r}^2 = k_B T \Rightarrow \bar{r}^2 \approx 10^{-18} \text{ m}^2$$
$$\bar{r} \approx 10^{-9} \text{ m} = 10 \text{ \AA}$$

zauzimanje ✓

Napomena:

Ovdje smo razmatrali uteg mase M kao jednu česticu. Energija $\bar{E}_{osc} = 2k_B T$ odnosi se na gibanje centra mase cijele čestice (utega).

Dodatno tome, uteg kao tijelo (sustav čestica) postiže temperaturu spremnika (molekule zraka). To znači da svaki atom u utegu ima energiju titranja oko svog lokalnog položaja ravnoteže od $3k_B T$.

Pomaci atoma u tome titranju manji su od dimenzije atoma (1 \AA) ali se odvijaju visokom frekvencijom (10^{13} Hz).

Ukupna energija unutarnjeg titranja je $3Nk_B T$ gdje je $N \approx 10^{22}$ za $M=1g$. Dakle, ta unutarnja energija je ogromna u usporedbi s $2k_B T$ za nikhale utega kao jedne čestice.

5.6. Barometarska formula

Molekule zraka valera se u gravitacijskom polju Zemlje pa je njihova energija

$$E = \frac{p^2}{2m} + mgz$$

z - visina iznad površine Zemlje

(pišemo skraćeno p^2 umjesto $p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$)

Uzmimo da je zrak u toplinskoj ravnoteži na temperaturi T do velikih visina (nije sasvim točno, no o tome kasnije).

Možemo primijeniti ekviparticijski teorem na kinetičku energiju ali ne i na potencijalnu energiju koja nije kvadratična (tj. ne postoji potencijalni minimum kao položaj ravnoteže) nego je linearna funkcija od z .

Razmotrimo kanonsku raspodjelu

$$P(z)dz = \frac{e^{-\frac{mgz}{k_B T}}}{\int_0^\infty e^{-\frac{mgz}{k_B T}} dz} dz$$

To je vjerojatnost da se molekula mase m nađe na visini između z i $z+dz$.

Slijedi da se gustoća čestica (broj čestica po jedinici volumena $n = \frac{N}{V}$) razma po zakonu

$$n(z) = n(0) e^{-\frac{mgz}{k_B T}}$$

$n(0)$ - gustoća čestica pri površini Zemlje

Stoga i tlak ($p = \frac{N}{V} k_B T$) ovisi o visini

$$p(z) = p(0) e^{-\frac{mgz}{k_B T}}$$

To je barometarska formula.

Gustoća čestica i tlak padnu za faktor $\frac{1}{e}$ kada je

$$\frac{mgz}{k_B T} = 1 \implies z = \frac{k_B T}{mg} = \frac{4 \cdot 10^{-21}}{5 \cdot 10^{-26} \cdot 10} \approx 10^4 \text{ m} = 10 \text{ km}$$

(za $T=300\text{K}$ i prosječnu masu molekule zraka)

Na toj visini temperatura je oko -50°C ($T \approx 220\text{K}$) pa tlak pada nešto brže.

Na visini od 20km tlak je oko $\frac{p(0)}{10}$. To je granica troposfere u kojoj se zbivaju sve za nas bitne vremenske promjene. Do te visine lete i avioni.

Ze svakih daljih 20km (stratosfere s ozonom, mezosfere) tlak pada za $\frac{1}{10}$. Na visini od 100km tlak padne na $\frac{p(0)}{10^5} = \frac{10^5 \text{ Pa}}{10^5} = 1 \text{ Pa}$.

Iznad 100km imamo ionosferu u kojoj dominiraju ionizirane molekule nastale djelovanjem ultraljubičastih zraka sa Sunca i kosmičkih zraka.

Na površini Zemlje gustoća molekula je

$$p(0) = \frac{N(0)}{V} k_B T = n(0) k_B T \implies n(0) = \frac{p(0)}{k_B T} = \frac{10^5}{4 \cdot 10^{-21}} \approx 2,5 \cdot 10^{25} \frac{\text{molekula}}{\text{m}^3}$$

Na visini od 100km imamo još uvijek $n(100\text{km}) \approx 2,5 \cdot 10^{20} \text{ molekula/m}^3$.

Međutim, za svakih daljih 100km imamo pad za faktor 10^5 , pa $n(500\text{km}) \approx 1 \text{ molekula/m}^3$.

Napomena:

Radius Zemlje je 6370 km pa je $z = 500$ km još uvijek male udaljenost za koju vrijedi $g = \text{konst.}$

Do koje bi se visine dizale mikroskopske čestice prašine?

$$m \approx 10^{-16} \text{ kg} \implies z = \frac{k_B T}{mg} = \frac{4 \cdot 10^{-21}}{10^{-16} \cdot 10} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ m} = 4 \mu\text{m}$$

zanimljivo

Prema tome, mikroskopske čestice prašine ne mogu trajno lebjeti u zraku.

Njih podiže vjehar ili drugo strujanje zraka. U zatvorenoj prostoriji mikroskopska prašina padne za nekoliko sati.

Čađa (ugljik koji nije do kraja izgorio) može imati od mikroskopskih do mnogo sitnijih nanometarskih čestica. Za nanometarske čestice upr.

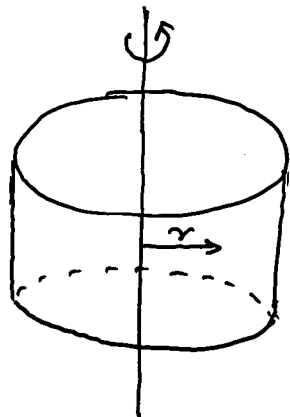
$$m \approx 10^{-23} \text{ kg} \implies z = \frac{k_B T}{mg} = \frac{4 \cdot 10^{-21}}{10^{-23} \cdot 10} = 40 \text{ m}$$

To se javlja kod smoga.

Prostranije atmosfere je toplinska pojava a doseg ovisi o masi čestica.

5.7. Princip djelovanja ultracentrifuge

Zamislimo posudu s nekom tekućinom koja rotira oko osi



m - masa molekule tekućine

ω - kutna brzina rotacije

r - udaljenost molekule od osi rotacije

Na molekulu u ravnoteži djeluje centrifugalna sila (gledano u rotirajućem sustavu)

$$F = \frac{mv^2}{r} = m\omega^2 r$$

Za potencijalnu energiju molekule u ovisnosti o udaljenosti r od osi rotacije dobivamo

$$E_{\text{pot}}(r) - E_{\text{pot}}(0) = - \int_0^r F(r') dr' = - m\omega^2 \int_0^r r' dr'$$

$$E_{\text{pot}} = - \frac{1}{2} m\omega^2 r^2$$

Kanovske raspodjela daje

$$P(r)dr = \frac{e^{\frac{m\omega^2 r^2}{2k_B T}}}{\int_0^R e^{\frac{m\omega^2 r^2}{2k_B T}} dr} dr$$

To je vjerojatnost da se molekula nalazi na udaljenosti od osi rotacije između r i $r+dr$.

Slijedi da je gustoća tvari (tekućine) ovisna o udaljenosti od osi rotacije

$$\rho(r) = \rho(0) e^{\frac{m\omega^2 r^2}{2k_B T}}$$

Ako imamo molekule različite mase m_1 i m_2 dobivamo pojavu sedimentacije

$$\frac{\rho_1(r)}{\rho_2(r)} = \frac{\rho_1(0)}{\rho_2(0)} e^{\frac{(m_1 - m_2)\omega^2 r^2}{2k_B T}}$$

Omjer gustoća za dvije vrste molekula mijenja se s udaljenošću od osi rotacije.

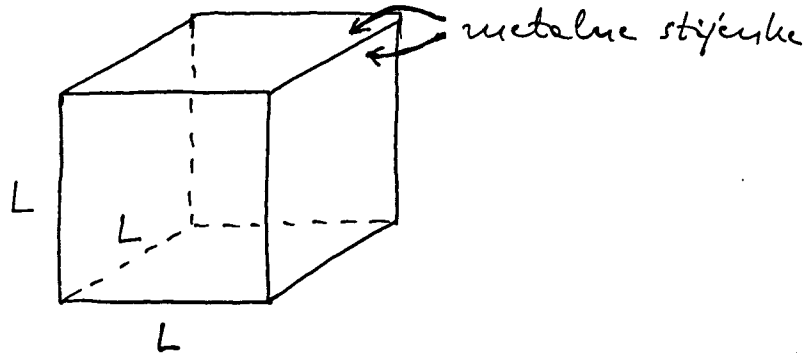
Sedimentacija je također jedna toplinska pojava.

Za ultracentrifuge $\omega \approx 10^4$ rad/s

6. TOPLINSKO ZRAČENJE

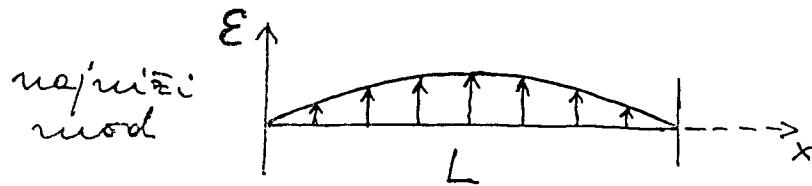
6.1. Elektromagnetski modovi u šupljini

Razmotrimo metalnu šupljinu volumena $V=L^3$



U šupljini mogu postojati elektromagnetski modovi (bitrajanje električnog i magnetskog polja) ako postoji neki izvor koji bi ih pobudivao.

U jednodimenzionalnom prikazu



Električno polje ima u raznim **točkama** duž osi x **ujednost**

$$E_n(x,t) = E_{0n} \sin k_n x \cos \omega_n t$$

(amplituda n -tog moda)

(Pišemo E za električno polje da bi se izbjegla konfuzija s E za energiju.)

Tangencijalno električno polje iščezava na površini metala (tj. za $x=0$ i $x=L$) pa su možuci valni brojevi

$$k_n L = n\pi \quad \Rightarrow \quad k_n = n \frac{\pi}{L}$$

Ovo je potpuno isto kao kod mehaničkih modova. Razlika je samo u tome što kod mehaničkih modova imamo umjesto dužine L neke čestice pa $u_n(x,t)$ predstavlja pomak čestice kojoj je ravnotežni položaj x , dok kod elektromagnetskog moda imamo vremensku promjenu polja $E_n(x,t)$ u točkama prostora duž osi x u kojima nema nikakvih čestica (vakuum), tj. **ništa se ne pomiče**.

Dispersijska relacija za elektromagnetske modove je

$$\omega_n = c k_n$$

(brzina svjetlosti)

Primjer:

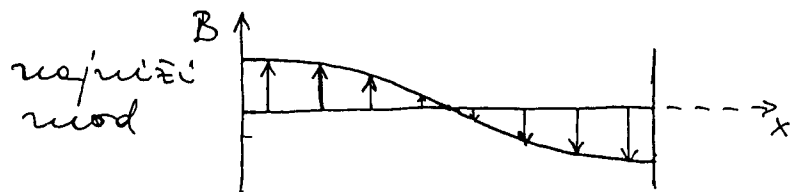
Za osnovni mod ($n=1$) i $L=1\text{m}$ imamo

$$\omega_1 = c k_1 = c \frac{\pi}{L} = 3 \cdot 10^8 \pi$$

$$\nu_1 = \frac{\omega_1}{2\pi} = 1,5 \cdot 10^8 \text{ Hz} = 150 \text{ MHz} \quad (\text{područje TV valova})$$

Viši modovi imaju više frekvencije $\nu_n = n\nu_1$.
(Npr. za $n=10^5$ dolazimo u područje infracrvenih valova $\nu \approx 10^{13}$ Hz.)

Uz titranje električnog polja vezano je uvijek i titranje magnetskog polja



$$B_n(x, t) = B_{0n} \cos k_n x \sin \omega_n t$$

Magnetsko polje ima drugačije rubne uvjete (maksimumi za $x=0$ i $x=L$). Stoga imamo $\cos k_n x$ (a ne $\sin k_n x$ kao za el. polje).

Titranje elektromagnetskog moda predstavlja periodičku izmjenu električne i magnetske energije ($\cos \omega_n t \leftrightarrow \sin \omega_n t$).

Modeve lako poprimo na trodimenzionalni slučaj.

Kako se pobudiju elektromagnetski modovi u šupljini?

Ako se stijenke šupljine nalaze na temperaturi T , sjeni atomi titraju raznim frekvencijama (Debyeov model).

U 3. poglavlju gledali smo na titranje atoma samo kao na titranje čestica neke mase. Međutim, sada obraćamo pažnju i na činjenicu da elektroni atoma nose i naboj. Stoga titranje atoma znači ujedno i titranje naboja.

U točkama prostora oko naboja postoje uvijek električno polje. Ako se naboj trenutno giba, javlja se u točkama prostora oko njega i magnetsko polje. Prema tome, oko naboja koji titra nastaje izmjenično električno i magnetsko polje.

Možemo reći da naboj koji titra predstavlja izvor elektromagnetskog vala. Tako se od površine stijenke širi u šupljini val koji se reflektira na suprotnoj stijenci i nastaje mod (modovi su stojni valovi).

Elektromagnetski modovi izmjenjuju energiju s modovima titranje atoma u stijenci šupljine. Ako je šupljina na temperaturi T uspostavlja se toplinska ravnoteža u kojoj vrijedi kanonska raspodjela za sve modeve, uključujući i elektromagnetske.

Srednja energija n -tog moda iznosi

$$\bar{E}_n = \frac{\hbar \omega_n}{e^{\frac{\hbar \omega_n}{k_B T}} - 1}$$

(izvod je isti kao u odjeljku 3.2.)

Na danjoj temperaturi supline, bit će jako pobudeni oni elektromagnetski modovi za koje je

$$h\omega_n \ll k_B T \quad \Rightarrow \quad \bar{E}_n = k_B T \quad \text{za svaki takav mod}$$

Više modovi za koje je

$$h\omega_n \gg k_B T \quad \Rightarrow \quad \bar{E}_n = h\omega_n e^{-\frac{h\omega_n}{k_B T}} \xrightarrow{\text{za } \omega_n \rightarrow \infty} 0$$

tj. praktički nisu pobudeni

6.2. Planckov zakon zračenja

Možemo reći broj elektromagnetskih modova u suplini volumena V kojima frekvencije leže između ω i $\omega + \Delta\omega$.

Problem je isti kao da imamo elastični kontinuum volumena V i brojimo u njemu mehaničke modove (Debyeov model u odjeljku 3.2).

Za broj elektromagnetskih modova između ω i $\omega + \Delta\omega$ doliveramo

$$f(\omega)\Delta\omega = 2 \frac{V}{2\pi^2 c^3} \omega^2 \Delta\omega$$

! zbog toga što elektromagnetski mod može titrati u dvije neovisne transverzalne polarizacije

Napomena:

Kod Debyeova modela upotrijebljena je aproksimacija $\omega = vk$ (dugovalni slučaj), što ne vrijedi za visoke frekvencije kada se valna duljina smanjuje i postaje usporediva s razmakom između atoma. Svako realno mehaničko sredstvo je znatno a ne apsolutni kontinuum.

Kod elektromagnetskih modova vrijedi egzaktno $\omega = ck$ za sve frekvencije (vakuum je uvijek kontinuum za elektromagnetsko titranje u točkama prostora).

Stoga možemo reći da svi modovi koji imaju frekvencije između ω i $\omega + \Delta\omega$ ukupno imaju energiju

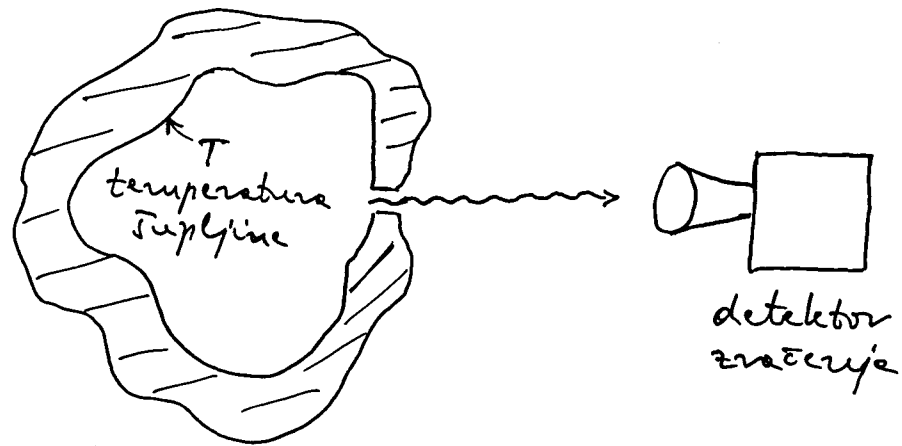
$$\bar{E}_\omega f(\omega)\Delta\omega = \frac{h\omega}{e^{\frac{h\omega}{k_B T}} - 1} \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 \Delta\omega$$

Možemo uvesti gustotu elektromagnetske energije (tj. energiju po jedinici volumena supline)

$$u(\omega, T)\Delta\omega = \frac{h}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\frac{h\omega}{k_B T}} - 1} \Delta\omega$$

To je Planckov zakon zračenja (1902. god.)

Eksperimentalno možemo promatrati zračenje iz šupljine ako otvorimo malenu rupu u stijenci (oblik i volumen šupljine nisu važni)



Rupu možemo načiniti dovoljno malenom da zračenje koje izlazi ne unese bitno energiju iz šupljine koja se može brzo nadoknadivati toplinskom ravnotežom sa stijenkama šupljine.

Pretpostavlja se da imamo nekakav grijač kojim možemo grijati oklop šupljine i nekakav termometar (npr. platinski) kojim možemo odrediti temperaturu T .

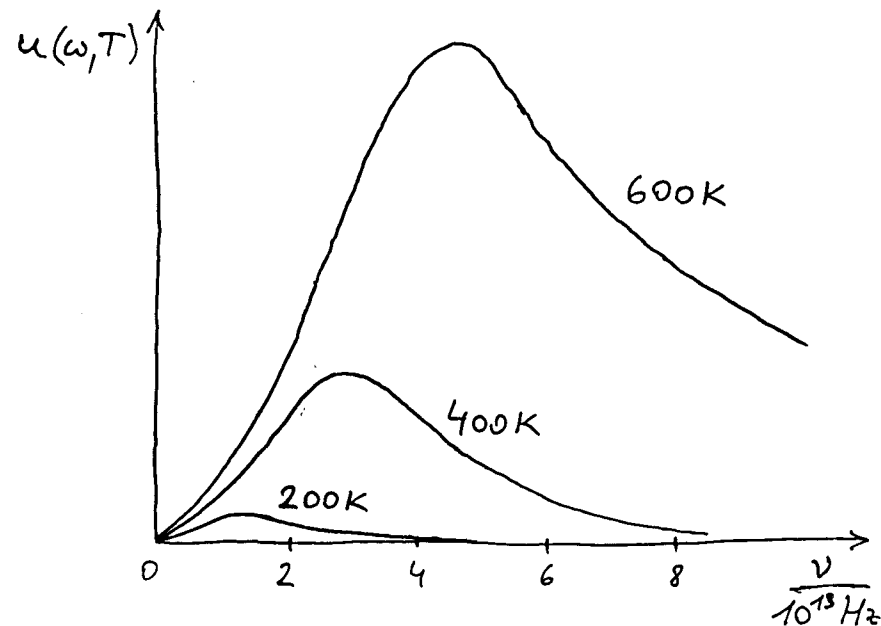
Detektor zračenja se može ugoditi na neku frekvenciju ω s time da širina detekcije obuhvata pojas $\Delta\omega$ (selektivnost detektora).

Ako se detektor zračenja ugoda uzastopce na razne frekvencije ω dobiva se frekventna ovisnost zračenja iz šupljine.

Napomena:

U praksi je potrebno imati nekoliko raznih vrsta detektora da bi se pokrilo vrlo široko područje frekvencija.

Eksperimenti potvrđuju Planckov zakon zračenja



Objašnjenje za oblik krivulje:

Za danu temperaturu T imamo niskofrekventne modove koji su jako pobudeni

$$h\omega \ll k_B T \Rightarrow \bar{E}_\omega = k_B T \text{ po modu}$$

Broj modova raste s ω^2 pa je

$$u(\omega, T) \approx \frac{1}{\pi^2 c^3} k_B T \omega^2$$

Stoga svaka kvantla najprije raste s ω^2 a relativni intenziteti ovise o parametru T .

Modovi mnogo viših frekvencija tek su uzmatus polubiterni

$$h\omega \gg k_B T \Rightarrow u(\omega, T) \approx \frac{h\omega}{\pi^2 c^3} \omega^2 e^{-\frac{h\omega}{k_B T}}$$

Jako broj tih modova također raste s ω^2 , vjerojatnost njihova polubitenja opada brže (eksponencijalno) pa time pada i zračenje na visokim frekvencijama.

Zapažanje:

Na temperaturama oko 300K glavine zračenje je u području $\nu \approx 10^{13}$ Hz što predstavlja infracrveno područje.

Na višim temperaturama zračenje se pomiče prema višim frekvencijama. Maksimum kvantle $u(\omega, T)$ dobiva se za

$$\frac{\partial u(\omega, T)}{\partial \omega} = 0 \Rightarrow \boxed{\frac{h\omega_{\max}}{k_B T} = 2,82 \approx 3}$$

To je Wienov zakon koji je eksperimentalno utvrđen u 19. st. prije nego što je Planck dao teorijsko objašnjenje.

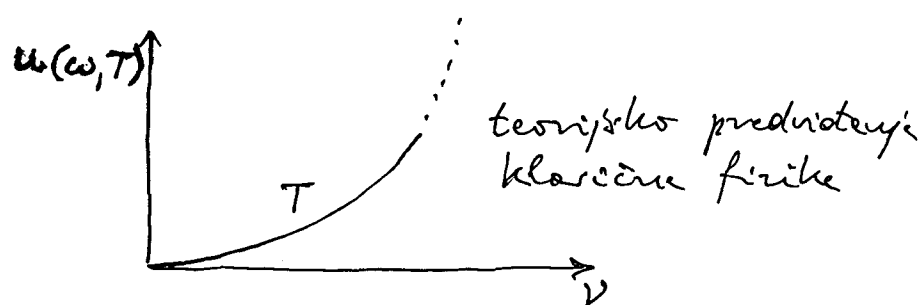
Povijesni osvrt:

U 19. st. je razvijena klasična statistička fizika. Njen rezultat je ekviparticijski teorem po kojemu svakome harmonijskom oscilatoru u toplinskoj ravnoteži sa spremnikom pripada srednja energija $k_B T$.

Prema tome, tadašnja teorija je predviđala

$$u(\omega, T) \propto k_B T \omega^2$$

zbog porasta broja modova između ω i $\omega + \Delta\omega$



Bilo je jasno da beskonačan rast energije zračenja s frekvencijom ne može biti fizikalno prihvatljiv. Teorijski rezultat je nazvan ultraljubičaste katastrofe.

Tek je u kvantnoj fizici pokazano da ekviparticijski teorem vrijedi samo uz uvjet

$$h\omega \ll k_B T$$

tj. kada je harmonijski oscilator jako polubiten pa se ponaša klasično. (v. poglavlje 5).

Pojam crnog tijela

Kada neko tijelo potpuno upija (apsorbira) vidljivu svjetlost (valne duljine 400-800 nm) naše ga oko doživljava kao tijelo "crno" boje. No, to ne znači da to isto tijelo potpuno upija infracrveno, ili pak ultraljubičasto zračenje, ali to ne vidimo okom.

Za potrebe analize toplinskog zračenja, proširuje se pojam crnog tijela na cjelokupni spektar zračenja (idealizacija).

U tome smislu, crno tijelo upija potpuno svako elektromagnetsko zračenje koje na njega upada, tj. za crno tijelo je koeficijent apsorpcije jednak jedinici

$$\alpha_{ct} = \frac{\Phi_{aps}}{\Phi_{up}} = 1$$

crno tijelo \rightarrow

gdje je Φ_{up} upadni tok zračenja (u vatima), dok je Φ_{aps} apsorbinani tok zračenja.

U prirodi nema realnog tijela koje bi po svojim karakteristikama odgovaralo

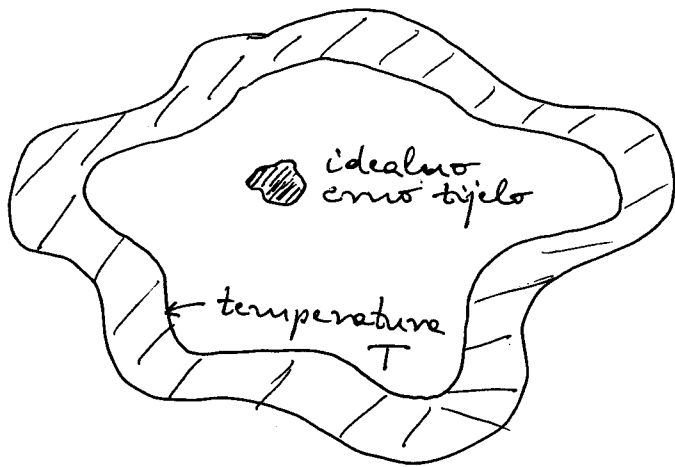
postavljenoj idealizaciji za crno tijelo. Međutim, za šupljinu koja ima veoma mali otvor, možemo reći da se ponaša gotovo kao crno tijelo jer svako zračenje koje upade kroz postavljenu otvor dolazi na unutarnju stijenku šupljine, te čak i ako nije odmah potpuno apsorbinano, nego se djelomično reflektira (difuzna refleksija), upada iznova na druge dijelove unutarnje stijenke šupljine i tako u konačnici biva potpuno apsorbinano (vjerojatnost da izade kroz mali otvor šupljine je zanemarljivo mala).

Napomena:

Veliku šupljinu s malenom rupicom u koju gledamo okom, uvijek doživljavamo kao crno tijelo u našem smislu (vidljivi dio spektra), bez obzira na to od kojeg je materijala načinjena unutarnja stijenka, te koju boju ima kada se razotkrije.

Osim što upija sve upadno zračenje (svih frekvencija), idealno crno tijelo ima svojstvo da emitira zračenje ovisno o svojoj temperaturi sukladno Planckovom zakonu zračenja, a ne ovisi o drugim svojstvima tijela.

Zamislimo opet neku (veliku) šupljinu čije stijenke su na temperaturi T , a u šupljini se nalazi idealno crno tijelo.



U šupljini se uspostave elektromagnetski modovi zbog emisije (ali i apsorpcije) na stijenkama šupljine tako da u ravnoteži postoji gustoća elektromagnetske energije (tj. energija po jedinici

volumena šupljine) sukladno Planckovom zakonu

$$u(\omega, T) \Delta\omega = \frac{h}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\frac{h\omega}{k_B T}} - 1} \Delta\omega$$

Ta gustoća zračenja postoji svugdje u volumenu šupljine, pa i na stijenkama crnog tijela.

Stoga možemo reći da na površini crnog tijela upada neki upadni tok zračenja Φ_{up} (integrirano po svim frekvencijama).

No crno tijelo također emitira nekakav tok zračenja Φ_{em} sa svoje površine.

Napomena:

Emitirano zračenje s površine tijela ne smije se poistovjetiti s refleksijom na površini. To su dva različita procesa.

Ako je $\Phi_{up} > \Phi_{em}$ (više energije u jedinici vremena ulazi kroz površinu u unutrašnjost tijela, nego što iz unutrašnjosti izlazi kroz površinu van), onda se tijelo grije. No, s povećanjem temperature tijela, raste emisija zračenja Φ_{em} s njegove površine. Kada se emitirano i upadno

zračenje izjednače

$$\Phi_{em} = \Phi_{up}$$

nema više dodatnog grijanja (ni hlađenja) tijela, tj. na danj temperaturi tijela postignuta je ravnoteža između tijela i elektromagnetskog zračenja (modova) u šupljini. Crno tijelo je postiglo ravnotežu kada mu se temperatura izjednačila s temperaturom šupljine jer tada više nema netto prijenosa energije putem zračenja između tijela i šupljine.

Opletno se može definirati emisivnost tijela kao omjer emitiranog i upadnog toka zračenja na površinu tijela

$$\varepsilon = \frac{\Phi_{em}}{\Phi_{up}}$$

za crno tijelo u ravnoteži sa upadnim zračenjem imamo

$$\varepsilon_{ct} = 1$$

↳ crno tijelo

Ova konstatacija ($\varepsilon_{ct}=1$ u ravnoteži) predstavlja drugu glavnu osobinu crnog tijela (prva osobina je bila $\alpha_{ct}=1$, bez obzira na ravnotežu).

U kasnijem odjeljku razmotrit ćemo osobine zračenja "ne-crnih" tijela. Za sada se moramo još zadržati na idealnom crnom tijelu.

Osrt na spektar zračenja crnog tijela

Spektar zračenja crnog tijela dan je Plankovim zakonom zračenja. Za crno tijelo na sobnim temperaturama (oko 300K) cjelokupan spektar zračenja je u infracrvenom području. Zbog toga se crno tijelo koje ima temperaturu $T \approx 300K$, smješteno u optički tamnu prostoriju, ne može vidjeti prostim okom. Isto tako, pogled u rupicu na šupljini čije su stijenke na temperaturi $T \approx 300K$ djeluje kao tamna točkica. Ali na temperaturi od 1000K jasno se vidi crvena svjetlost.

6.3. Ukupno zračenje crnog tijela

Planckov zakon daje spektralnu raspodjelu zračenja crnog tijela, no važna je i ukupna energija za sve frekvencije toplinskog zračenja. Ukupnu gustoću elektromagnetske energije u šupljini na temperaturi T možemo lako izračunati

$$u(T) = \int_0^{\infty} u(\omega, T) d\omega$$

Napomena:

Gornju granicu integriranja možemo protegnuti u beskonačnost zbog matematičkih razloga (dobivamo poznati integral), a fizikalno ne pravimo bitnu pogrešku jer na svim realnim temperaturama ($T < 3000\text{K}$) invarno $u(\omega, T) \rightarrow 0$ na visokim frekvencijama $h\omega \gg k_B T$.

Zračenje šupljine kroz mali otvor postižeemo referenjem oklopa šupljine. Međutim, temperatura ne možemo povisivati preko realnih granica (npr. bakar Cu se tali na 1357K , platine Pt na 2045K , iridij Ir na 2716K , a volfram W na 3680K .)

Uvrštavajući izraz za $u(\omega, T)$ iz Planckova zakona i postavljajući zračenje varijable $x = \frac{h\omega}{k_B T}$ invarno

$$u(T) = \frac{h}{\pi^2 c^3} \left(\frac{k_B T}{h}\right)^4 \underbrace{\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}}_{= \frac{\pi^4}{15}} \text{ poznati integral}$$

$$u = \frac{\pi^2 k_B^4}{15 h^3 c^3} T^4$$

Dobiveni izraz predstavlja sveukupnu energiju elektromagnetskog zračenja svih frekvencija u jedinici volumena (gustoća energije) u šupljini na temperaturi T u stanju postignute ravnoteže (tj. gustoća energije više ne raste, niti pada, a temperatura šupljine je konstantna). Ukupna gustoća energije u šupljini ovisi o četvortoj potenciji temperature šupljine (T^4). To je poznati Štefan-Boltzmannov zakon zračenja crnog tijela (J. Štefan je takvo ponašanje utvrdio eksperimentalno 1879. god., a L. Boltzmann je 1884. god. dao teorijski izvod.)

Štefan-Boltzmannov zakon se može promatrati na način koji je u praksi korisniji. Neka se u šupljini nalazi neko idealno crno tijelo kojemu je površina jednaka S . Sveukupni upadni tok zračenja na površinu crnog tijela može se zapisati u obliku

$$\Phi_{up} = S\sigma T_0^4$$

gdje je σ konstanta koja se naziva Štefan-Boltzmannova konstanta, a T_0 je temperatura šupljine. Crno tijelo po svojoj općoj definiciji potpuno upije (apsorbira) cjelokupno zračenje koje upada na njegovu površinu (tj. kao da kroz njegovu površinu prolazi u unutrašnjost i tamo se pretvara u druge oblike energije). Ako je crno tijelo u nekom početnom trenutku imalo nižu temperaturu T ($T < T_0$), ono je zračilo toplinskim zračenjem (emisijom) sa svoje površine sukladno izrazu

$$\Phi_{em} = S\sigma T^4$$

Zbog razlike $\Phi_{up} - \Phi_{em}$ tijelo prima više energije nego što je daje u okolinu putem zračenja,

pa se tako ugrijeva, tj. prima toplinu

$$\delta Q = S\sigma(T_0^4 - T^4)dt$$

Ako je toplinski kapacitet tog tijela poznat C_p (toplinski kapacitet pri konstantnom tlaku), dobiva se brzina grijanja ($\delta Q = C_p dT$)

$$\frac{dT}{dt} = \frac{S\sigma}{C_p}(T_0^4 - T^4)$$

Eksperimentalno se može prethodno odrediti površinu tijela S i njegov toplinski kapacitet C_p . Tijekom mjerenja u šupljini mogu se pratiti temperature T_0 (konstantna) i T (raste prema T_0), te utvrditi brzinu porasta temperature tijela $\frac{dT}{dt}$ za razne T . Iz takve mjerenja utvrdio je J. Štefan ovisnost σ četvrtoj potenciji temperature, te iznos konstante σ . To je nestacionarna metoda mjerenja jer se temperatura tijela stalno mijenja.

Napomena:

Kada $T \rightarrow T_0$, onda je $\frac{dT}{dt} \rightarrow 0$, tj. tijelo se približava ravnotežnom stanju. U potpunoj ravnoteži je $\Phi_{em} = \Phi_{up}$, tj. tijelo zrači istu količinu energije koju i apsorbira (ne radi se o refleksiji!).

Štefan-Boltzmannova konstanta σ moguća je pouzdanije izmjeriti stacionarnom metodom. Potrebno je unutar veće šupljine objesiti (pomocu tanke niti slabe toplinske vodljivosti) kuglicu (npr. od bakra koji je na površini oksidiran) koja djeluje kao crno tijelo u šupljini. Stijenke šupljine je moguće kontroliranim sustavom (vaskularik, grijač i senzor s elektronikom za upravljanje) držati na željenoj temperaturi T_0 . Na obješenom bakrenu kuglicu doveden je senzor za mjerenje temperature kuglice T i tanke žice koje ulaze u kuglicu i spojene su na otporni grijač. Električnu snagu koju grijač predaje bakrenoj kuglici možemo jednostavno eksperimentalno odrediti

$$P = IV$$

Bakrene kuglice se ugrije na višu temperaturu $T > T_0$, tako da u jedinici vremena zrači sa svoje površine S veću energiju nego što kroz tu istu površinu prima (aproksimira)

upadnog zračenja od šupljine na temperaturi T_0 . Kada tijelo dosegne određenu stalnu temperaturu T inerno ravnotežan odnos snaga

$$P - S\sigma T^4 + S\sigma T_0^4 = 0$$

Zbog $S = 4\pi r^2$, gdje je r poznati radijus bakrene kuglice, dobivamo

$$\sigma = \frac{P}{4\pi r^2 (T^4 - T_0^4)}$$

Pouzdana mjerenja Štefan-Boltzmannove konstante dala su vrijednost

$$\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$$

Poznavanje Štefan-Boltzmannove konstante omogućuje mnoge proračune u problemima vezanim uz toplinsko zračenje. Možemo npr. imati u prostoru na temperaturi T_0 crno tijelo na koje kroz prozor upada sunčevo zračenje poznate inadijancije (u W m^{-2}), ali samo na dio ukupne površine tijela (npr. $\frac{1}{6}$). U ravnoteži se može izračunati temperatura tijela T , koje je viša od T_0 .

6.4. Toplinsko zračenje necrnih tijela

Necrna tijela su ona za koje je koeficijent apsorpcije α manji od jedinica. Naime, kada na površinu takvog tijela upada neki tok zračenja Φ_{up} (energija u jedinici vremena mjerenom u $J s^{-1}$, odnosno W), dio tog toka se reflektira, tako da imamo koeficijent refleksije $0 < \rho < 1$

$$\rho = \frac{\Phi_{ref}}{\Phi_{up}}$$

Drugi dio upadnog toka se apsorbuje u tijelu tako da imamo koeficijent apsorpcije $0 < \alpha < 1$. Razumljivo se, mora vrijediti odnos

$$\alpha + \rho = 1$$

Tine što necrno tijelo upija dio toka Φ_{aps} , raste njegova temperatura, pa time raste i tok Φ_{em} koji se emitira kao toplinsko zračenje s njegove površine. Na nekoj temperaturi tijela postigne se ravnoteža tako da je

$$\Phi_{em} = \Phi_{aps} \Rightarrow \epsilon = \alpha$$

Emisivnost ϵ (koeficijent emisije) necrnog tijela jednak je njegovu koeficijentu apsorpcije α . Drugim riječima, tijelo koje više reflektira (veći ρ), a manje apsorbuje zračenje (npr. polirane metalne površine) davat će manje emitirano zračenje sa svoje površine nego tijelo kojemu je površina hrapava, oksidirana ili obojena tako da slabije reflektira, ali zato više apsorbuje zračenje. Usporedbu emisivnosti sa površine treba napraviti na istoj temperaturi (bez vanjskog upadnog zračenja)

Pokus:

Zračenje s površine šuplje mjedeni kocke napunjene vrelom vodom (jedne bočne plohe kocke je na vanjskoj strani polirana, druga je oksidirana (mat), a ostale su obojene crnom i bijelom bojom)

Detekcija putem termistora u fokusu velikog paraboličnog zrcala.

Toplinsko zračenje necrnog tijela na nekoj temperaturi može se izraziti:

$$\Phi = \alpha \Phi_{ct}$$

gdje je α koeficijent apsorpcije (jednaki koeficijentu emisije ϵ) necrnog tijela, a Φ_{ct} je tok zračenja crnog tijela jednake površine na istoj temperaturi. Stoga je za crno tijelo

$$\Phi_{em} = \alpha S \sigma T^4$$

sukladno Stefan-Boltzmannovom zakonu.

Koeficijent apsorpcije α može biti nezavisan o frekvenciji (valnoj duljini) zračenja, ali $\alpha < 1$, pa takvo tijelo nazivamo "sivim".

Međutim, češći je slučaj da α ovisi značajno o frekvenciji (valnoj duljini). Navedimo primjer:

- Za metale na danoj temperaturi α se smanjuje na nižim frekvencijama (posebno u dalekom infracrvenom području).
- Česta je primjer "crnog" tijela u vidljivom dijelu spektra ($\alpha \approx 1$), ali u dalekom infracrvenom dijelu slabo apsorpira (za $\lambda \approx 5 \mu\text{m}$ je $\alpha \approx 0,1$).

c) Suijeg je primjer za "bjelinu" u vidljivom dijelu spektra gdje gotovo potpuno (difuzno) reflektira ($\rho \approx 1$). Međutim, u infracrvenom dijelu spektra za $\lambda > 5 \mu\text{m}$ suijeg se ponaša kao "crno" tijelo jer mu koeficijent apsorpcije poraste $\alpha \approx 1$. Razumljivo se, suijeg također emitira infracrveno zračenje, ali zbog niske temperature ($T \approx 273 \text{ K}$, odnosno 0°C) i proporcionalnosti zračenja s T^4 (Stefan-Boltzmannov zakon), zračeni tok po jedinici površine suijega je malen.

d) Ljudsko tijelo na temperaturi oko 37°C ($T \approx 310 \text{ K}$) također zrači u infracrvenom području. Maksimalno zračenje je na valnoj duljini $\lambda \approx 10 \mu\text{m}$. Detekcija tog zračenja služi npr. za infracrvene kamere.

e) Tijelo može imati maleni koeficijent refleksije ($\rho \ll 1$), ali i slabu apsorpciju po jedinici dubine od površine. Ako je takvo tijelo relativno tanko, onda uglavnom propušta (transmitira) upadno zračenje. To je primjer stakla u vidljivom dijelu spektra i bliskom infracrvenom ($\lambda < 2,5 \mu\text{m}$). Međutim za $\lambda > 5 \mu\text{m}$ staklo postaje neprozirno. Tako je moguć "efekt staklenika".

6.5. Zračenje Sunca

Sunce ima posebnu ulogu za život na Zemlji. Od Sunca nam dolazi vidljiva svjetlost, ali i mnogo širi spektar zračenja u infracrvenom i ultraljubičastom području. Da bi se objasnio mehanizam sunčeve zračenja, potrebno je reći nešto o građi Sunca.

Radijus Sunca R_s veći je oko 100 puta od radijusa Zemlje. U malom središnjem dijelu ($R < 0,2R_s$) je jezgra velike gustoće mase i temperature $T \approx 10^7 \text{ K}$. U njoj se odvijaju termonuklearne reakcije (fuzija vodika u helij).

Slijedi relativno širok pojas meduzone ($0,2R_s < R < 0,7R_s$) duž koje temperatura pada za red veličine, a gustoća za dva reda veličine. Energija iz jezgre se prenosi kroz meduzonu putem zračenja, apsorpcije i ponovne emisije. Slijedi konvektivska zona ($0,7R_s < R < R_s$) u kojoj nastaju snažni gradijenti tlaka koji uzrokuju nestabilnosti i kao

posljedica nastaju vrtložne (turbulentne) strujanja plinova prema vanjskoj površini. Tako se energija konačno dovodi do slojeva tik ispod fotosfere koja obavlja Sunce, a debljina joj je oko 500 km, što je manje od 1% radijusa Sunca (kao relativno tanke kožice).

Fotosfera se sastoji od vodika (73,5%) i helija (25%), a ostali sastojci su zanemarljivi (oko 1,5%). Glavine zračenja koja od Sunca odlazi u okolinu potječe iz fotosfere. Mjerenje tog zračenja na visinama iznad zemaljske atmosfere pokazuje da se fotosfera ponaša približno kao crno tijelo (idealizacija) na temperaturi $T = 5780 \text{ K}$. Složenija mjerenja su pokazala da se temperatura fotosfere mijenja od 7000 K pri dnu do oko 4300 K pri njenom najgornjem sloju.

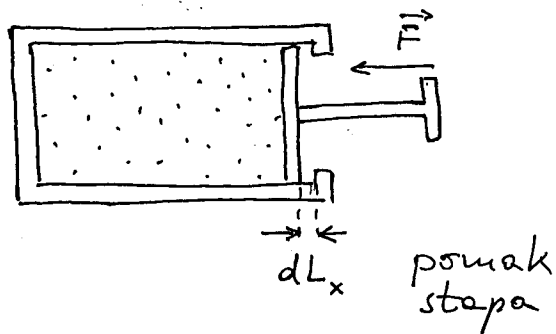
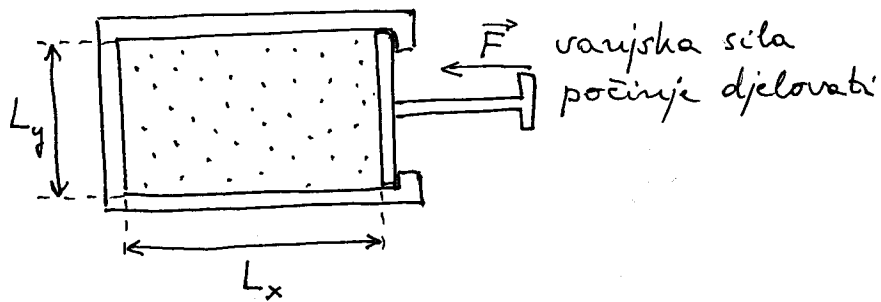
Oko fotosfere nalazi se sloj kromosfere u kojoj temperatura doseže 20000 K, a zatim korone (veoma razrijeden plin) na oko 10^6 K .

7. TERMODINAMIKA

7.1. Rad kod promjene volumena sustava

Do sada smo razmatrali toplinske procese u uvjetima kada je volumen sustava bio konstantan. Razmotrimo sada što se zbiva ako se volumen sustava mijenja uslijed djelovanja vanjske sile.

Uzmimo kao prvi primjer plin (sustav) koji se nalazi u posudi dimenzija $L_x L_y L_z$ s pomičnim stepom na jednom kraju.



Ako okolina (npr. čovjek ili neki stroj) djeluje na step silom \vec{F} i izvrši pomak stepa za dL_x , onda je okolina izvršila rad nad sustavom plina

$$\delta W = -F dL_x$$

Napomena:

U gornjoj jednačini postavljeno je $F = |\vec{F}|$ kao apsolutna vrijednost sile (tj. kao pozitivna algebarska veličina). Međutim, u navedenom primjeru na slici $dL_x < 0$ (smanjenje volumena plina), tako da uz predznak "minus" u jednačini dobivamo $\delta W > 0$, tj. pozitivan rad.

To je sukladno konvenciji po kojoj ćemo raditi u ovom poglavlju i ubuduće u OF4. Kada okolina izvrši rad nad sustavom, smatramo da je taj rad pozitivan jer unosi energiju u sustav. Vrijedi i obrat, tj. kada sustav izvrši

rad nad okolinom (u slučaju plina to bi značilo njegovu ekspanziju $dL_x > 0$) smatramo da je taj rad negativan jer nastaje na račun smanjenja energije sustava.

Općenito, u slučajevima kada promatrani sustav ne izmjenjuje toplinu s okolinom (toplinski je izoliran), ali može izmjenjivati rad s okolinom, promjena njegove energije iznosi

$$dE = \delta W$$

Napomena:

za promjenu energije možemo pisati diferencijal dE jer je energija E funkcija stanja sustava. Međutim, rad nije funkcija stanja sustava (tj. ne možemo reći "koliko se rada nalazi u sustavu") pa oznake δW naprosto označava mali (infinitesimalni) izvršeni rad.

Prethodna jednačina vrijedi ne samo za sustav u obliku plina, nego i za sve tvane u čvrstom ili tekućem agregatnom stanju, dakle rasviri općenito za sve sustave. Ta se jednačina temelji na zakonu o očuvanju energije primijenjenom na promatrani sustav i okolinu zajedno (ali uz pretpostavku da nema izmjene topline, nego samo rada).

Potrebno je još uočiti da rad vanjske sile ne može postojati ukoliko ne postoji i unutarnja sila sustava koja se suprotstavlja vanjskoj sili, sukladno III. Newtonovu zakonu. Kod kompresije plina, unutarnja sila je povezana s tlakom plina tik uz površinu stapa koji se pomiče. Taj tlak ne mora nužno biti jednak u cijelome volumenu koji zauzima plin (o tome će još biti riječi kasnije). Za čvrsta tijela imamo vanjsku silu koja uzrokuje deformaciju i unutarnju silu koja nastaje uslijed deformacije.

7.2. Prvi zakon termodinamike

U 2. poglavlju upozнали smo promjenu energije sustava putem prijenosa topline iz okoline (tj. iz nekog drugog izvora). Pri tome smo smatrali da se volumen promatranog sustava ne mijenja (tj. da je zadan i konstantan).

U prethodnom odjeljku 7.1. upozнали smo promjenu energije sustava putem rada što ga izvrši okolina nad promatranim sustavom mijenjajući njegov volumen. Pri tome smo smatrali da je sustav toplinski izoliran od okoline.

U općenitom slučaju, kada sustav može izmjenjivati s okolinom i toplinu i rad, imamo

$$dE = \delta Q + \delta W$$

To je prvi zakon termodinamike. On je zapravo izraz općeg zakona o očuvanju

energije s time da se u njemu pojavljuje i toplina kao oblik energije koji se prenosi.

Napomena:

Moramo uočiti da dE predstavlja diferencijal energije, koja je funkcija stanja sustava. Nasuprot tome, δQ predstavlja mali (infinitesimalni) količinu izmijenjene topline između sustava i okoline, koja ne može biti diferencijal topline jer toplina nije funkcija stanja sustava (ne može se reći "koliko topline ima u sustavu"). Isto tako, δW predstavlja mali (infinitesimalni) rad izmijenjen između sustava i okoline, kao što smo već napomenuli u prethodnom odjeljku 7.1.

Svaka od veličina δQ i δW može biti pozitivna ili negativna. Ako promatranu sustav prima toplinu $\delta Q > 0$, njegova energija raste. U protivnom, $\delta Q < 0$ znači da promatranu sustav predeje okolini

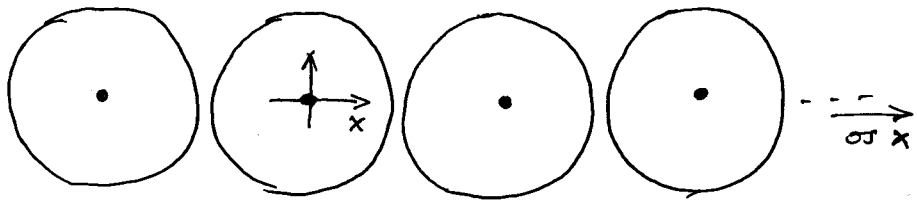
toplinu na račun smanjenja vlastite energije. O pozitivnom ($\delta W > 0$) i negativnom radu ($\delta W < 0$) govorili smo u prethodnom odjeljku 7.1.

7.3. Mikroskopska slika promjene energije

Razmotrimo na pojednostavljen način promjenu energije kvantnog sustava (npr. atoma) u oba slučaja koje obuhvaća I. zakon termodinamike (tj. grijenje i izvršeni rad).

Kao primjer za analizu, uzmimo atome koji mogu individualno titrati u kristalnoj matrici (prema Einsteinovom modelu).

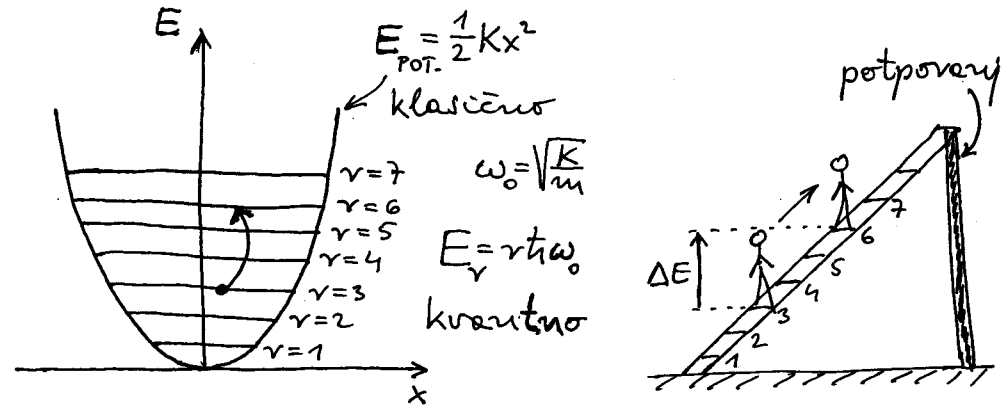
Jednodimenzionalan prikaz:



klasicične vibracije
(jezgre) atoma

Kada se jezgra promatranog atoma otkloni iz položaja ravnoteže, okolni

atomi uzrokuju povratnu silu. Za male otklone iz položaja ravnoteže povratna sila je linearna $F = -Kx$, pa imamo harmonijsko titranje.



analogija

Ako se volumen tijela ne mijenja (tj. razmaci među atomima ostaju fiksni), onda imamo fiksne uvjete za kvantizaciju. Prikazani kvantni nivoi predstavljaju moćnosti a atom se u danome trenutku nalazi u jednoj od mogućih kvantnih stanja (npr. u trećemu $v=3$). U procesu primanja energije u obliku topline atom prelazi u neko više po redu kvantno stanje (npr. iz $v=3$ u $v=6$). Analogiju možemo pratiti s čovjekom na ljestvama s potporijem. Prelaskom na više

po redu prečku, čovjek dolazi na višu (gravitacijsku) potencijalnu energiju.

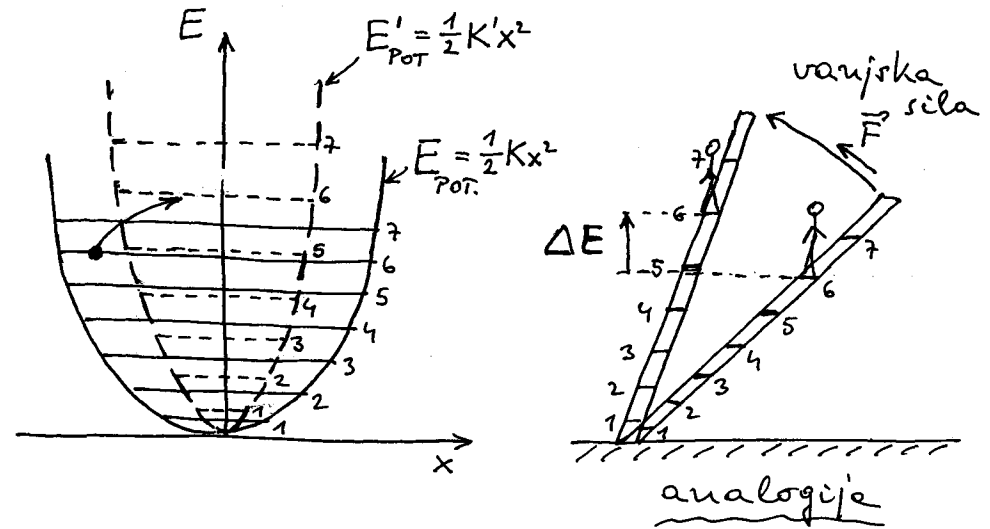
Napomena:

Analogija nisu nikada potpuno doslovne.

U procesu grijanja atom primie energiju od susjednih atoma, a svi skupa dobivaju energiju od nekog vanjskog spremnika topline (ili grijača uzorka). Za čovjeka na ljestvama mogli bismo zamisliti neki vanjski stroj koji bi izvršio rad i podignuo čovjeka na višu po redu prečku. Međutim, možemo zamisliti i to da se čovjek sam popne na višu po redu stepenicu trošeći pritom energiju koju stvarne njegov unutarnji metabolizam.

U sljedećem razmatranju, nas će interesirati samo promjena stanja sustava, tj. prelazak atoma u više po redu kvantno stanje (odnosno analogni prelazak čovjeka na višu po redu prečku na ljestvama). To smatramo učinkom predoje energije tijelu u obliku topline (zagrijavanje tijela).

Zamislimo sada situaciju u kojoj nema izmjenjive topline, ali vanjska sila komprimira uzorak i time vrši rad. Na mikroskopskoj razini, razmaci između susjednih atoma se smanjuju, pa se mijenjaju uvjeti kvantizacije



Smanjivanjem razmaka među atomima suzuje se klasične parabole ($K' > K$), pa se povećava kvant energije između susjednih vibracijskih stanja $E'_v = v\hbar\omega'_v$ ($\omega'_v = \sqrt{\frac{K'}{m}} > \omega_v$). Dakle, energije svih kvantnih stanja (kao mogućnosti u novim uvjetima kvantizacije) postaju veće ($E'_v > E_v$ za svaki v). Ako je atom bio prv. u 6-tom po redu kvantnom

stanju, njegova se energija nakon stiskanja tijela povećala, čak i ako je ostao u istom po redu kvantnom stanju i to za $\Delta E = E_6' - E_6$.

U analognom prikazu, ako vanjska sila \vec{F} izvrši rad u podizanju nagiba ljestvi, čovjek se podigne na višu (gravitacijsku) energiju čak i ako je ostao na istoj po redu prečki (npr. na 6-toj prečki).

Kao sljedeći primjer navedimo ponašanje atoma (čestice) u idealnom klasičnom plinu.

Kao egzaktno kvantnomehaničko rješenje za energije jednočestičnih stanja u posudi volumena $V = L_x L_y L_z$ imali smo ranije

$$E_r = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$$

gdje indeks "r" formalno označava skup od tri indeksa (n_x, n_y, n_z) .

Ako pri konstantnom volumenu posude dovodimo toplinu plinu (tj. grijamo ga), čestice plina prelaze u više po redu kvantno stanje. Služeći

se oznakama uvedenim u 2. poglavlju, srednja vrijednost energije iznosi

$$\bar{E} = \sum_r P_r E_r$$

gdje su P_r vjerojatnosti kanonske raspodjele. U procesu grijanja (bez promjene volumena) nema promjene uvjeta kvantizacije, tj. energije E_r ostaju neizmijenjene (one predstavljaju samo mogućnosti, a ne nužno i realizaciju. popunjavanja stanja). Vjerojatnosti P_r za popunjavanje kvantnih stanja ovise o temperaturi (kanonska raspodjela, v. poglavlje 2). Prema tome, kada sustavu dovodimo toplinu (bez promjene volumena) promjena energije iznosi

$$d\bar{E} = \sum_r E_r dP_r$$

gdje dP_r predstavlja odgovarajuću promjenu vjerojatnosti zauzimanja r-tog stanja.

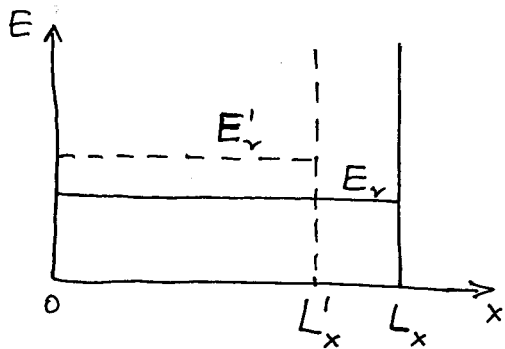
Napomena:

za primjenu P_r i dP_r u cijelome uzorku potrebna je unutarnja toplinska ravnoteža (jednaka temperatura posude). O tome će biti riječi kasnije.

Ako postavimo toplinsku izolaciju između plinskog sustava i okoline, omogućili smo bilo kakvu izmjenu topline između njih. Uz takve uvjete, zamislimo da je moguće pomicanjem stapa suzyjiti jednu od dimenzija posude, npr. $L_x \rightarrow L'_x$. Dohiveno promijenjene uvjete za kvantizaciju, pa nove energije stanja iznose

$$E'_r = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x'^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$$

gdje opet indeksom "r" simbolički označavamo tri indeksa (n_x, n_y, n_z) . Simbolički možemo nacrtati promjenu energije r-tog stanja



za $L'_x < L_x \Rightarrow E'_r > E_r$ (za svaki r).

Ako pretpostavimo da se prilikom suzyjavanja volumena nisu promijenile vjerojatnosti P_r zaposjednuća pojedinih kvantnih stanja, onda se infinitesimalna promjena energije sustava svodi na

$$d\bar{E} = \sum_r P_r dE_r$$

tj. mijenjaju se energije samih kvantnih stanja $E_r \rightarrow E'_r = E_r + dE_r$, dok vjerojatnosti zaposjednuća P_r ostaju neizmijenjene.

Napomena:

za primjenu E_r i dE_r na sve atome u sustavu (uzorku) potrebna je unutarnja termodinamička ravnoteža, koje uključuje i jednakost tlaka u svim dijelovima sustava jer se tek tada može govoriti o jednakim uvjetima kvantizacije u cijelome uzorku. O tome će također biti govora u sljedećim odjeljcima.

7.4. Gotovo ravnotežni procesi

za fizikalno razumijevanje, te kasnije matematičku obradu svih termodinamičkih procesa, korisno je uvesti idealizaciju gotovo ravnotežnih procesa. Kriterij koji se primjenjuje za utvrđivanje da li je neki proces gotovo ravnotežan ili ne, odnosi se na promatrani sustav, a ne na okolinu.

Kažemo da se neki proces odvija gotovo ravnotežno ako je promatrani sustav tijekom procesa u svakome trenutku praktički u stanju unutarnje ravnoteže, tj. nema gradijenta temperature unutar uzorka (cijeli uzorak je na istoj temperaturi) i nema gradijenta tlaka unutar uzorka (tj. tlak je jednak u svim dijelovima uzorka). Očito je da se gotovo ravnotežan proces mora odvijati dovoljno sporo da bi uzorak mogao u svakome trenutku u cijelosti pratiti

promjene temperature i tlaka. Postavlja se pitanje koliko sporo se mora odvijati promjene da bi sustav (uzorak) mogao biti u svakome trenutku gotovo u stanju unutarnje ravnoteže. Nema jedinstvenog odgovora na to pitanje, iz više razloga. Navodimo neke od njih.

Zamislimo da promatrani sustav (uzorak) dovedemo u kontakt s nekim toplijim tijelom. Energija (toplina) se prenosi od kontaktne površine u dubinu uzorka i dalje do suprotnog kraja koji nije u kontaktu s toplijim tijelom. Brzina uspostave jednolike (nove) temperature u promatranom uzorku ovisi o njegovoj toplinskoj vodljivosti, ali i o veličini i geometriji uzorka. Ipak, nakon nekog vremena (različitog za razne uzorke) ustanovit ćemo da je u uzorku uspostavljena unutarnja toplinska ravnoteža.

Jednako tako možemo zamisliti da ne

varijске plohe uzorka (ili samo na dio varijških ploha) počnu u nekome trenutku djelovati varijške sile koje uzrokuju deformaciju atomskih slojeva pri površini uzorka (lokalna promjena tlaka). Brzina širenja deformacije u dubinu uzorka, odnosno na sve strane, može se načelno povezati s brzinom širenja mehaničkih valova (zvuka) u danome sredstvu, no usporebe unutarne ravnoteže ovise i o geometriji uzorka.

Sasvim općenito, uvodimo pojam relaksacijskog vremena kao mjere za usporebu gotovo ravnotežnog stanja u uzorku nakon varijške perturbacije (toplinske ili tlačne). Vrijeme relaksacije može za neke uzorke biti reda veličine milisekunde, a za druge pak može biti jako dugačko (sati, dani, ...)

Napomena:

U ekstremnim slučajevima relaksacijsko vrijeme može biti dulje od vremena eksperimentalnog promatranja. Ako se unutar

tog vremena, koje predstavlja interval od praktičnog interesa, ne opaže bitna promjena u sustavu, smatramo da je ostvareno statičko stanje. Takve ekstremne situacije ne ćemo dalje razmatrati.

Ovu uvodnu raspravu možemo sažeti izrekom da su gotovo ravnotežni procesi oni koji se odvijaju sporo na skali karakterističnog relaksacijskog vremena za dani sustav (uzorak) i dani proces.

Jedno od bitnih svojstava gotovo ravnotežnih procesa jest da su oni reverzibilni (povratljivi). Svojstvo reverzibilnosti se može opisati na dva načina:

- a) Ako usmjerimo pažnju samo na promatranu sustav, možemo konstatirati da se gotovo ravnotežan proces odvija u uvijek kada okolina djeluje na sustav tako da, uz malenu promjenu tog djelovanja, proces može krenuti u obrotnu smjeru. Očito

je da trnje nije reverzibilan proces jer mala promjena vanjske sile ne će prokrenuti smjer gibanja tijela. Međutim, za mnoge druge procese razmatranje nije tako jednostavno.

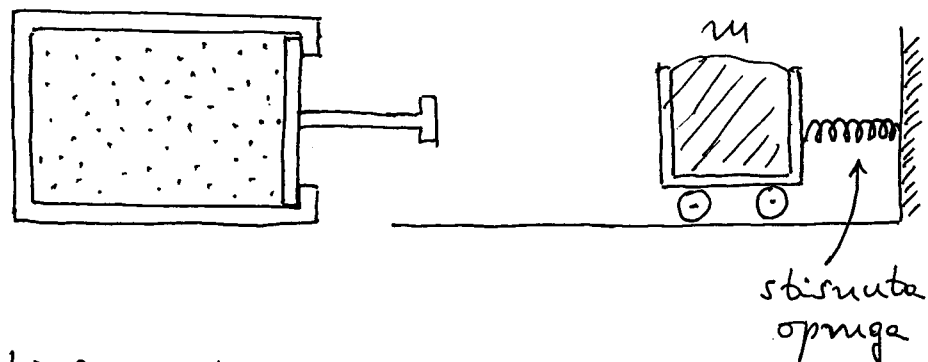
b) Možemo razmatranjem obuhvatiti ne samo sustav, nego i okolinu, te reći da je knjani proces reverzibilan ako se na završetku ciklusa sustav vrati u prvobitno stanje, ali se isto tako i okolina (bliža i daljnja) vrati također u svoje prvobitno stanje.

I u ovoj formulaciji je očito da, ukoliko u sustavu, ili u okolini, dolazi do trnje, knjani proces ne može biti reverzibilan jer se dio energije utroši nepovratno u zagrijavanje površina u trnju.

Radi stvaranja konkretne predodžbe o jednom reverzibilnom knjnom procesu razmotrit ćemo (idealizirani) slučaj

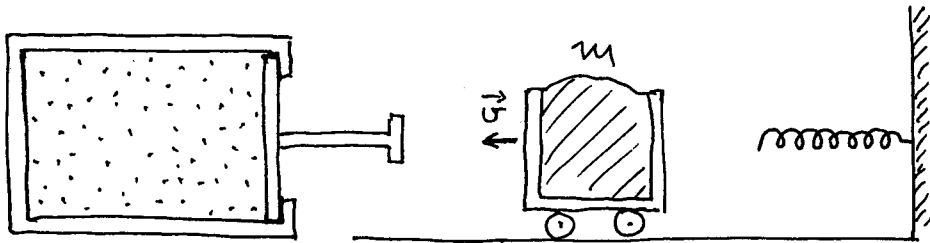
plina kao promatranog sustava u toplinski izoliranoj posudi sa pomičnim stopom, te jednih kolica i elastične opruge kao okoline.

U početnom stanju ($t=0$) kolica miruju, a opruga je stisnuta (u odnosu na svoju prirodnu duljinu) tako da sadrži elastičnu potencijalnu energiju.



Za $t > 0$ pustimo kolica da se mogu gibati. Elastična sila opruge djeluje na kolica i ubrzava ih. Produljivanjem opruge smanjuje se njena elastična potencijalna energija, a kolica dobivaju kinetičku energiju. Zbog pretpostavljenih idealiziranih uvjeta (nema trnje) cjelokupna

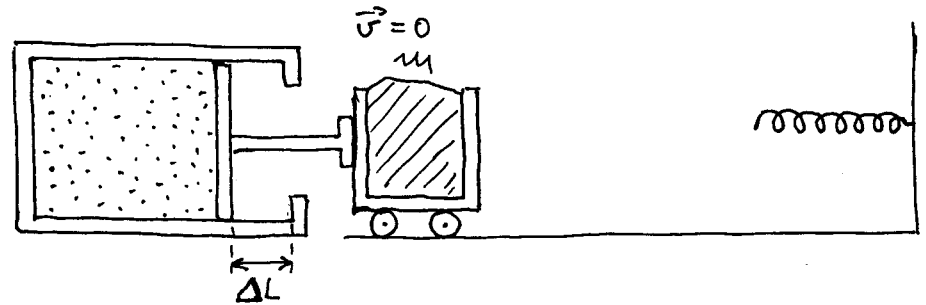
potencijalne energija opruge prelazi u kinetičku energiju kolica.



Zbog velike mase kolica napunjenih nekim teretom, brzina kolica \vec{v} je malena. To je jako bitno za proces koji počinje kada kolica dođu do stapa i počnu ga pomicati. Stap se pomiče dovoljno polaganom da možemo smatrati kako je tlak plina u svakome trenutku jednak u cijelome volumenu. Isto vrijedi i za temperaturu u svakome dijelu volumena. Drugim riječima, u procesu sabijanja plin prolazi kroz niz stanja od kojih za svako možemo ustvrditi da predstavlja stanje gotovo postignute unutarnje ravnoteže. U svakome od tih stanja definirane

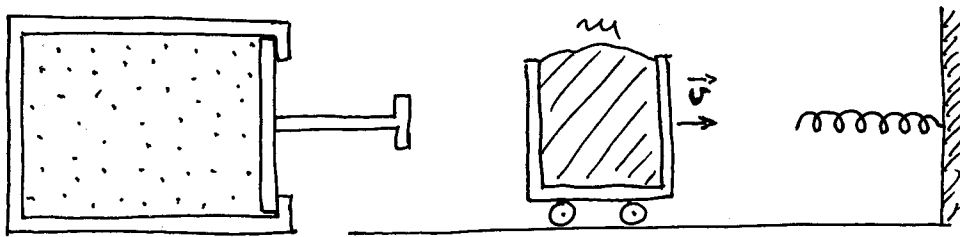
su veličine p, V i T .

Uslijed tlaka p , plin djeluje na površinu stapa S silom $F = pS$, a ta sila zaustavlja kolica (s teretom). Sabijanjem plina raste tlak p , pa time i sila F . Kolica se konačno zaustave kada stap prevela neki put ΔL .

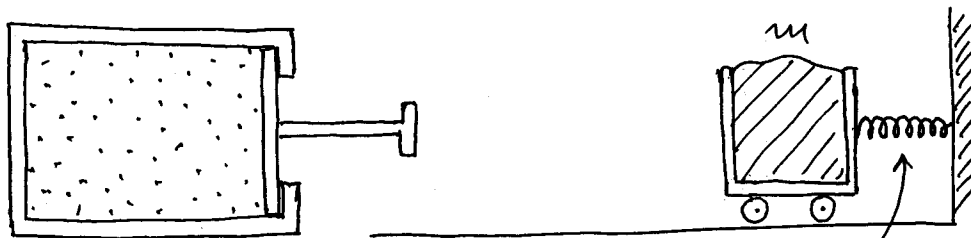


U tome trenutku cjelokupna kinetička energija kolica predana je plinu. U nastavku, sila kojom plin djeluje na stap uzrokuje akceleraciju kolica u suprotnom smjeru. Zbog velike mase kolica (s teretom), akceleracija je jako malena, pa je i brzina kolica u svakome trenutku malena. Možemo ustvrditi da plin opet prolazi polaganom kroz sve ona stanja gotovo postignute unutarnje

ravnoteže s veličinama p, V i T kao i u procesu sabijanja. Stoga i sila $F=pS$ prolazi kroz prijašnje vrijednosti duž puta ΔL , te kolica opet postignu kinetičku energiju koju su imale na putu preme staju.



U završnici prvog ciklusa (kmjenog procesa) kolica sabiju oprugu na početno stanje koje je bilo u $t=0$.



stisnuta opruga

Sustav (plin) i okolina (kolica + opruga) vraćeni su u prvobitno stanje!! To je, dakle, reverzibilan proces.

Važno je uočiti još jednu osobinu reverzibilnih procesa. Nakon obavljenog prvog ciklusa (kmjenog procesa), elastična sila opruge bi ponovo pokrenula kolica i započeo bi drugi ciklus, koji bi se odvijao potpuno isto kao i prvi. U idealiziranom uvjetima, kakve smo pretpostavili, kmjeni procesi bi se odvijali jedan za drugim u nedogled. Drugim riječima, idealni reverzibilni kmjeni procesi nikada ne prestaju, tj. ne dovode do nekog globalnog (sustav + okolina) stanja ravnoteže u kojemu bi se svi procesi završavali i nastalo bi opće mirovanje.

U prethodnom primjenu razmatrali smo samo proces rade bez izmjene topline. No, možemo zamisliti također nekakav kmjeni proces u kojemu se promatrani sustav do- vodi sukcesivno u kontakt s nizom toplinskih spriječnika kojima se temperature razlikuju za dT , pa se prenose male količine

topline δQ na sustav, a zatim se u povratku sustav opet dovodi sukcesivno u kontakt s tim spremnicima topline (ali obrnutim redoslijedom), te svakome preda natsnog količinu topline δQ koju je ranije uzeo. Na kraju kružnog procesa, sustav i svi spremnici (okolina) vraćeni su u prvobitno stanje. Takav gotovo ravnotežan proces je reverzibilan.

Analizirani sustav ne mora biti plin. Svi postupci i zaključci vrijede za bilo koji sustav u bilo kojem agregatnom stanju (plin, tekućina, čvrsto stanje).

Možemo sada općenito analizirati infini-
tesimalnu promjenu stanja promatranog sustava koja nastaje u ujedine gotovo ravnotežnog procesa. Krenimo od općeg pravila za izračunavanje srednje energije

$$\bar{E} = \sum_r P_r E_r$$

te potrebimo totalni diferencijal za

srednju energiju

$$d\bar{E} = \sum_r E_r dP_r + \sum_r P_r dE_r$$

Pozabavimo se najprije prvom sumom. U gotovo ravnotežnom procesu, možemo u svakome trenutku smatrati da vrijedi kanonska raspodjela (sustav je na danoj temperaturi T), pa imamo

$$P_r = \frac{e^{-\frac{E_r}{k_B T}}}{Z} \implies E_r = -k_B T (\ln Z + \ln P_r)$$

Ako izraz za E_r uvrstimo u ispitivanu sumu

$$\sum_r E_r dP_r = -k_B T \ln Z \underbrace{\sum_r dP_r}_0 - k_B T \sum_r dP_r \ln P_r$$

jer smo iskoristili pravilo da je $\sum_r P_r = 1$,
 iz kojega slijedi da je $\sum_r dP_r = 0$.

Preuzmimo još opći izraz za entropiju S (izveden u odjeljku 2.6.)

$$S = -k_B \sum_r P_r \ln P_r$$

Entropija je funkcija stanja sustava, pa je smisleno potražiti njen diferencijal

$$dS = -k_B \sum_r dP_r \ln P_r - k_B \underbrace{\sum_r P_r \frac{1}{P_r} dP_r}_{=0}$$

Prema tome, prvu ispitivenu sumu možemo napisati u obliku

$$\sum_r E_r dP_r = T dS$$

Prednost ovog izraza je u tome što se u njemu pojavljuju samo makroskopske termodinamičke varijable.

Okrenimo se sada drugoj sumi u izrazu za ukupnu promjenu srednje energije. U njoj se pojavljuje dE_r kao promjena energije r -tog stanja, a znamo iz rasprave u prethodnom odjeljku 7.3. da ona nastaje uslijed promjene uvjeta kvantizacije u procesu promjene volumena sustava (plina, čvrstog uzorka, ...). Ako sustav jest u r -tom stanju i ostaje u r -tom stanju za vrijeme (spore) promjene volumena sustava za dV , onda vrijedi

$$dE_r = \frac{dE_r}{dV} dV = -P_r dV$$

gdje dE_r znači promjenu energije sustava koji se nalazi u r -tom stanju, a P_r je tlak sustava kada se on nalazi u r -tom stanju (v. također odjeljak 3.3.).

Općenito, sustav nije trajno u r -tom stanju te postoji samo vjerojatnost P_r da bude u nekom r -tom stanju. Zato je srednji tlak sustava

$$\bar{p} = \sum_r P_r P_r = \sum_r P_r \left(-\frac{dE_r}{dV} \right)$$

Konačno, za drugu sumu u izrazu za promjenu srednje energije sustava dobivamo

$$\sum_r P_r dE_r = \sum_r P_r \frac{dE_r}{dV} dV = -\bar{p} dV$$

I u ovom izrazu smo dobili makroskopske termodinamičke varijable.

Promatreni sustav je otvoren prema okolini jer može izmjenjivati toplinu i rad. Zato je ispravno navoditi srednju energiju \bar{E} i srednji tlak \bar{p} . Međutim, ako sustav sadrži mnogo atoma, kao što uobičajeno razmatramo, onda

su odstupanja od srednje vrijednosti (tj. fluktuacije) zanemarljiva, pa možemo radi jednostavnosti zapisati ispuštiti oznaku za srednju vrijednost (-). Tada pišemo za ukupnu promjenu energije sustava

$$dE = TdS - pdV$$

To je jedna od temeljnih jednačini termodinamike. Ovdje smo je izveli kao važeću za infinitesimalnu promjenu energije tijekom gotovo ravnotežnog procesa. On se odvija kao infinitesimalni pomak od stanja u kojemu sustav ima dobro definirane temperaturu T i tlak p , koji su jednoliki u cijelome volumenu uzorka.

Usporedbom s prvim zakonom termodinamike (odjeljak 7.2.), koji glasi $dE = \delta Q + \delta W$, lako nalazimo da u slučaju kada nema vršenja rada ($\delta W = 0$, jer je volumen konstantan $dV = 0$), promjena energije može biti uzrokovana samo izmjenom topline s okolinom

$$\delta Q = TdS \quad \text{u gotovo ravnotežnom procesu}$$

S druge pak strane, ako je sustav toplinski izoliran od okoline, ali može s okolinom izmjenjivati rad, imamo

$$\delta W = -pdV \quad \text{u gotovo ravnotežnom procesu}$$

Napomena:

Navedene dvije jednačine vrijede samo u gotovo ravnotežnim procesima. U neravnotežnim procesima imamo odstupanje od tih jednakosti, a o njima će biti govora u kasnijem odjeljku.

Možemo još primijetiti da se u gotovo ravnotežnom procesu entropija sustava može promijeniti jedino izmjenom topline s okolinom (toplinskiim sprennikom na temperaturi T)

$$\delta Q = TdS \Rightarrow$$

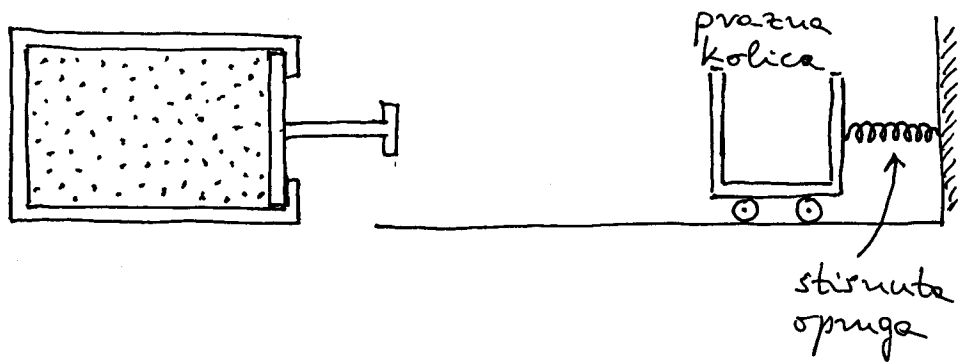
$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Ovaj smo rezultat već imali u odjeljku 2.6.

7.5. Neravnotežni procesi

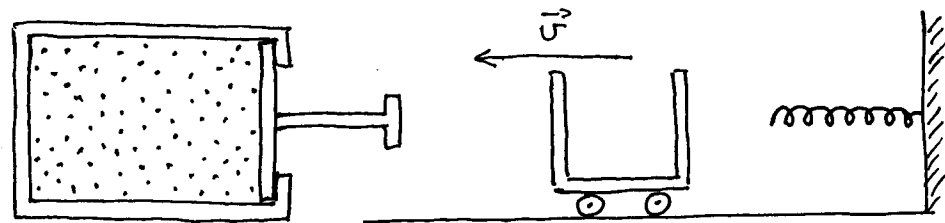
Svaki proces koji se odvija usporedivo, ili čak i brže od karakterističnog relaksacijskog vremena za uspostavu ravnoteže u danome sustavu, predstavlja neravnotežan proces. Naime, tijekom takva procesa sustav nije neprekidno u stanju unutarnje ravnoteže, tj. veličine kao što su tlak i temperatura nisu jednolike u cijelome volumenu uzorka. Stoga nije čak ni moguće pripisati sustavu neku vrijednost tlaka, odnosno temperature.

Da bismo raspravili hitne makroskopske pojave u neravnotežnom procesu, poslužimo se opet s primjerom plina, kolica i opruge.

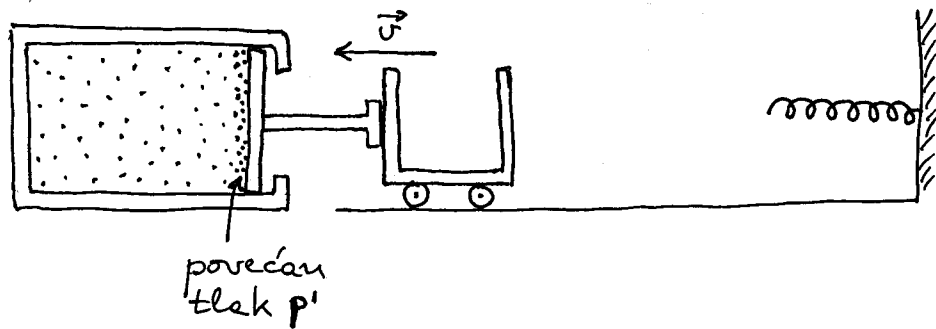


Razumije se, ponovo uzimamo idealizaciju u kojoj nema nikakve trenje. Razliku u odnosu na slučaj obratni u prethodnome odjeljku čine prazna kolica za koja ćemo pretpostaviti da imaju jako malenu masu.

U $t=0$ opruga sadrži elastičnu potencijalnu energiju kao i prije. Kada pustimo kolica, elastična sila opruge dat će im veliku akceleraciju zato što je masa kolica jako malena. Kada se kolica odvoje od opruge, njihova je kinetička energija jednaka onoj koju su imale i kolica s teretom iz primjera u prethodnome odjeljku jer su obje nastale iz iste potencijalne elastične energije sabijene opruge. No, zbog malene mase praznih kolica, njihova je brzina velika.



Kada kolica nađu na step, počinu se vrlo pomicalo. Smatramo da se taj proces odvija brže nego što se čestice plina uspijevaju jednoliko preraspodijeliti u cijelome volumenu. Stoga se u dijelu prostora tik uz step stvara povećan tlak p' .



Slika prikazuje trenutak u kojemu kolica imaju još uvijek veliku brzinu (iako nešto manju od prethodnog slobodnog gibanja). Povećan tlak p' tik uz step znači da plin djeluje na step silom $F' = p'S$, te njome zaustavlja kolica.

Napomena:

Podrazumijeva se da razmatramo idealizaciju u kojoj step nema masu, nego samo služi kao prijenosnik sile.

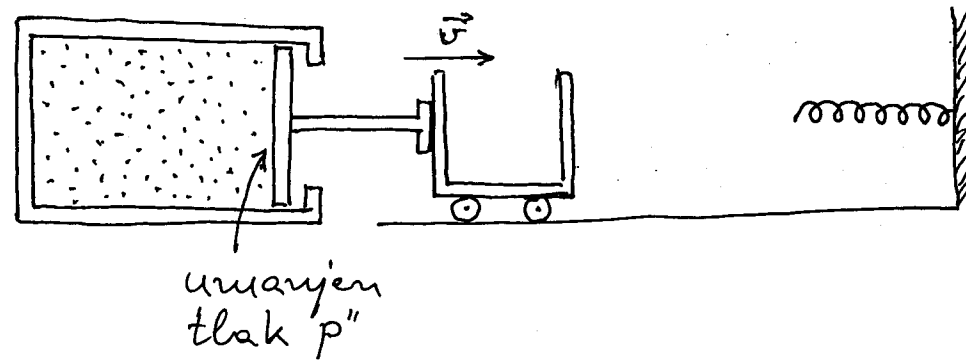
Zbog povećane sile zaustavljanja F' , kolica se potpuno zaustave kada step prevale put $\Delta'L$, koji je manji od prijašnjeg ($\Delta'L < \Delta L$). Dakle, volumen plina se nije smanjio onoliko koliko je to bio slučaj kod zaustavljanja kolica s teretom, ali ipak je plin primio jednaku količinu energije u oba slučaja (kinetičke energije kolica u slobodnom gibanju prije naleta na step).

Uoči zaustavljanja kolica, brzina gibanja stepa se toliko smanji da možemo smatrati kako se tlak plina uspije ujednačiti unutar raspoloživog volumena. U samome trenutku kada se (lagano) kolica zaustave, tlak plina je manji od onoga koji je bio ostvaren u trenutku zaustavljanja kolica s teretom jer je sada na raspolaganju veći volumen, kao što je gore istaknuto.

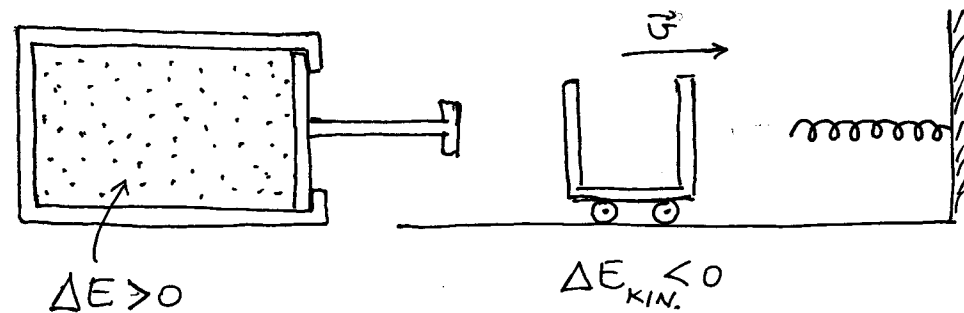
Zaključujemo da od trenutka zaustavljanja laganih kolica djeluje na njih sila koja je manja od one koja je djelovala na teška kolica od trenutka njihovog zaustavljanja. Osim toga, sila kojom plin vraća kolica natrag djeluje na kraćem putu ΔL u slučaju praznih (laganih) kolica nego što je bio put ΔL u slučaju kolica s teretom. Stoga će u povratku praznih kolica plin izvršiti manji rad nego u slučaju kolica s teretom, pa će prazna kolica dobiti manju kinetičku energiju.

Postoji još i dodatna pojava koju valja uzeti u obzir. Ako prazna kolica imaju dovoljno malu masu, mogu u povratku imati još uvijek veliku akceleraciju, te staci brzini koje nadilazi sposobnost čestica u plinu da se jednoliko rasporede u cijelome raspoloživom volumenu u svakom trenutku. Stoga tik uz step koji se vraća natrag nastane razrjeđenje čestica plina,

odnosno nekakav umanjeni tlak p'' , koji stvara umanjenu silu $F'' = p''S$ na step. Zbog toga je rad sile kojom plin ubrzava prazna kolica dodatno umanjen.



U svakom slučaju, kolica u povratku steknu manju kinetičku energiju nego što su je imale prije nalijetanja na step. ($\Delta E_{KIN.} < 0$).



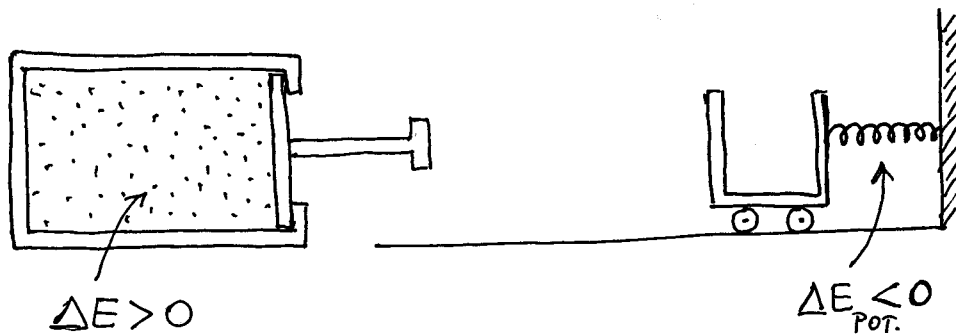
Plin je od kolica primio više energije nego što je predao kolicima u povratku. Stoga je plinu ostala razlika $\Delta E > 0$.

U završnici prvog ciklusa, kolica predaju opet svoju kinetičku energiju.

Opruga se stisne, ali manje nego što je bila stisnuta u početnom stanju u $t=0$.

Njena potencijalna energija je manje

$$\Delta E_{\text{POT.}} < 0.$$



Očito je da je ovaj proces irverzibilan. Okolina se nije vratila u svoje prvobitno stanje, nego je izgubila dio energije $\Delta E_{\text{POT.}} < 0$. Sustav (plin) se vratio u prvobitni volumen, ali energija mu je povećana $\Delta E > 0$.

Možemo zamisliti u nastavku drugi ciklus, zatim treći, itd. U svakome ciklusu prenosio bi se dio energije iz okoline na sustav (plin) i proces bi se u konačnici završio. Irverzibilni procesi vode u novo stanje mirovanja.

Prvi zakon termodinamike $dE = \delta Q + \delta W$ predstavlja očuvanje energije, te stoga vrijedi kako za gotovo ravnotežne (reverzibilne) procese tako i za neravnotežne (irverzibilne) procese. Ako ga usporedimo s izrazom $dE = TdS - pdV$, koji vrijedi samo za gotovo ravnotežne procese, nalazimo (imejući u vidu prethodnu raspravu s praznim kolicima) da je

izvršen rad u neravnotežnom procesu $\delta W > -pdV$ izvršen rad u gotovo ravnotežnom procesu

Pri tome se podrazumijeva da usporedujemo radove izvršene uz jednake promjene volumena dV .

Napomena:

Ako se volumen sustava smanjuje ($dV < 0$), rad koji okolina vrši nad sustavom je pozitivnan ($-pdV > 0$). Tada je $|\delta W| > |-pdV|$, tj. rad u neravnotežnom procesu veći je po iznosu od rada u gotovo ravnotežnom procesu (uz istu promjenu volumena).

Ako se pak proces odvija u suprotnom smjeru, tj. volumen sustava se povećava ($dV > 0$), rad je negativan ($\delta W < 0$: $-pdV < 0$).

Po iznosu je $|\delta W| < |-pdV|$, tj. rad u neravnotežnom procesu je po iznosu manji je od onoga u gotovo ravnotežnom procesu (uz istu promjenu volumena).

Zato algebarski opet vrijedi nejednakost $\delta W > -pdV$, kako je izvorno napisano.

Upotrijebimo prethodnu analizu tako da, pored vršenja rada, otvorimo i mogućnost izmjene topline između sustava i okoline.

Usporedimo neravnotežan (irverzibilni) proces s gotovo ravnotežnim (reverzibilnim) procesom kojima je zajedničko to da

prevode sustav između dva stanja koje su iste u oba slučaja. Uzmimo da se radi

o dva jako bliska stanja (male razlike u varijablane koje opisuju stanja). Možemo pisati

$$dE = \delta Q + \delta W \quad \text{za neravnot. proc.}$$

$$dE = TdS - pdV \quad \text{za gotovo rav. proc.}$$

Napomena:

Prva jednačina predstavlja I. zakon termodinamike i može se primijeniti i na gotovo ravnotežne procese. No, u tome slučaju bi se obje jednačine odnosile na isti proces u kojemu bi vrijedile jednakosti $\delta Q = TdS$ i $\delta W = -pdV$ utvrđene prethodno u odjeljku 7.4.

Ovdje primjenjujemo I. zakon termodinamike na neravnotežni (irverzibilni) proces, tako da δQ i δW mogu imati neke druge vrijednosti od onih u gotovo ravnotežnom (reverzibilnom) procesu.

Budući da smo u razmatranje uzeli slučaj kada oba procesa prevode sustav između istih bliskih stanja, vrijedi da je promjena energije dE ista u oba procesa, a također to vrijedi i za promjenu volumena dV i entropije dS , iako se potonje dvije varijable ne vide eksplicitno u

I. zakon termodinamike. Naime, u oba procesa preveli smo sustav iz nekog stanja obilježnog veličinama (E, V, S) u blisko stanje $(E+dE, V+dV, S+dS)$, gdje različite varijabli dE, dV i dS mogu imati pozitivne ili pak negativne predznake.

U tim uvjetima, već smo ranije u ovoj odjeljku pokazali da vrijedi nejednakost

rad izvršen $\delta W > -pdV$ rad izvršen u
u neravnotež. procesu \leftarrow \rightarrow gotovo ravnotež. procesu

Sada (uz isti dE) možemo utvrditi da mora vrijediti i nejednakost

toplina izmijenjena $\delta Q < TdS$ toplina izmijenjena
u neravnotež. procesu \leftarrow \rightarrow u gotovo ravnotež. procesu

Dakle, ako se radi o procesu u kojemu sustav prima toplinu iz okoline ($\delta Q > 0$), onda je u neravnotežnom procesu sustav primio manju količinu topline nego u odgovarajućem gotovo

ravnotežnom radu, ali je zato na sustav izvršen veći rad δW , pa je stekao istu promjenu energije dE u oba procesa.

Je potonje nejednadžbe možemo napisati

$$\boxed{dS > \frac{\delta Q}{T}} \text{ u neravnotežnom procesu}$$

Potrebno je potanko objasniti smisao ove nejednadžbe. δQ je stvarni iznos topline koji je izmijenjen u neravnotežnom procesu (koji uključuje i vršenje rada). Taj proces je preveo sustav iz jednog stanja u drugo blisko stanje, a razlika entropije tih dvaju bliskih stanja je dS . Promjenu temperature sustava ne razmatramo jer je matematički beznačajna (zanimenije se beskonačno male veličine drugog reda).

Dakle, gornja nejednadžba kaže da u neravnotežnom procesu promjena entropije dS nastane ne samo zbog izmijenjene topline δQ , nego dodavno jednim doprinosom

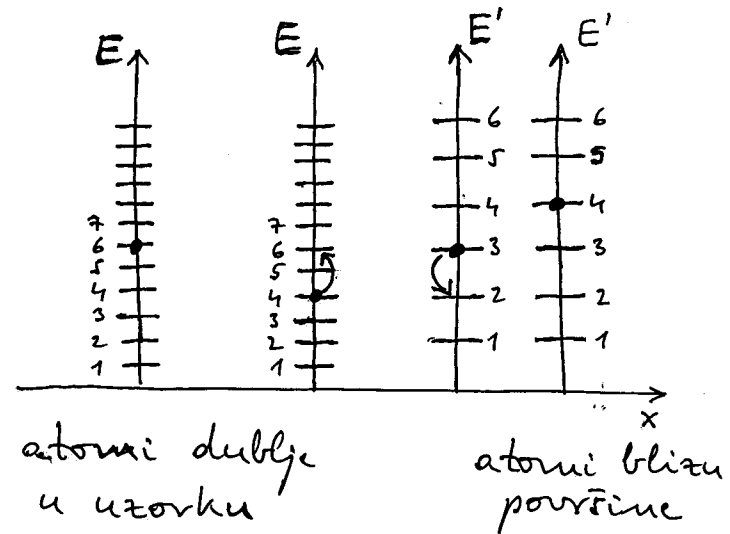
od izvršenog rada δW , koji jednim dijelom ima isti učinak na sustav kao da mu je dovedena jedan dodatni iznos topline, pa je promjena entropije dS veća za odgovarajući iznos.

Mikroskopska slika

Možemo se zapitati kako to rad izvršen u neravnotežnom procesu može imati jednim dijelom isti učinak kao da je sustavu dovedena dodatna toplina.

Najzgodnije je to objasniti na pojednostavljenom primjeru sustava (tijela) u čvrstom stanju. Ako vanjska sila počne neglo djelovati na jednu vanjsku plohu tijela, nastaje deformacije u obliku stiskanja međunatomske slojeva pri površini. Prije nego se stiskanje slojeva proširi dalje u dubinu tijela, imamo neravnotežno stanje sustava. Slojevi tik uz površinu imaju (trenutno) drugačije uvjete kvantizacije od onih u dubini.

Nacrtajmo (veoma pojednostavljeno) nastalu situaciju.



U trenutku prikazanom na slici, atomi izmjenjuju energiju u kvantnim prijelazima. Zbog razlike u kvantizacijama, atom bliže površini spusti se na susjedni niži nivo, dok atom dublje u uzorku prijede za dva nivoa više uz isti iznos energijskog skoka. Kao posljedicu možemo utvrditi da atomi dolaze na u prosjeku više po redu kvantno stanje, a to je učinak koji je ekvivalentan procesu primanje topline.

7.6. Neki primjeni ireverzibilnih procesa

Razmotrimo neke procese koje susrećemo u svakodnevnom životu.

a) Elastičan i neelastičan sraz

Obično se u mehanici proučava sraz dviju kugli jer su tada jednodžbe gibanja najjednostavnije. Međutim, u realnom životu mogu se sudariti bilo koja dva tijela.

U trenutku sraza nastane povećanje (deformacija) na dijelu dodirne površine obaju tijela. Atomi tik uz površinu naglo se stisnu (približe jedan drugome), dok oni malo dublje pod površinom ostanu u prijašnjem stanju. Tako na trenutak nastane neravnotežno stanje.

Atomi tik uz površinu imaju povišenu energiju, koju mogu izgubiti na dva načina. Jedan od njih je taj da se opet razmaknu vršeći pritom rad u odbijanju drugog tijela. Drugi je način da predoju nešto

od svoje energije atomima dublje ispod površine. Koji će od ove dva procesa dominirati ovisi o vrsti materijala.

Ako je prvi proces mnogo brži od drugoga, onda kažemo da je materijal jako elastičan. Npr. ako udarimo čekićem u čeličnu gredu, čekić će se naglo odbiti. Gotovo cjelokupna njegova kinetička energija bit će vraćena. Veoma malo energije se prenese u trenutku neravnoteže od atoma tik uz površinu na one u unutrašnjosti tijela. Drugim riječima, veoma malo energije se pretvori u toplinu. To je elastičan sraz. On predstavlja reverzibilan proces.

Napomena:

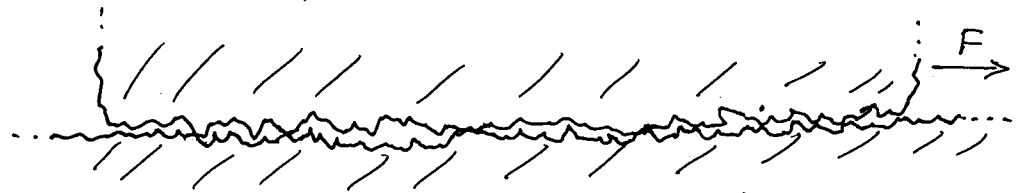
Neravnotežno stanje je postojalo, ali u tako kratkom vremenu da nije došlo do značajnijeg neravnotežnog procesa, tj. izmjene energije između atoma. Stoga možemo zanemariti ireverzibilnost i smatrati da je elastičan sraz praktički reverzibilan proces.

Ako je pak vrsta materijala takva da se deformacija, koja je nastala u srazu, ispravlja polaganije, onda će doći do slabijeg odbijanja dvoju tijela. Povišena energija atoma tik uz površinu prenese se u većoj mjeri na atome u unutrašnjosti na način da oni prijedu u prosjeku u viša po redu kvantna stanja, što je ekvivalentno stjecanju topline. To je djelomično nelastičan sraz sa znatnim udjelom ireverzibilnosti.

U prethodnim smo primjerima smatrali da se nastala deformacija na površini u nekom vremenu kasnije ispravi. Međutim, postoje slučajevi kada deformacija ostane trajna (npr. kod automobilske sraz). Tada je dio prvotne kinetičke energije utrošen u rad potreban za trajnu deformaciju, tj. za pomicanje atoma na nove položaje. To je složen proces koji ne ćemo ovdje dalje razmatrati.

b) Trenje

Površina tijela i podloga po kojoj tijelo klizi, obično imaju neravnine (izbočine i udubine) na mikroskopskoj skali.



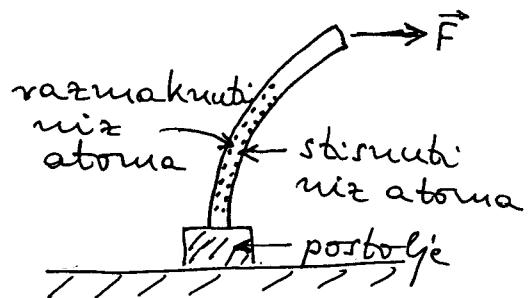
(jako uvećan prikaz)

Kod klizanja, umnoštvo izbočina s obje plohe dolazi u dodir i pribor se kratko-trajno deformiraju da bi mogle prijedi jedne preko druge. To je ekvivalentno umnoštvo srazova koji mogu biti više ili manje elastični, odnosno nelastični. U ovisnosti o vrsti materijala, dolazi do pretvaranja dijela kinetičke energije u toplinu, te se gibanje tijela usporeva, osim ako se radom vanjske sile ne nadoknađuje energija pretvorena u toplinu. U makroskopskom opisu trenja, navedeno umnoštvo srazova s učinkom zaustavljanja

gibanja (klizanja) tijela, zamjenjujemo nekom "jedinственom" zamišljenom silom koja djeluje na promatrano tijelo u smjeru koji je suprotan njegovu gibanju, a nazivamo je silom trenja \vec{F}_{tr} .

c) Savijanje šipke

Jedan od oblika deformacije tijela nalazimo i kod savijanja (inače ravne) šipke.



Ako zamislimo slojeve atoma duž šipke, onda se može reći da su atomi u sloju s jedne strane stisnuti, a u sloju s druge strane su razmaknuti. U sloju koji se proteže sredinom šipke atomi nisu promijenili međusobne razmake.

Ako šipku naglo savinemo, stvorili

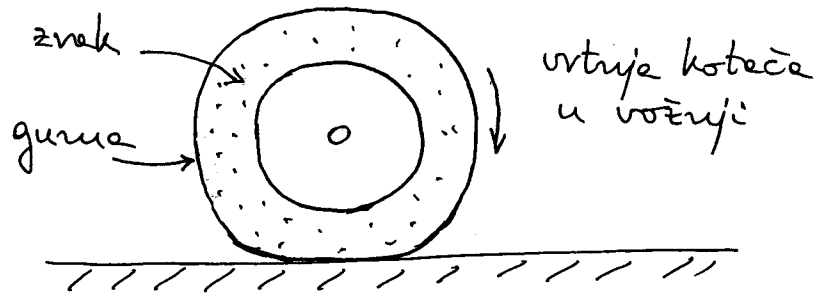
smo neravnotežno stanje, te počinje proces izmjene energije između atoma na ravni opisan način, tj. dolazi do pretvaranja dijela energije u toplinu.

Ako šipku savijamo uzastopce lijevo-desno izmjenjuju se ravnotežna i neravnotežna stanja. Svaki se put dio rada vanjske sile u savijanju šipke pretvori u toplinu. Šipka se na taj način zagrijava, tj. raste joj temperatura. U realnim situacijama postoji i okolina šipke (zrak) u koju može toplina odlaziti, pa bi se uspostavila neka ravnoteža grijanja i hlađenja na određenoj (povišenoj) temperaturi šipke.

Možemo također razmotriti i proces u kojemu jednom savinemo šipku i zatim je otpustimo. Kada bi šipka bila savršeno elastična, njeno bi se titranje lijevo-desno odvijalo u nedogled. Međutim, svaka realna šipka je barem malo neelastična, pa se u nizu neravnotežnih procesa energija pretvori u toplinu, a titranje šipke zaustavi.

d) Deformacija automobilske gume

Vožnja automobilom je svakodnevna pojava koju vrijedi posebno razmotriti.



Na mjestu dodira s tlom automobilska je guma spljoštena. U vožnji auto kotač se okreće pa se svaki segment gume nakratko spljošti i zatim opet vrati u kružni oblik koji predstavlja nenaopterećeno stanje gume kao tijela. Tako imamo periodično stezanje i rastezanje slojeva gume slično kao kod savijanja štapa. Dio rada što ga izvrši vanjska sila (potiče od pogonske sile motora) u mijenjanju oblika gume pretvara se u toplinu kao kod svakog nenasušenog procesa. To je posebno izraženo u brzjoj vožnji s nedovoljno napumpanim gumama (velika spljoštenost) što može dovesti do pucanja gume.

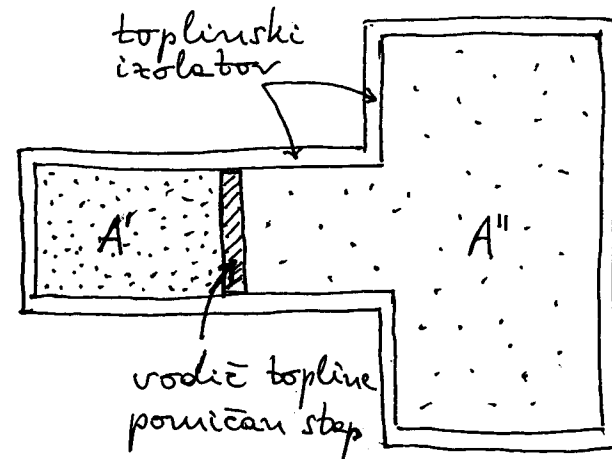
7.7. Termodinamička ravnoteža

Razmotrimo dva sustava A' i A'' koje u $t=0$ dovedemo u kontakt tako da mogu uzajamno izmjenjivati toplino i rad. Tada kažemo da između njih postoji općenito termodinamičko međudjelovanje.

Napomena:

Očito je da se ovdje radi o dopuni razmatranja iz 2. poglavlja, gdje se radilo samo o toplinskom međudjelovanju.

Radi zornosti prikaza, poslužimo se primjerom dvaju sustava idealnih plinova.



Početni tlakovi dvaju plinova mogu biti različiti, a isto tako i njihove

početne temperature. Budući da je step ponuđan i vodi toplinu, lako je razumjeti da će (neravnotežan) proces izmjene vade i topline između dvaju sustava završiti stanjem u kojemu će biti izjednačeni tlakovi i temperature

$$\boxed{\begin{matrix} p' = p'' \\ T' = T'' \end{matrix}}$$

To je uvjet termodinamičke ravnoteže.

Jako je ovako postignut rezultat sarvin očit, korisno je izvesti ga razmatranjem dostupnih mikroskopskih stanja po analogiji s postupkom koji smo proveli u 2. poglavlju za toplinsku ravnotežu. Ukupan sustav A (sastoji se od A' i A'') je izoliran, pa je njegova ukupna energija konstantna

$$E' + E'' = E = \text{konst.}$$

Također je i njegov volumen konstantan

$$V' + V'' = V = \text{konst.}$$

Sada se mogu mijenjati energija i volumen svakog od podrustava, pa je i broj dostupnih stanja funkcija dviju varijabli $\Omega'(E', V')$ i $\Omega''(E'', V'')$. Vjerojatnost da sustav A' ima neku energiju E' i zauzima volumen V' iznosi

$$P'(E', V') = \frac{\Omega'(E', V') \Omega''(E'', V'')}{\Omega(E, V)}$$

gdje se $\Omega(E, V)$ odnosi na ukupan sustav A. Promatramo vjerojatnost da se tijekom neravnotežnog (ireverzibilnog) procesa izmjene vade i topline između dvaju sustava A' i A'' mijenjati i dosegnuti maksimum kada se ispuni uvjet

$$dP' = \left(\frac{\partial P'}{\partial E'} \right)_{V'} dE' + \left(\frac{\partial P'}{\partial V'} \right)_{E'} dV' = 0$$

Budući da je $\Omega(E, V)$ neovisno o E' i V' imamo

$$\left[\frac{\partial \Omega'}{\partial E'} \Omega'' + \underbrace{\Omega' \frac{\partial \Omega''}{\partial E''}}_{= -1} \frac{\partial E''}{\partial E'} \right] dE' + \left[\frac{\partial \Omega'}{\partial V'} \Omega'' + \underbrace{\Omega' \frac{\partial \Omega''}{\partial V''}}_{= -1} \frac{\partial V''}{\partial V'} \right] dV' = 0 \quad | : \Omega' \Omega''$$

(jer je $E = \text{konst.}$) (jer je $V = \text{konst.}$)

$$\left(\frac{1}{\Omega'} \frac{\partial \Omega'}{\partial E'} - \frac{1}{\Omega''} \frac{\partial \Omega''}{\partial E''}\right) dE' + \left(\frac{1}{\Omega'} \frac{\partial \Omega'}{\partial V'} - \frac{1}{\Omega''} \frac{\partial \Omega''}{\partial V''}\right) dV' = 0$$

Budući da ovaj uvjet mora biti ispunjen neovisno za promjenu energije dE' i za promjenu volumena dV' , svaki od izraza u zagradama mora iščezavati.

$$\frac{1}{\Omega'} \frac{\partial \Omega'}{\partial E'} = \frac{1}{\Omega''} \frac{\partial \Omega''}{\partial E''} \Rightarrow T' = T'' \quad \checkmark$$

Prvi uvjet nam daje očekivanu jednakost temperatura sustava A' i A'' u ravnoteži.

Moramo pokazati što nam daje drugi uvjet koji uključuje promjene volumena dva sustava A' i A'' . Budući da se radi o infinitesimalnim promjenama oko ravnotežnog stanja, možemo primijeniti dobro nam poznati izraz za gotovo ravnotežan proces u nekom sustavu

$$dE = TdS - pdV$$

Napomena:

Isti se izraz može odnositi na sustav A' kao i na A'' . Zato ćemo najprije provesti

opće razmatranje za bilo koji sustav izostavljajući (privremeno) oznake ($'$) i ($''$), te kasnije primijeniti opći rezultat na A' i A'' .

Po definiciji je entropija dana izrazom

$$S = k_B \ln \Omega(E, V)$$

Entropija je funkcija stanja sustava, pa možemo izraziti njen totalni diferencijal

$$dS = k_B d(\ln \Omega(E, V)) = k_B \underbrace{\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}\right)_V}_{= \frac{1}{\Omega} \frac{\partial \Omega}{\partial E} = \frac{1}{k_B T}} dE + k_B \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V}\right)_E dV$$

Uvrštavanjem u prethodnu jednadžbu za gotovo ravnotežan proces dobivamo

$$dE = TdS - pdV = T \left[\frac{1}{T} dE + k_B \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V}\right)_E dV \right] - pdV$$

Ova je jednadžba zadovoljena ako je

$$p = k_B T \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V}\right)_E$$

Dakle, derivacija po volumenu povezana je s tlakom sustava (u ravnoteži).

Primjenjujući dobiveni rezultat na uvjet ravnoteže sustava A' i A'' dobivamo

$$\frac{1}{\Omega'} \frac{\partial \Omega'}{\partial V'} = \frac{1}{\Omega''} \frac{\partial \Omega''}{\partial V''} \Rightarrow \frac{p'}{k_B T'} = \frac{p''}{k_B T''} \Rightarrow p' = p'' \quad \checkmark$$

gdje smo iskoristili i prvi uvjet ravnoteže $T' = T''$. Dobili smo očekivani rezultat $p' = p''$.

Općenito, svaki sustav možemo zamisljeno podijeliti u dijelove koji mogu međusobno termodinamički djelovati (bez obzira na to postoje li između njih neke "pregrade", ili ne postoje!). U stanju unutarnje termodinamičke ravnoteže temperatura i tlak su jednoliki u svim dijelovima sustava.

Napomena:

Ne smijemo ovaj postupak primijeniti na toliko situšan dio sustava da u njemu ima vrlo malo, ili čak samo jednu česticu.

Pojam temperature i tlaka nije primjenljiv na jednu česticu.

Pokazali smo da je stanje termodinamičke ravnoteže dvaju proizvoljnih sustava A' i A'' upravo ono koje je najvjerojatnije. To znači da se ono ostvaruje na najveći broj dostupnih stanja (za danu ukupnu energiju u zadanom ukupnom volumenu). Drugim riječima, u stanju termodinamičke ravnoteže entropije ukupnog (zatvorenog) sustava je maksimalna.

Ako u trenutku uspostave termodinamičkog kontakta između sustava A' i A'' njihove temperature i tlakovi nisu bili izjednačeni, tj. imali smo neravnotežno stanje u ukupnome sustavu A , odvijat će se niz neravnotežnih procesa koji će završiti uspostavom termodinamičke ravnoteže kao najvjerojatnijeg stanja. U cijelome procesu uspostave ravnoteže promijenit će se entropije pojedinih podsustava $\Delta S'$ i $\Delta S''$, no ukupna entropija će porasti $\Delta S = \Delta S' + \Delta S'' > 0$.

7.8. Drugi zakon termodinamike

Prvi zakon termodinamike je samo utvrdio da se promjena energije sustava može postići izmjenom rada i topline s okolinom. Međutim, on ne kaže u kojem će smyeru proces teći.

Ako npr. dovedemo u toplinski kontakt dva sustava različitih temperatura, prvi zakon termodinamike utvrđuje samo da je količina topline koju izgubi jedan sustav jednaka onoj koju dobije drugi sustav. Prvi zakon termodinamike nije dovoljan za opis realnih procesa. Naime, prelazak topline s hladnijeg na topliji sustav ne bi bio u suprotnosti s prvim zakonom termodinamike, no takav se proces ipak ne događa. Stoga moramo uvesti još jedan zakon koji ukazuje na smjer procesa koji se u stvarnosti zbiva.

Isto vrijedi i za slučaj kada omogućimo izmjenu rada između dva sustava. Prvi zakon termodinamike kaže samo da će jedan sustav izgubiti dio energije vršići rad nad drugim sustavom a drugi će pak sustav primiti toliko energije. No to nije dovoljno za utvrđivanje realnog procesa.

Npr. proces u kojem bi plin u kojem je tlak manji vršio rad nad plinom u kojem je tlak veći, ne bi bio u suprotnosti s prvim zakonom termodinamike. Međutim, takav se proces ne događa.

U 2. poglavlju smo razjasnili da izmjena topline uvijek ide u smjeru izjednačavanja temperatura, tj. toplinske ravnoteže. U tom procesu, entropija ukupnog sustava poraste $\Delta S > 0$. Govoreći jezikom statističke fizike, kažemo da ukupni sustav ide u stanje maksimalne vjerojatnosti.

U prethodnim odjeljcima ovog poglavlja utvrdili smo da se kod izmjene rada entropija nikada ne smanjuje. Kod gotovo ravnotežnog procesa vršenja rada entropija sustava se ne mijenja $\Delta S = 0$. Međutim, takvi procesi su idealizacija koja se nikada u potpunosti ne može ostvariti. Svi realni procesi su barem malo neravnotežni pa kod njih dolazi do povećanja entropije $\Delta S > 0$.

Gotovo ravnotežni proces ne vodi ni do kakve ravnoteže. U primjeru iz odjeljka 7.4. kolica bi mogla u nedogled ponavljati reverzibilan proces, tj. proces se ne bi nikada zaustavio.

Nasuprot tome, neravnotežni proces opisan u odjeljku 7.5. vodi nepovratno zaustavljanju procesa.

U odjeljku 7.7. smo ustanovili da općenito dva sustava izmjenjuju rad i toplinu tako da teže termodinamičkoj ravnoteži. Govoreći jezikom statističke fizike, to je stanje maksimalne vjerojatnosti a to znači i maksimalne entropije.

Zaključujemo da se realni termodinamički procesi odvijaju uvijek tako da entropija ukupnog sustava poraste

$$\Delta S > 0$$

To je drugi zakon termodinamike.

Termodinamički proces može imati mnogo koraka, no u svakome koraku entropija malo poraste, tj. ukupni sustav je malo bliže stanju ravnoteže. Ako pustimo proces da slobodno teče, sustav dođe u stanje s maksimalnom entropijom (najvjerojatnije stanje). Tada je postignuta termodinamička ravnoteža i proces se zaustavi.

7.9. Fenomenološke formulacije drugog zakona termodinamike

U prethodnom smo odjeljku postavili drugi zakon termodinamike na temelju statističke fizike koja razmatra stanje atoma.

Povjerno je tomu prethodio razvoj termodinamike kao teorije koja razmatra samo makroskopska stanja. Tada su nastale fenomenološke formulacije drugog zakona termodinamike.

a) Kelvinova formulacija

Najinteresantnije pitanje termodinamike bilo je razjariti mogućnost dobivanja mehaničkog rada iz nekog sustava.

Uzmimo neki sustav (čvrsto tijelo, tekućina ili plin) koji je u početnom trenutku stisnut u neki volumen te ima neku temperaturu i tlak. Takav sustav može rastezanjem izvršiti rad nad okolinom. Time gubi svoju energiju.

Kelvinova formulacija glasi:

"Nemoguće je pomoću nežive materije, hladnjem ispod temperature najhladnijeg od okolnih predmeta, dobiti mehaničke efekte od bilo kojeg dijela materije."

Ove starijske formulacije je ekvivalentna tvrdnji da proces rada može ići dok se ne postigne termodinamička ravnoteža. U tom smislu ova odgovara suvremenoj formulaciji $\Delta S > 0$ iz prethodnog odjeljka.

b) Planckova formulacija

Postavljalo se pitanje je li moguće primljena toplinu u cijelosti pretvoriti u rad. Naime, prema prvome zakonu termodinamike $\Delta E = Q + W$ mogli bismo imati da sustav primi toplinu Q te izvrši rad nad okolinom $W = -Q$ tako da mu se energija ne promijeni $\Delta E = 0$.

Pitanje je, dakle, bilo može li neki sustav trajno primati toplinu iz nekog spremnika i trajno izvršiti rad nad okolinom. Kada bi to bilo moguće napravili bismo strojeve koji bi upr. trajno uzimali toplinu iz mora i obavljali pogon brodova. Isto tako bismo imali automobilske motore koji bi uzimali toplinu iz zraka i obavljali pogon, itd.

Sustav vrši rad nad okolinom kada se rastegne, tj. povećava svoj volumen. Jasnije je da ne može trajno izvršiti rad tako da se trajno rastegne.

Moguće je jedino da sustav prolazi ciklički proces tj. da se vrata u početno stanje. Pitanje je bilo može li sustav pri rastezanju izvršiti rad nad okolinom veći rad nego što ga u povratku izvrši okolina nad sustavom. Time bi sustav izvršio netto koristan rad prema okolini a izgubljenu energiju bi nadoknadio primljenom toplinom iz nekog spremnika.

Planckova formulacija glasi:

"Nemoguće je konstruirati stroj koji, radeci u kružnom procesu, ne bi proizvedeo ništa drugo do dizanja utega i hlađenja spremnika."

Ovu formulaciju treba shvatiti općenito kao nemogućnost dobivanja korisnog rada na način uzimanja topline iz jednog spremnika.

U staro doba nisu mogli objasniti zašto je to nemoguće, ali su znali da nikome nije pošlo za rukom načiniti takav stroj.

Ostwald je čak uveo naziv "perpetuum mobile druge vrste" za takav zamisljeni stroj te ponovio Planckovu formulaciju riječima:

"Perpetuum mobile druge vrste je nemoguće."

Napomena:

Već otprilike postojao je termin "perpetuum mobile prve vrste" a odnosio se na zamišljeni stroj koji bi davao rad bez utroška energije, tj. protivno prvoj zakonu termodinamike. Stoga se za prvi zakon termodinamike moglo reći da je perpetuum mobile prve vrste nemoguć.

Možemo povezati Planckovu formulaciju sa suvremenim shvaćanjima. Ako toplinski spremnik na temperaturi T preda nekom sustavu toplinu Q , onda se entropija spremnika smanjila za $\Delta S = -\frac{Q}{T} < 0$.

Ako sustav pretvori tu toplinu u rad izvršen nad okolinom onda je to isto kao da je primio toplinu Q ali ju je i nekako predao (izgubio) tako da mu se entropija nije promijenila. Prema tome, Planckova formulacija također kaže da je nemoguć proces u kojemu bi se entropija ukupnog sustava smanjila. To odgovara suvremenoj formulaciji iz prethodnog odjeljka koja kaže, štoviše, da su mogući samo oni procesi u kojima entropija ukupnog sustava poraste ($\Delta S > 0$).

Korisno je još razmotriti ovo pitanje na razini atoma. U staro doba su znali da su rad i toplina oblici energije koje se može pohraniti u sustavu no nisu razumjeli da je način pohranjivanja bitno različit u ta dva slučaja. Stoga su uzalud smišljali kako bi pohranjenu toplinu pretvorili u koristan rad. Kada su iskustveno ustanovili da to nije moguće, formulirali su drugi zakon termodinamike u obliku niječnog izričaja.

Danas je ovo pitanje potpuno razjašnjeno. Kada sustav prima toplinu njegov atomi prelaze u viša po redu kvantna stanja. Kod vršenja rada nad okolinom povećavaju se razmaci između atoma. Pri tome se energija atoma smanjuje ali ne tako da oni prelaze natrag u niža po redu kvantna stanja, nego se energije samih kvantnih stanja smanjuju.

Ilustrirajmo ovo i na analognom primjeru s čovjekom na ljestvama. Potencijalna energija čovjeka se može povećati njegovim premiještavanjem na višu po redu stepenicu. Zbog toga ljestve s čovjekom mogu izvršiti rad nad okolinom tako da im se ugib smanji za određeni kut. Izvršeni rad jednak je

smarjenu potencijalnu energiju čovjeka. No do njega nije došlo zbog spuštanja na nižu po redu stepenicu nego zbog smarjenu visine svih stepenica pa tako i one na kojoj se nalazi čovjek.

Moćni strojevi

Planckova formulacija je išla za tim da utvrdi ono što nije moguće. Sve ovo za što se iskustveno ustanovilo da jest moguće nije bilo lako obuhvatiti jednom formulacijom. Navedimo samo dva primjera.

U prvom primjeru neka stroj radi u kružnom procesu uz izmjenu topline s jednim spremnikom i vršenjem rada. Prilikom ekspanzije sustav koji igra ulogu stroja može primiti kontinuirano toplinu tako da se ukupna energija njegovih atoma ne mijenja. No pri povratku u početno stanje okolina će sustavu vratiti istu količinu rada a sustav će spremniku vratiti istu količinu topline. Takav je stroj moguć ali je beskoristan jer se njime u konačnici ne dobiva rad.

Sposobni primjer bi po analogiji odgovarao procesu u kojemu bi ljestve s čovjekom naprijed vršile rad nad okolinom spuštanjem nagiba ali uz istodobno premještanje čovjeka na više po redu stepenice tako da mu se energija ne mijenja

U povratnom koraku, okolina izvrši isto toliki rad podižući nagib ljestve s time da se čovjek premjesti na više stepenice tako da zadrži istu potencijalnu energiju.

Navedimo u drugom primjeru jedan moguć ali i koristan stroj. Tražimo da stroj radi u kružnom procesu, tj. da se nakon svakog ciklusa vrati u početno stanje. Također tražimo da u svakom ciklusu izvrši koristan rad nad okolinom, a to je moguće ako sustav koji obavlja ulogu stroja izvrši prilikom ekspanzije veći rad nad okolinom nego što okolina izvrši nad sustavom pri povratku u početno stanje.

Ovakav je stroj moguć ostvariti kada sustav može izmjenjivati toplinu s dva spremnika topline na različitim temperaturama T' i T'' . Zato se proces zove ditermni. Neka u okviru jednog ciklusa sustav primi toplinu $Q' > 0$ od spremnika na temperaturi T' te preda toplinu $Q'' < 0$ drugome spremniku na temperaturi T'' . Također, neka je sustav izvršio rad nad okolinom koristan rad $W < 0$. (W je algebarski zbroj radove pri ekspanziji sustava i pri povratku u početno stanje. Ti nas radovi sada ne interesiraju zasebno nego samo kao zbroj.)

Budući da se nakon završenog ciklusa sustav vrata u početno stanje, nema promjene njegove energije pa prvi zakon termodinamike glasi

$$\Delta E = Q' + Q'' + W = 0$$

Uzimajući u obzir algebarske predznake, gornje jednačbe daje

$$Q' - |Q''| - |W| = 0$$

Vidimo da je koristan rad moguće dobiti ako je sustav primio više topline nego što je predao

$$|W| = Q' - |Q''|$$

Postavlja se pitanje kosi li se to s drugim zakonom termodinamike. Kelvinova i Planckova formulacija odnose se samo na monotone procese, tj. one u kojima se izmjena topline može obavljati s jednim jedinim spremnikom. Ovdje se radi o determinu procesu pa ne može biti govora o suprotnosti s drugim zakonom termodinamike, barem ne onako kako su ga formulirali Kelvin i Planck.

Pogledajmo još je li ovaj determinni proces u skladu sa suvremenom formulacijom iz prethodnog odjeljka 7.7. po kojoj entropija ukupnog sustava mora porasti: $\Delta S > 0$.

Prvi spremnik izgubi toplinu $-Q' < 0$ pa mu se entropija smanji za $\Delta S' = \frac{-Q'}{T'} < 0$.

Drugi spremnik dobije toplinu $|Q''| > 0$ pa mu entropije poraste za $\Delta S'' = \frac{|Q''|}{T''} > 0$.

Sam sustav se vrati u prvobitno stanje što znači da se vrati u isti volumen te ima istu početnu energiju, ona se stoga može rasporediti na isti broj načina $\Omega(E, V)$ kao i na početku pa je entropija nezmiyjenjena

Prema tome, promjena entropije ukupnog sustava mora biti

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

Ova se nejednačba može svesti na oblik

$$\frac{Q'}{|Q''|} < \frac{T'}{T''}$$

Budući da je za dobivanje korisnog rada $|W|$ potrebno prema prvom zakonu termodinamike $Q' > |Q''|$, očito je da prema gornjoj relaciji mora biti $T' > T''$.

Napomena:

Gotovo ravnotežni procesi su idealizacija stvarnih procesa. Za njih vrijedi $\Delta S = 0$ pa bi se prethodna relacija svela na

$$\frac{Q'}{|Q''|} = \frac{T'}{T''}$$

Za $Q' > |Q''|$ imali bismo opet $T' > T''$.

Zaključujemo da u datom procesu možemo dobiti koristan rad ako iz toplijeg spremnika uzujemo više topline, a u hladnijem spremniku vratimo manje iznos topline.

Napomena:

Nije moguće izbjeći predaču topline $|Q''|$ hladnijem spremniku. Naime, drugi zakon termodinamike zahtijeva

$$-\frac{Q'}{T'} + \frac{|Q''|}{T''} > 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{|Q''|}{T''} > \frac{Q'}{T'}$$

Iskazano nije čina, povećanje entropije hladnijeg spremnika mora biti veće od smanjenja entropije toplijeg spremnika.

Ako želimo smanjiti iznos $|Q''|$, morali bismo imati na raspolaganju spremnik jako niske temperature T'' tako da omjer $\frac{|Q''|}{T''}$ još uvijek zadovoljava gornji uvjet.

Očito je da granični slučaj $|Q''| \rightarrow 0$, te $T'' \rightarrow 0$, nije ostvaren jer ne postoji takav spremnik topline u realnosti.

Za većinu praktičnih slučajeva hladniji spremnik predstavlja okolna atmosfera sa svojom temperaturom T'' koja je oko 300K. Koristan rad se može dobiti ako imamo na raspolaganju topliji spremnik na temperaturi $T' > T''$.

Sasvim općenito definiše se koefficient iskorištenja toplinskog stroja kao omjer korisnog rada i topline primljene iz toplijeg spremnika

$$\eta = \frac{|W|}{Q'} = \frac{Q' - |Q''|}{Q'} = 1 - \frac{|Q''|}{Q'}$$

Zbog nemogućnosti predače dijela topline hladnijem spremniku $|Q''| \neq 0$, koristan rad $|W|$ je manji od primljene topline Q' pa je i koefficient iskorištenja manji od jedinice.

Prema drugom zakonu termodinamike za sve realne procese imamo

$$-\frac{Q'}{T'} + \frac{|Q''|}{T''} > 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{|Q''|}{Q'} > \frac{T''}{T'}$$

Slijedi da je koeficijent iskorišćenja u realnim toplinskim strojevima

$$\eta < 1 - \frac{T''}{T'}$$

Samo u idealiziranom stroju, u kojemu se odvijaju gotovo ravnotežni procesi, imamo $\Delta S = 0$, pa je $\frac{|Q''|}{Q'} = \frac{T''}{T'}$, te dobivamo

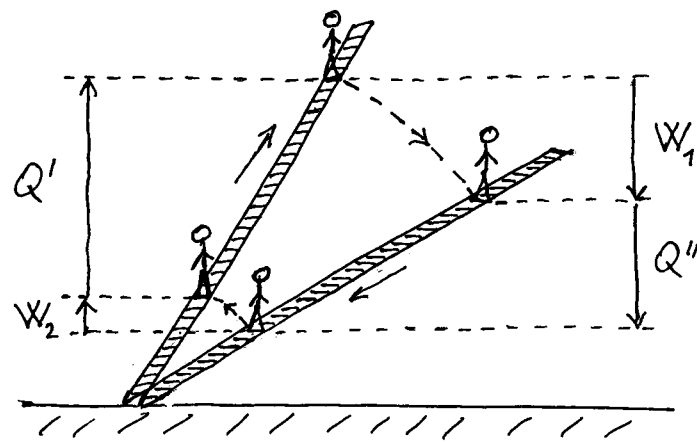
$$\eta = 1 - \frac{T''}{T'}$$
 za gotovo ravnotežne procese

Dakle, za dane temperature spremnika T' i T'' najveći (maksimalni) koeficijent iskorišćenja postiže se idealiziranim strojem u kojemu se odvijaju samo gotovo ravnotežni procesi.

Također uočavamo da se veći koeficijent iskorišćenja postiže kada je omjer $\frac{T''}{T'}$ što manji. Ako je temperatura hladnijeg spremnika T'' dana okolnom atmosferom, onda je poželjno imati topliji spremnik na što je moguće višoj temperaturi T' .

Koristeći se makroskopskim veličinama i zakonima termodinamike utvrdili smo mogućnost dobivanja korisnog rada u determinanom kružnom procesu. No, ostaje nam ipak zagovetno što se zbiva na razini atoma u tom procesu.

Poslužimo se čaravnom analogijom s čovjekom na ljestvama. Neke početno ljestve imaju neki (veći) nagib a čovjek se nalazi na nekoj (nižoj) prečki. Proces počinje tako da se čovjek podigne na neku višu po vedu prečku.



Taj prvi dio procesa analogan je procesu u kojemu atomi primaju toplinu Q' iz

nekog toplinskog spremnika i prijetu (u prosjeku) na više po redu kvantno stanje.

U drugom dijelu procesa, ljestva smanjuje svoj nagib gurajući pritom npr. neka kolica (nije prikazano na crtežu, ali se podrazumijeva). Izvršeni rad prema okolini jednak je smanjenju potencijalne energije čovjeka (idealizirano kao da je masa ljestvi zanemariva). Taj dio procesa analogan je ekspanziji sustava atoma u kojemu sustav vrši rad W_1 nad okolinom. Pri tome atomi gube svoju energiju time što se energije svih kvantnih stanja smanjuju (mijenjaju se uvijek kvantizacije), ali atomi ostaju u prosjeku u istom po redu kvantnom stanju.

U trećem dijelu kružnog procesa, čovjek se spušta na onu po redu prečku na kojoj je stajao u početku. To je analogno procesu u kojemu sustav atoma predaje

toplina Q'' nekome drugom spremniku tako što atomi prijetu na (u prosjeku) niže po redu kvantno stanje.

U četvrtom (zadnjem) dijelu kružnog procesa, okolina mora izvršiti neki rad da bi se podignuo nagib ljestvi na prvotni iznos. Izvršeni rad utroši se u povećanje potencijalne energije čovjeka, koji je pritom ostao na istoj po redu prečki. Analogno tome, okolina izvrši rad W_2 nad sustavom atoma, tj. komprimira sustav na prvotni volumen. Iz crteža se znano vidi da je $|W_2| < |W_1|$, tj. okolina u povratku izvrši manji rad nad sustavom nego što je prethodno iznosio rad koji je sustav izvršio nad okolinom. Stoga je u kružnom procesu dobio korisni rad nad okolinom $|W| = |W_1| - |W_2|$.

Isto tako, iz crteža je vidljivo da je $|Q'| > |Q''|$, tj. sustav je primio iz toplijeg spremnika veću toplinu nego što je

ona koju je zatim predao hladnijem sprenniku.

Navedene razlike su lako shvatljive. Naime, kada su atomi (u prosjeku) u višem po redu kvantnom stanju, te sustav vrši rad nad okolinom rad tako što ekspanzira, iznos rada je veći nego kada okolina komprimira sustav na prvotni volumen, a pri tome se atomi nalaze (u prosjeku) u nižem po redu kvantnom stanju.

Isto tako, da bi u komprimiranom stanju atomi prešli na (u prosjeku) više po redu kvantno stanje, potrebno je iz toplinskog sprennika uzeti više topline, dok je nakon ekspanzije dovoljno predati hladnijem sprenniku manju količinu topline da bi se atomi vratili u prijašnje, niže po redu kvantno stanje. Ovo zaključivanje proizlazi jednostavno iz različitih uvjeta kvantizacije u komprimiranom i ekspanzivnom stanju sustava.

c) Clausiusova formulacija drugog zakona termodinamike

Istaknuto je bilo poznato da toplina sama od sebe ne će prelaziti s hladnijeg na toplije tijelo. No, u klasičnoj termodinamici (19. st.) postavilo se pitanje je li moguće to izvršiti pomoću rada okoline. To je pitanje rada hladnjaka.

Clausius je dao sljedeću formulaciju:

"Nemoguće je konstruirati hladnjak koji, radeći u kružnom procesu, ne bi proizveo korao drugih pojava do prelaženja topline s hladnijega na toplije tijelo."

Pod pojmom "drugih pojava" misli se na promjene u mehaničkoj okolini. Drugim riječima, nije moguće u kružnom procesu prenijeti toplinu s hladnijeg na toplije tijelo s time da se okolina vrati u početno stanje.

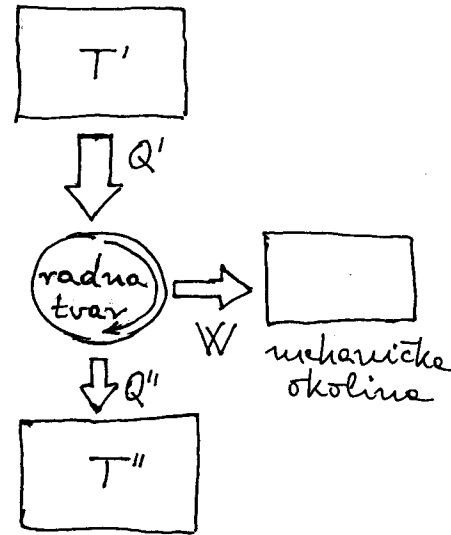
I ovu stari formulaciju drugog zakona termodinamike možemo usporediti sa suvremenom formulacijom koja se temelji

na entropiji. Naime, kada bismo uzeli toplinu $-Q$ iz hladnijeg spremnika na temperaturi T'' , tome bi se spremniku smanjila entropija za $\Delta S'' = \frac{-Q}{T''}$. Predajom pak iste količine topline toplijem spremniku na temperaturi T' , povećala se entropija toga spremnika za $\Delta S' = \frac{Q}{T'}$. Ako stroj radi ciklički, njegove se entropije nakon zatvorenog ciklusa nije promijenile. Stoga bi promjena entropije u ukupnom sustavu (stroj + oba toplinska spremnika) bila

$$\Delta S = \Delta S' + \Delta S'' = -\frac{Q}{T''} + \frac{Q}{T'} < 0 \quad (\text{za } T' > T'')$$

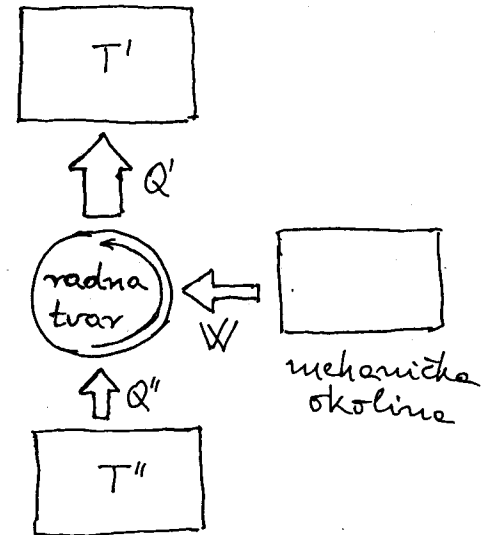
Entropija hladnijeg spremnika smanjila bi se za veći iznos nego što bi povećala entropija toplijeg spremnika, pa bi se entropija ukupnog sustava smanjila. Prema tome, Clausiusova formulacija se jednostavno svodi na suvremeniju formulaciju drugog zakona termodinamike prema kojoj su mogući samo oni procesi za koje je $\Delta S \geq 0$.

Zgodno je shematski prikazati da hladnjak radi na istome principu kao i toplinski stroj, ali s time da su svi procesi obrnuti.



toplinski stroj

predeje mehaničkoj okolini koristan rad



hladnjak

mehanička okoline mora uložiti rad

"Radna tvar" je uobičajeni izraz za neki sustav atoma (npr. plin) koji u termodinamičkim procesima izmjenjuje rad i toplinu s okolinom (toplinski spremnici i mehanička okoline). Radna tvar uvijek prolazi kroz ciklus (kružni proces) kojim se vraća u početno stanje.

7.10. Treći zakon termodinamike

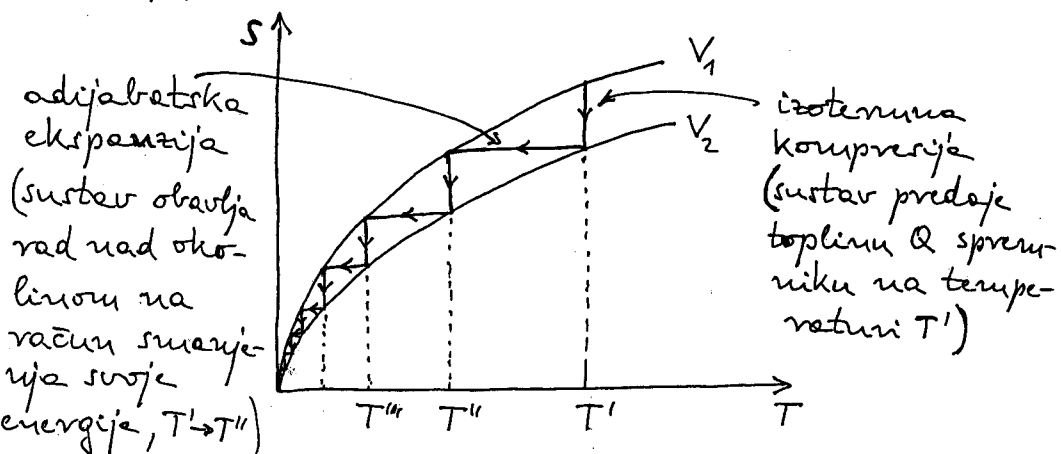
Treći zakon termodinamike već smo zapravo susreli u 2. poglavlju. U suvremenoj formulaciji, on kaže da entropija sustava teži u nulu kada apsolutna temperatura teži u nulu

$$S \rightarrow 0 \quad \text{za} \quad T \rightarrow 0$$

Empirijski je taj zakon bio formuliran (Fowler i Guggenheim, 1939. p.) tvrdnjom:

"Nemoguće je na bilo kakav način, bez obzira na to kako taj način bio idealiziran, ohladiti neki sustav na apsolutnu nulu konačnim brojem operacija."

Neka sustavu možemo mijenjati volumen od V_1 do V_2 ($V_1 > V_2$) i natrag. Prikazimo ovisnost entropije sustava o temperaturi za V_1 i za V_2 .



7.11. Toplinski kapaciteti

U 3. poglavlju smo detaljno obradivali toplinski kapacitet čvrstih tvari i plinova uz konstantan volumen ($V = \text{konst.}$). U svjetlu općih zakona termodinamike koje smo upozнали u ovom poglavlju, korisno je ponoviti definiciju toplinskog kapaciteta i produbiti njeno razumijevanje.

Prvi zakon termodinamike utvrđuje promjenu energije sustava

$$dE = \delta Q + \delta W$$

gdje su δQ i δW eksperimentalno mjerljive veličine, dok dE slijedi kao rezultat zbrajanja (tj. nije izravno mjerljive veličina u nekom zasebnom postupku).

S teorijske točke gledišta, energija je funkcija stanja sustava i ovisi o drugim (nezavisnim) varijablima koje se mogu mijenjati varijabilnim djelovanjem, npr. $E(T, V)$, tako da možemo napisati totalni diferencijal

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV$$

U usporedbi prethodnih dviju jednačbi, promjenu energije dE moramo uzeti kao jedinstvenu za obje jednačbe.

Razmotrimo najprije slučaj kada se volumen sustava ne mijenja ($V = \text{konst.}$), pa je $dV = 0$, a ne vrši se ni rad $dW = 0$.

S eksperimentalnog stajališta imamo

$$dE = \delta Q \Rightarrow C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V \text{ eksperimentalno}$$

gdje su δQ i dT eksperimentalno mjerljive veličine, pa je C_V određen kao njihov omjer.

S teorijskog pak stajališta, imamo C_V kao parcijalnu derivaciju funkcije $E(T, V)$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \text{ teorijsko}$$

To je, dakle, matematički izveden rezultat.

Ako postavimo neki teorijski model za izračunavanje energije u nekom sustavu (model može uključivati neke aproksimacije), te dobijemo teorijski izraz za $E(T, V)$, prvo nam je zadržati da postavimo $V = \text{konst.}$

i potražimo parcijalnu derivaciju po T . Dobije se neka funkcija $C_V(T)$. Provjeru ispravnosti teorijskog modela obavljamo usporedbom s eksperimentalno dobivenom temperaturnom ovisnošću $C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V$ za razne T .

Za idealan klasični plin, ovakav postupak nam je poznat iz 5. poglavlja. Npr. za dvoatomne molekule (zrak: N_2 i O_2) imamo

$$E = \frac{5}{2} nRT \Rightarrow C_V = \frac{5}{2} nR$$

Dobiveni teorijski izraz moguće je eksperimentalno provjeriti jer plin možemo zadržati u konstantnom volumenu dok se mijenja temperatura, te mjeri δQ i dT .

Međutim, kod čvrstih tvari (i tekućina) nije lako održati konstantan volumen jer se javljaju ogromne sile kod promjene temperature. Stoga se pribjegava (izvedivom) mjerenju toplinskog kapaciteta uz konstantan tlak (najčešće atmosferski)

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P \quad \underline{p = \text{konst.}}$$

gdje opet imamo ovaj dvije eksperimentalnih veličine δQ i dT . No, budući da sada volumen nije konstantan, dolazi do vršenja rada $\delta W \neq 0$, pa izmjerena toplina δQ ne ide u ciklobi za promjenu energije dE , nego dijelom i za δW

$$dE = \delta Q + \delta W \Rightarrow \delta Q = dE - \delta W$$

Uzmemo li da se rad obavlja u uvjetima konstantnog tlaka ($p = \text{konst.}$) i to polagamo (gotovo reverzibilni proces) možemo pisati $\delta W = -pdV$, odnosno

$$\delta Q = dE + pdV$$

Što se teorijskog izraza tiče, za promjenu energije dE opet imamo općenito

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV$$

Uvrstimo li ga u prethodni (eksperimentalni) izraz, dobivamo

$$\delta Q = C_V dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p\right] dV$$

Dijelimo ovu jednadžbu s dT , podrazumi-jevaajući pritom da je $p = \text{konst.}$, dobivamo

$$C_P = C_V + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Iz ove jednadžbe vidimo da su C_P i C_V načelno različiti toplinski kapaciteti.

Na primjer dvoatomnog idealnog klasičnog plina možemo lako pokazati

$$E = \frac{5}{2} nRT \Rightarrow \begin{cases} C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{5}{2} nR \\ \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0 \end{cases}$$

$$pV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{p} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{p}$$

$$C_P = C_V + nR$$

općenito za idealan klasični plin

Posebno za dvoatomni plin dobivamo

$$C_P = \frac{5}{2} nR + nR = \frac{7}{2} nR$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{\frac{7}{2} nR}{\frac{5}{2} nR} = \frac{7}{5} = 1,4$$

U slučaju čvrstog tijela, C_p je eksperimentalno mjerljiva veličina, dok C_v želimo tek posredno odrediti iz drugih mjerljivih veličina, kako bismo rezultat mogli usporediti s predviđanjima teorijskog modela. U tu svrhu, potrebno je malo prevesti postojeće izraze. Smatrajući da se proces izmjene topline δQ odvija dovoljno sporo (gotovo ravnotežni proces), možemo pisati $\delta Q = TdS$, odnosno napisati raniju jednačinu u obliku

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_v}{T} dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] dV$$

Sada možemo smatrati da je entropija općenito funkcija od varijabli T i V , tj. $S(T, V)$ za koju vrijedi totalni diferencijal

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

Usporedbom gornjih dviju jednačina nalazimo

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_v}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right]$$

Budući da rješivite parcijalne derivacije moraju biti jednake

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}$$

možemo utvrditi odnos

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{C_v}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] \right\}$$

Uvažavajući da je $C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$, te činjenicu da i za rješivite parcijalne derivacije energije može vrijediti jednakost $\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V}$, dobivamo iz gornje jednačine nakon deriviranja i sređivanja

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V} = -\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] + \frac{1}{T} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right]$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

Derivaciju $\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T$ na lijevoj strani nije moguće odrediti u eksperimentalnom postupku, ali derivaciju $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ je moguće dovesti u vezu s eksperimentalnim veličinama.

Napišimo do sada postignuti rezultat
 prevodivnja teorijskih izraza

$$C_p = C_v + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Velicina $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ je u načelu mjerljiva jer predstavlja omjer promjene tlaka i promjene temperature, ali teško je održati stalni volumen. Lakše je mjeriti promjenu volumena (čak se i male promjene dimenzije uzorka mogu vrlo precizno mjeriti suvremenim metodama) kod promjene temperature $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ ili kod promjene tlaka $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$. Stoga se pribjegava transformaciji

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -1 \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T}$$

Napomena:

Upotrijebljeno pravilo vrijedi općenito za tri varijable od kojih svaka ovisi o druge dvije. Npr. imamo varijable x, y i z s tim

da vrijedi neka veza $z = z(x, y)$, tako da je totalni diferencijal

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

Ako postavimo $dy = 0$ (tj. za fiksni y), te podijelimo jednadžbu s dz i dobivamo

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y = 1 \Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y}}$$

To je prvo svojstvo parcijalnih derivacija. Drugo svojstvo dobivamo kada postavimo $dz = 0$, tj. moguće su promjene dx i dy , ali tako da održa neki fiksni z .

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx = - \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

Podijelimo dobivenu jednadžbu s dy , pa uz fiksni z pišemo

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = - \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1}$$

gdje je u zadnjem koraku primijenjeno i prvo svojstvo parcijalnih derivacija. Drugo svojstvo parcijalnih derivacija ima cikličnost varijabli x, y i z .

Nastavimo s razmatranjem toplinskih kapaciteta. Uvrtavanjem dobivenog izraza za $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ u jednačinu s toplinskim kapacitetima, dolive se

$$C_p = C_v - T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}$$

Ekspimentalno se može precizno mjeriti koeficijent izobarne ekspanzije

$$\beta_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

te izotermna kompresibilnost

$$\alpha_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

tako da se razlike toplinskih kapaciteta može izraziti potpuno pomoću eksperimentalno mjenjivih veličina

$$C_p - C_v = TV \frac{\beta_p^2}{\alpha_T}$$

Budući da je C_p također lako izmjeriti, moguće je putem gornje jednačine utvrditi C_v na svakoj temperaturi i usporediti rezultat s predviđenjem teorijskog modela.

7.11. Termodinamički potencijali

Nazive "gravitacijski potencijal" i "električni potencijal" sveli smo ranije u OF1, odnosno OF2. Radilo se o tome da gravitacijska masa, odnosno električni naboj stvaraju u svim točkama prostora oko sebe jedno novo svojstvo. Mjera tog svojstva je potencijal koji je funkcija koordinate točke u prostoru (skalarno polje).

U termodinamici imamo veličine kao što su E, V, p, T, S , itd. U ovisnosti o varijskim uvjetima, koji su razmatrati promatranom sustavu, neke od navedenih veličina mogu biti kontrolirane, dok ostale poprimaju ovisne vrijednosti. Dakle, u ovisnosti o razmatranom procesu, neke veličine smatramo termodinamičkim varijablama, a druge su onda funkcije tih varijabli. Ista se, pomoću odabranih varijabli možemo, u načelu, načiniti mnogo različitih funkcija. Svaka od njih može

bi se smatrali "nekakvim" potencijalom jer bi ovisila o termodinamičkim "koordinatama" (varijablama). Međutim, pokazalo se u rješavanju pojedinih problema termodinamike da su od svih mogućnosti, koje su načelnu na raspolaganju, korisni samo termodinamički potencijali, koji svi redom imaju dimenziju energije, a odgovaraju pojedinih situacijama koje ćemo sada navesti.

a) Energija E

Energiju sustava E možemo u ovoj kontekstu smatrati prvim termodinamičkim potencijalom. Postavlja se pitanje u kojemu procesu mjerenje veličine izravno ukazuje na promjenu energije od nekog početnog stanja E_1 do konačnog stanja E_2 . Uzimajući u obzir I. zakon termodinamike

$$dE = \delta Q + \delta W$$

vidimo da istodobna izmjena topline i rada s okolinom zahtijeva praćenje,

odnosno kontroliranje i mjerenje nekoliko veličina. Puno je jednostavnije kada se volumen sustava održava konstantnim jer tada se ne obavlja rad

$$V = \text{konst.} \Rightarrow \delta W = 0$$

U tom je slučaju dovoljno izmjeriti toplinu koju sustav izmjenjuje s okolinom

$$\delta Q = dE \Rightarrow Q = E_2 - E_1$$

gdje je Q konačni iznos izmjerene topline.

Ovaj rezultat ima dublje značenje nego što to na prvi pogled sugerira njegove matematičke jednostavnost. Naime, on je ispravan bez obzira na to je li proces vodeni gotovo ravnotežno ili pak neravnotežno. Da budemo malo odredetiji, ako grijemo neki sustav (npr. pomoću grijača) dovoljno je izmjeriti toplinu koja je sustavu predana, a nije važno je li se proces grijanja odvijao toliko polagano da se temperature mijenjale gotovo jednoliko u svim dijelovima sustava, ili

je proces takao naglo, tako da temperatura sustava kao cjeline nije bila odvedena, nego su postojali gradijenti temperature u sustavu. Podrazumijeva se jednino da je prije početka procesa sustav bio u stanju unutarnje ravnoteže s energijom E_1 , te da je nakon završetka procesa sustav prepušten sam sebi (izoliran) tako da postigne unutarnju ravnotežu s energijom E_2 .

Razmotrimo sada pitanje ovisnosti energije o drugim varijablama (termodinamičkim koordinatama), tj. svojstvo po kojemu se energija može smatrati termodinamičkim potencijalom. Za gotovo ravnotežne procese, utvrdili smo da vrijedi

$$dE = TdS - pdV$$

Dakle, energiju možemo smatrati funkcijom entropije i volumena sustava $E(S, V)$. Njen totalni diferencijal glasi

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S dV$$

Usporedbom ovih dviju jednačbi nalazimo

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V, \quad p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$$

Napomena:

Dobiveni rezultat za temperaturu poznat nam je još iz 2. poglavlja kao $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V$.

b) Entalpija H

U slučajevima kada sustav može mijenjati svoj volumen, ali tako da je izložen stalnoj vanjskoj tlaku p_0 (npr. atmosferski tlak), izmjenjuje se s okolinom rad

$$\delta W = -p_0 dV \Rightarrow W = -p_0 \int_1^2 dV = -p_0 (V_2 - V_1)$$

$p_0 = \text{konst.}$

Napomena:

Ovdje je p_0 vanjski tlak na graničnu plohu sustava. Podrazumijeva se da je na početku procesa postojala ravnoteža između sustava i okoline, te unutarnja ravnoteža sustava, tako da je unutarnji tlak $p_1 = p_0$. Također, na kraju procesa uspostavi se ravnoteža u kojoj je $p_2 = p_0$. Tijekom procesa moguća je da sustav bude stalno u gotovo ravnotežnom

stanju u kojemu je njegov (unutarnji) tlak dobro određen i jednak $p=p_0$. Međutim, moguće je da se proces odvija uz pojavu unutarnje neravnoteže u sustavu s time da se promjena volumena (tj. pomicanje granične plohe) odvija takvom brzinom da tlak tik unutar granične plohe bude jednak p_0 , dok dublje unutar sustava može biti različit. Za rad je uvijek relevantan tlak tik unutar granične plohe, dakle $\delta W = -p_0 dV$, gdje je $p_0 = \text{konst.}$

Primijenimo sada I. zakon termodinamike na proces uz $p_0 = \text{konst.}$

$$dE = \delta Q - p_0 dV \Rightarrow \delta Q = dE + p_0 dV$$

Ako sustav grijemo, dio predane topline dovodi do povećanja energije sustava, a dio se "troši" na rad sustava prema okolini u kojoj vlada tlak p_0 .

Za cjelokupan proces od početnog do konačnog stanja možemo pisati

$$Q = E_2 - E_1 + p_0(V_2 - V_1) = (E_2 + p_0 V_2) - (E_1 + p_0 V_1)$$

Budući da je u početnom i konačnom stanju $p_1 = p_2 = p_0$, može se također pisati

$$Q = (E_2 + p_2 V_2) - (E_1 + p_1 V_1)$$

Ovakav rezultat predstavlja motivaciju za uvođenje nove veličine kao termodinamičkog potencijala s nazivom entalpija

$$H = E + pV$$

Očito je da entalpija ima također dimenziju energije. Budući da su E , p i V funkcije stanja sustava, isto vrijedi i za entalpiju, tj. možemo govoriti o entalpijama sustava u početnom i konačnom stanju (H_1 i H_2). Toplina koju sustav izmijeni s okolinom u kojoj je stalan tlak jednaka je razlici entalpija sustava

$$Q = H_2 - H_1$$

Način izmjene topline može biti takav da sustav grijemo pomoću nekog grijača, pa izmjerimo dovedenu toplinu. Entalpija sustava je povećala se odgovarajući iznos.

Obrnuto, ako sustav hladimo te izmjerimo odvedenu toplinu, entalpije sustava se smanjila za odgovarajući iznos.

Često je slučaj da se neka kemijska reakcija odvija pri otvorenoj atmosferi, dakle uz konstantan vanjski tlak i mogućnost promjene volumena sustava. Ako izmjerimo toplinu koja je tijekom reakcije predana okolini (ili pak uzeta iz okoline), odredili smo promjenu entalpije sustava. To je važan podatak koji karakterizira dotičnu kemijsku reakciju i naziva se entalpija reakcije.

Možemo se sada zapitati koje su prirodne varijable (termodinamičke koordinate) za entalpiju kao termodinamički potencijal. U tu svrhu potrebujemo njen totalni diferencijal

$$\begin{aligned}dH &= dE + pdV + Vdp \\ &= (TdS - pdV) + pdV + Vdp \\ &= TdS + Vdp\end{aligned}$$

Vidimo da su za entalpiju prirodne varijable entropija i tlak, tj. $H(S, p)$. Ako njen totalni diferencijal napišemo općenito u obliku

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp$$

nalazimo iz usporedbe dviju jednadžbi

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$$

c) Helmholtzova slobodna energija F

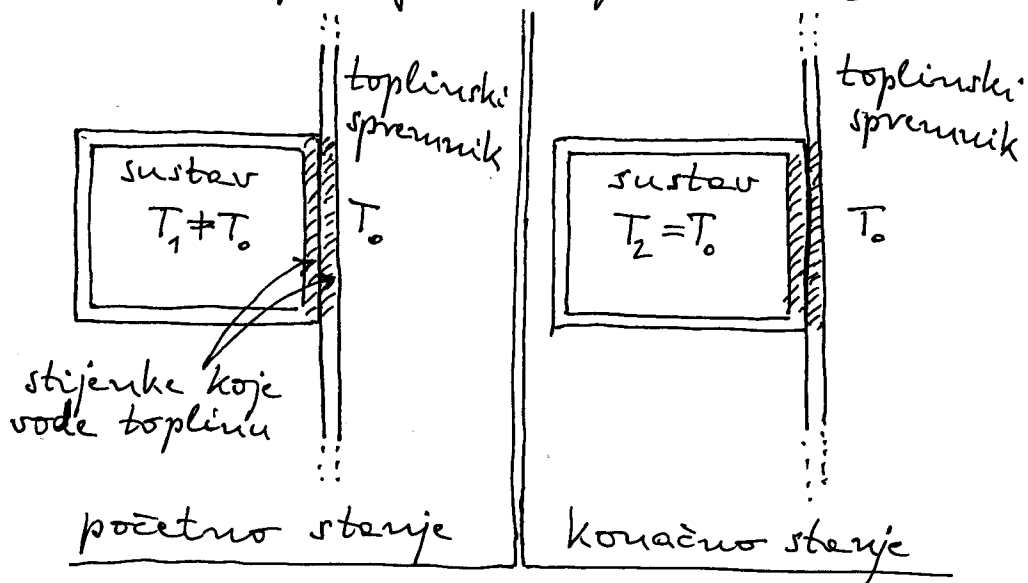
Helmholtzovu slobodnu energiju uveli smo na kraju 2. poglavlja. To je bila veličina koja ima dimenziju energije, a njena vrijednost postaje stalna (tj. ne fluktuira) kada je promatrani sustav u toplinskoj ravnoteži sa nekim spremnikom topline

$$F = E - TS$$

gdje je $T = \text{koust.}$, a E i S mogu fluktuirati s time da bude $F = \text{koust.}$ U svim razmatranjima u 2. poglavlju podrazumijeva

valo se da je volumen sustava $V = \text{konst.}$

Proširimo sada razmatranje na sam proces uspostave ravnoteže, tj. pretpostavimo da u trenutku $t=0$ dovedemo neki sustav u kontakt s toplinskim spremnikom na temperaturi T_0 . Ako je sustav u početnom stanju imao temperaturu $T_1 \neq T_0$, nastat će proces izmjene topline Q sve dok u konačnom stanju sustav ne postigne temperaturu $T_2 = T_0$.



Toplinski spremnik je ovdje simbolično prikazan kao neko jako veliko tijelo koje i nakon izmjene konačne topline Q

ostane praktično na istoj temperaturi T_0 (npr. atmosfera). No, istu funkciju obavio bi i neki sustav s hladnjem (ili grijanjem) kojemu se može kontrolirano odvoziti temperatura T_0 .

Ako je promatramo sustav primio (ili predao) toplinu Q ($Q > 0$, ili $Q < 0$), onda je toplinski spremnik predao (ili primio) toplinu $Q_0 = -Q$. Promjenu entropije toplinskog spremnika možemo odmah odrediti:

$$\Delta S_0 = \frac{Q_0}{T_0} = \frac{-Q}{T_0}$$

Promjenu entropije promatranog sustava možemo samo naznačiti:

$$\Delta S = S_2 - S_1$$

Gledajući promatreni sustav i toplinski spremnik ukupno kao izolirani sustav unutar kojega se uspostavlja toplinska ravnoteža, mora biti prema II. zakonu termodinamike

$$\Delta S_{\text{uk}} = \Delta S_0 + \Delta S = \frac{-Q}{T_0} + \Delta S > 0$$

U odeljivanom primjenu, volumenu promatranog sustava je nepromjenljiv ($V = \text{konst.}$), pa nema vršenja rada ($W = 0$). Stoga se primjena I. zakona termodinamike na promatreni sustav svodi na

$$\Delta E = Q$$

gdje je $\Delta E = E_2 - E_1$ promjena energije promatranog sustava od početnog do konačnog stanja.

Iz postavljenih termodinamičkih zakona nalazimo uvjet

$$\frac{-\Delta E}{T_0} + \Delta S > 0 \implies \frac{\Delta E - T_0 \Delta S}{T_0} < 0$$

Definirajmo sada novu funkciju

$$F_0 = E - T_0 S$$

gdje su E i S funkcije stanja promatranog sustava, a $T_0 = \text{konst.}$

Napomena:

Funkcija F_0 nije Helmholtzova slobodna energija $F = E - TS$ u kojoj se T također mijenja s promjenom stanja sustava.

Prethodno dobiveni uvjet za odvijanje procesa uspostave ravnoteže možemo izraziti jednostavno u obliku

$$\Delta F_0 < 0$$

gdje je $\Delta F_0 = F_{02} - F_{01} = (E_2 - T_0 S_2) - (E_1 - T_0 S_1)$.

U procesu uspostave ravnoteže sustava s toplinskim spremnikom, funkcija F_0 se uvijek smanji. To znači da se ravnoteža ostvari kada funkcija F_0 dosegne minimum

$$F_{02} = \text{minimum } F_0 \text{ (u ravnoteži)}$$

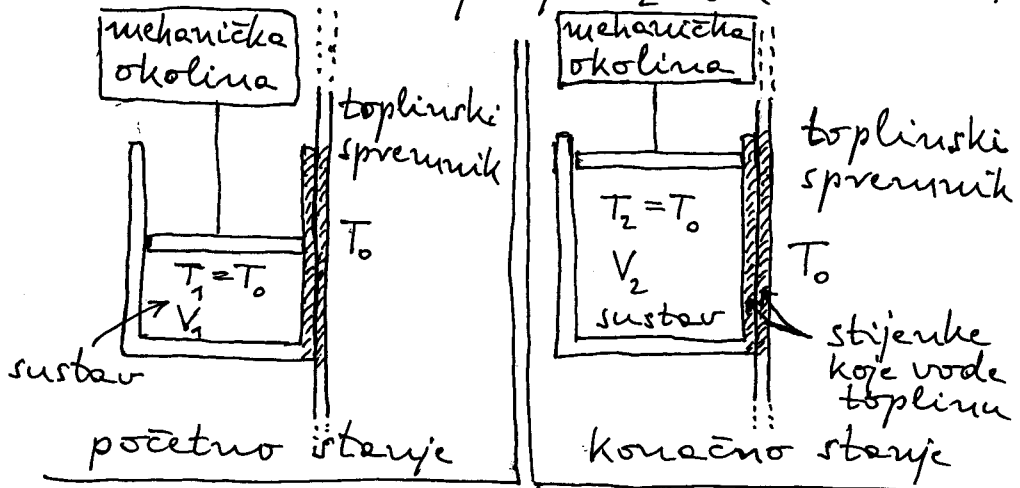
No, u ravnoteži je sustav dosegao temperaturu toplinskog spremnika $T_2 = T_0$, pa je tada funkcija F_{02} izjednačena s Helmholtzovom slobodnom energijom F_2 ($F_{02} = E_2 - T_0 S_2 = E_2 - T_2 S_2 = F_2$).

Napomena:

Funkcija F_0 ide prema minimumu u svakom slučaju, bilo da je početna temperatura bila $T_1 > T_0$ pa se sustav hladio ($Q < 0$), ili da je bila $T_1 < T_0$ pa se sustav grijao ($Q > 0$).

Razmotrimo sada slučaj u kojem je sustav već uspostavio toplinsku ravnotežu sa spremnikom, tj. njegova temperatura u početnom stanju je $T_1 = T_0$. U $t=0$ dopustimo sustavu da se širi (povećava svoj volumen) tako da vrši rad nad svojom okolinom, ali ostaje u kontaktu s toplinskim spremnikom. Ključno je pitati se koliko rada može okolina dobiti (konstantan rad) od takvog sustava.

Neka je sustav povećao volumen za $\Delta V = V_2 - V_1$ i tada je proces završen. Budući da je sustav u kontaktu s toplinskim spremnikom, njegova temperatura u konačnom stanju je $T_2 = T_0$ (ravnoteža).



I u ovom procesu se primjenom drugog zakona termodinamike dobiva uvjet

$$\Delta S_{uk} = \Delta S_0 + \Delta S = \frac{-Q}{T_0} + \Delta S > 0$$

Međutim, sada I. zakonu termodinamike uključuje i rad

$$\Delta E = Q + W \Rightarrow -Q = -\Delta E + W$$

tako da se gornji uvjet svodi na

$$\frac{-\Delta E + W}{T_0} + \Delta S > 0 \Rightarrow \frac{\Delta E - T_0 \Delta S - W}{T_0} < 0$$

Napišimo ovaj uvjet u razvijenom obliku

$$(E_2 - E_1) - T_0 (S_2 - S_1) - W < 0$$

$$(E_2 - T_0 S_2) - (E_1 - T_0 S_1) - W < 0$$

No, zbog toplinske ravnoteže sa spremnikom, kako u početnom ($T_1 = T_0$), tako i konačnom stanju ($T_2 = T_0$), nije potrebno pozivati se na funkciju F_0 , nego izravno na Helmholtzovu slobodnu energiju $F = E - TS$, pomoću koje gornji uvjet glasi

$$\Delta F - W < 0$$

Ako je $W < 0$ (sustav je izvršio rad nad okolinom), onda je gornji ujet moguć samo uz $\Delta F < 0$ (Helmholtzove slobodne energije sustava se smanjila) i to tako da za iznose tih veličina vrijedi

$$|W| < |\Delta F|$$

Postavlja se pitanje može li iznos rada biti praktički jednak iznosu za koji se smanji Helmholtzove slobodne energije, te što određuje da rad u danome procesu bude umanjen, te za koliki iznos.

Odgovor na postavljeno pitanje možemo dobiti vraćajući se na II. zakon termodinamike koji utvrđuje da se u prirodi mogu spontano odvijati samo oni procesi za koje se dobiva $\Delta S_{uk} > 0$, tj. neravnotežni procesi koji vode ka uspostavi ravnoteže.

Dopunu ovome pravilu predstavljaju idealizirani gotovo ravnotežni procesi kod kojih ne dolazi do povećanja entropije,

tj. $\Delta S_{uk} = 0$. U tome slučaju bi prethodna analiza dala rezultat $|W|_{max} = |\Delta F|$. Za gotovo ravnotežan proces bilo bi potrebno da se rad sustava odvija dovoljno sporo, odnosno da se ekspanzija sustava odvija dovoljno polagano da temperatura sustava pritom ni u kojem trenutku ne padne za konačan iznos ispod T_0 . Ako temperatura sustava ostane cijelo vrijeme infinitezimalno blizu temperaturi T_0 , onda se proces izmjene topline Q između sustava i toplinskog spremnika odvija kao gotovo ravnotežan proces za koji vrijedi $\Delta S_{uk} = 0$. Dakle, sasvim općenito vrijedi

$$|W| \leq |\Delta F|$$

gdje znak jednakosti vrijedi za gotovo ravnotežan proces, a nejednakost za (manje ili više) neravnotežne procese.

Napomena:

Temperature početnog i konačnog stanja su jednake temperaturi spremnika ($T_1 = T_2 = T_0$) jer se radi o ravnotežnim stanjima na početku

i na kraju procesa. Kada to ne bi bilo tako, ne bismo mogli u izvodu uvjeta identificirati F_2 i F_1 , pa ni njihovu razliku ΔF . Međutim, tijekom samog procesa može postojati unutarnja neravnoteža u promatranom sustavu, ili pak toplinska neravnoteža između sustava i toplinskog spremnika, koje dovode do $\Delta S_{uk} > 0$, odnosno $|W| < |\Delta F|$.

Da bi se istaknula specifičnost ovoga procesa, korisno je još jednom rekapitulirati energijsku bilancu. Promatrani sustav izvrši rad W prema mehaničkoj okolini. Kada ne bi bilo kontakta s toplinskim spremnikom, izvršeni rad bi se postigao isključivo na temelju smanjenja energije sustava ΔE . Međutim, kada postoji kontakt s toplinskim spremnikom, toplina Q prijede u sustav, tako da se gubitak energije sustava djelomično nadoknadije

$$\Delta E = Q + W \Rightarrow |\Delta E| = |W| - Q$$

gdje smo uzeli u obzir da je $\Delta E < 0$, pa uz promjenu predznaka $-\Delta E = |\Delta E|$. Isto tako

je $W < 0$, pa pišemo $-W = |W|$.

Drugim riječima, kada je sustav u kontaktu s toplinskim spremnikom, on može izvršiti rad prema mehaničkoj okolini na račun smanjenja Helmholtzove slobodne energije, koja uračunava i dobitak topline iz toplinskog spremnika.

Sada možemo obraditi najinteresantnije pitanje o maksimalnom mogućem radu koji sustav može dati. Kada sustav ne bi imao kontakt s toplinskim spremnikom, mogli bismo zamisliti da se maksimalan rad može dobiti ako uspjemo postići da $E_2 \rightarrow 0$ (sustav bi se pri tome ohladio na $T \rightarrow 0$). Ako početno stanje označimo oplćenito $E_1 = E$, onda bi rad dobiven na račun potpunog gubitka energije sustava bio $|W| = E$. Međutim, kada je sustav vezan uz toplinski spremnik, te ima neku početnu energiju ($E_1 = E$), entropiju ($S_1 = S$) i temperaturu ($T_1 = T_0 = T$), onda mu je i početna Helmholtzova slobodna energija $F_1 = F$. Uz održavanje

toplinskog kontakta sa spremnikom, sustav može dati maksimalan rad ako uspijemo ostvariti da $F_2 \rightarrow 0$ u konačnom stanju. Tada možemo pisati

$$|W| \leq F$$

gdje znak jednakosti vrijedi za gotovo ravnotežan proces rada. Dakle, sustav kojemu se održava konstantna temperatura može izvršiti prema okolini maksimalan rad koji je po iznosu jednak Helmholtzovoj slobodnoj energiji sustava u početnom stanju. Tu leži razlog za naziv "slobodna energija" jer je ona na raspolaganju za vršenje rada u tekuci uvjetima.

Napomena:

Kod $F_2 \rightarrow 0$ može biti $E_2 - T_0 S_2 \rightarrow 0$, odnosno $E_2 = T_0 S_2$. Na temperaturi T_0 ne može biti $E_2 \rightarrow 0$!!

Na kraju, preostalo je pitanje o prirodnim varijablama za $F = E - TS$. Diferencirajmo $dF = dE - TdS - SdT = (TdS - pdV) - TdS - SdT = -SdT - pdV$

Prema tome, prirodne varijable su T i V , tj. $F(T, V)$.

Totalni diferencijal funkcije $F(T, V)$ glasi općenito

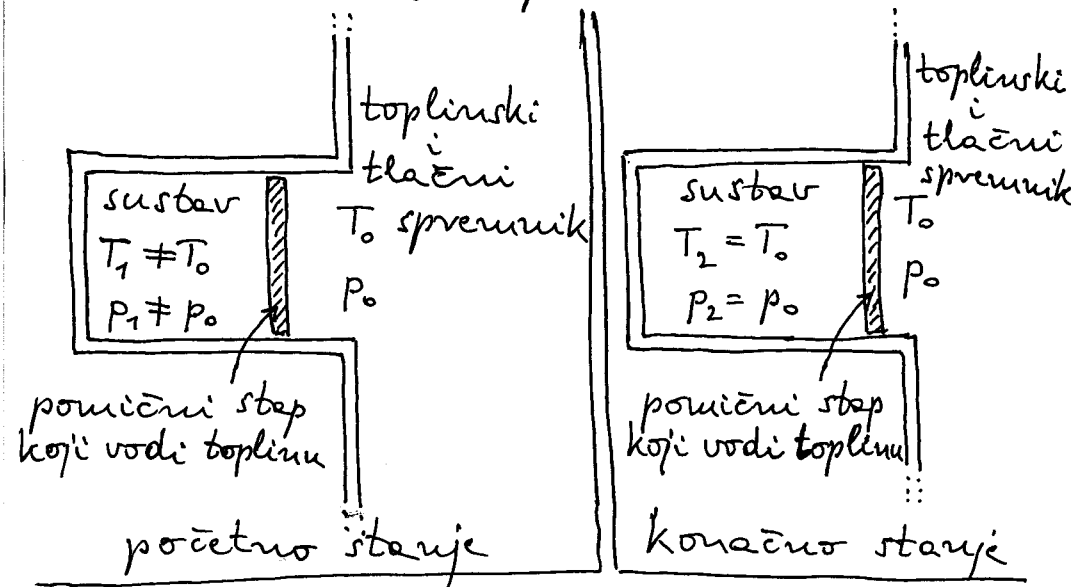
$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV$$

Iz usporedbe s prethodnim izrazom uočavamo

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

d) Gibbsova slobodna energija G

Razmotrimo sada slučajeve u kojima se promatrani sustav dovodi u toplinski i mehanički kontakt sa spremnikom koji održava stalnu temperaturu T_0 i tlak p_0 .



Možemo ponoviti razmatranje o entropiji kao kod procesa vezanik uz Helmholtzovu slobodnu energiju, te utvrditi ponovo uvjet (II. zakon termodinamike)

$$\Delta S_{uk} = \Delta S_0 + \Delta S = \frac{-Q}{T_0} + \Delta S > 0$$

Međutim, sustav u ovom slučaju može izvršiti rad $W = -p_0 \Delta V = -p_0(V_2 - V_1)$ prema spremniku koji ima stalan tlak $p_0 = \text{konst.}$ Primjenom I. zakona termodinamike nalazimo

$$\Delta E = Q + W = Q - p_0 \Delta V \Rightarrow -Q = -\Delta E - p_0 \Delta V$$

Napomena:

Ako je u početnom stanju sustav imao unutarnju ravnotežu s tlakom p_1 , te se u trenutku $t=0$ oslobodi gibanje stapa, nastat će unutarnja neravnoteža u sustavu (nejednolik tlak) s time da će tlak u sloju tik uz stap iznositi upravo p_0 (kao i s druge strane stapa u spremniku), tako da za izvršeni rad uvijek vrijedi $W = -p_0 \Delta V$.

Uvjet koji postavlja II. zakon termodinamike svodi se na

$$\frac{-\Delta E - p_0 \Delta V}{T_0} + \Delta S > 0 \Rightarrow \frac{\Delta E - T_0 \Delta S + p_0 \Delta V}{T_0} < 0$$

Definirajmo sada novu funkciju

$$G_0 = E - T_0 S + p_0 V$$

gdje E, S i V odgovaraju (trenutnom) stanju sustava, a T_0 i p_0 se odnose na toplinski i tlačni spremnik.

Napomena:

U pretpostavljenom trenutnom stanju, sustav ima temperaturu T i tlak p koji odgovaraju vrijednostima E, S i V , te ne moraju biti jednake onima u spremniku, tj. $T \neq T_0$ i/ili $p \neq p_0$. To je slučaj s pretpostavljenim početnim stanjem u kojemu je $T_1 \neq T_0$ i $p_1 \neq p_0$.

Dakle, uvjet za odvijanje procesa uspostave ravnoteže između sustava i spremnika možemo napisati u obliku

$$\Delta G_0 < 0$$

$$\text{gdje je } \Delta G_0 = G_{02} - G_{01} = (E_2 - T_0 S_2 + p_0 V_2) - (E_1 - T_0 S_1 + p_0 V_1).$$

Dobiveni ujet kaže da se u procesu uspostave ravnoteže, funkcija G_0 uvijek smanjuje. To ujedno znači da se konačno stanje (ravnoteža) ostvari kada G_0 ostvari svoj minimum

$$G_{02} = \text{minimum } G_0 \text{ (u ravnoteži)}$$

Sustav je tada postigao takve vrijednosti E_2, S_2 i V_2 koje odgovaraju konačnoj temperaturi i tlaku, tj. $T_2 = T_0$ i $p_2 = p_0$. Stoga možemo pisati

$$G_{02} = E_2 - T_0 S_2 + p_0 V_2 = E_2 - T_2 S_2 + p_2 V_2 = G_2$$

gdje smo uveli funkciju stanja sustava

$$G = E - TS + pV$$

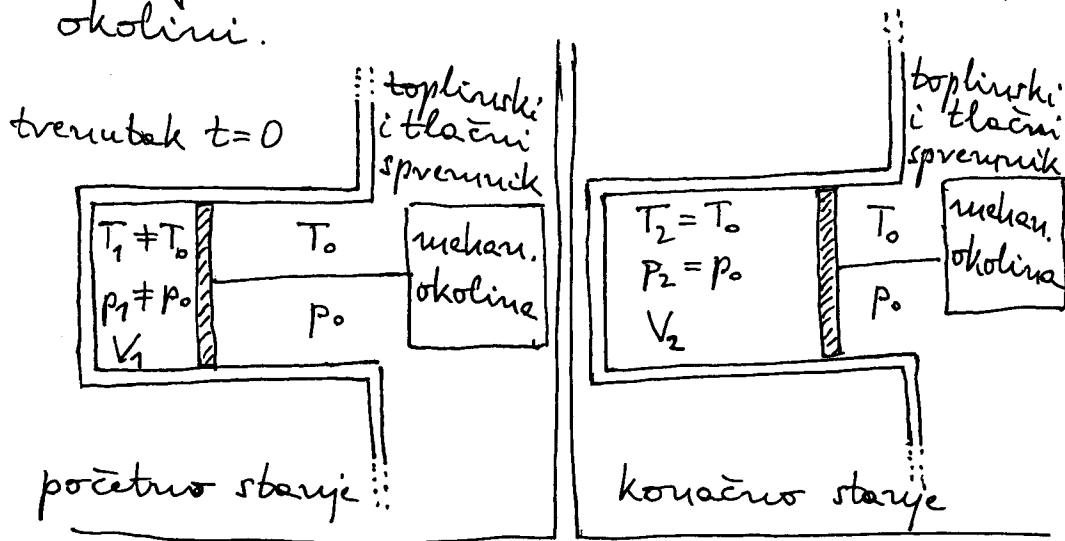
koja se naziva Gibbsova slobodna energija.

Dakle, kada sustav uspostavi ravnotežu sa spremnikom na temperaturi $T = T_0$ i tlaku $p = p_0$, njegova Gibbsova slobodna energija je potpuno određena. Nakon toga sustav više ne može davati neki rad.

Napomena:

U razmatranju Helmholtzove slobodne energije imali smo samo toplinski kontakt sa spremnikom, tj. fiksirana temperatura T_0 . U nekom trenutku smo mogli osloboditi sustav za promjenu volumena, pa je mogao izvršiti rad prema mehaničkoj okolini. Međutim, sada razmatramo potpuni termodinamički kontakt sustava sa spremnikom. Kada je uspostavljena ravnoteža na T_0 i p_0 , volumen sustava je već poprilično odgovarajući iznos uz ponuđeni step. Dakle, ne postoji više dodatni parametar sustava koji bismo mogli "osloboditi" za neku promjenu. Imajmo na umu da je u ovim sustavima (homogena tvar, bez magnetskih i električnih pojava) stanje određeno samo s dvije nezavisne varijable. Ostale veličine ovise o tim dvjema, tj. ako su zadane dvije veličine, određene su i sve ostale termodinamičke veličine sustava u dobijenom stanju (stanje unutarne ravnoteže).

Samo bijekom uspostave ravnoteže sustava sa spremnikom može doći do vršenja nekog rada W^* sustava prema mehaničkoj okolini.



Primjenom II. zakona termodinamike imamo uvjet

$$\Delta S_{uk} = \Delta S_0 + \Delta S > 0 \Rightarrow \frac{-Q}{T_0} + \Delta S > 0$$

gdje smo uvažili da je $Q_0 = -Q$.

Primjena I. zakona termodinamike daje

$$\Delta E = Q + W = Q - p_0 \Delta V + W^*$$

gdje se ukupni rad W sastoji od rada $-p_0 \Delta V$ izvršenog prema spremniku (beskoničan rad) i rada W^* prema mehaničkoj okolini,

što nam može predstavljati preključni konstantan rad. Tada je $-Q = -\Delta E - p_0 \Delta V + W^*$, pa uvrštavanjem u prethodni uvjet daje

$$\frac{-\Delta E - p_0 \Delta V + W^*}{T_0} + \Delta S > 0 \Rightarrow \frac{\Delta E - T_0 \Delta S + p_0 \Delta V - W^*}{T_0} < 0$$

Možemo ovaj uvjet izraziti pomoću G_0 .

$$\Delta G_0 - W^* < 0$$

Rad koji sustav izvrši nad mehaničkom okolinom je algebarski negativan $W^* < 0$, pa je $-W^* > 0$. Da bi vrijedila gornja nejednakost mora biti $\Delta G_0 < 0$ (tj. funkcija G_0 se smanji), a po iznosu mora biti

$$|W^*| \leq |\Delta G_0|$$

gdje znak jednakosti vrijedi samo za slučaj gotovo ravnotežnog procesa (tada bi već u početnom stanju morala biti temperatura $T_1 = T_0$, te bi se samo tlak izjednačavao od $p_1 \neq p_0$ do $p_2 = p_0$ i pritom bi se polegano mijenjao volumen od V_1 do V_2).

Postavimo još pitanje prirodnih varijabli za Gibbsovu slobodnu energiju

$$G = E - TS + pV$$

$$\begin{aligned} dG &= dE - TdS - SdT + pdV + Vdp = \\ &= (\cancel{TdS} - \cancel{pdV}) - \cancel{TdS} - SdT + \cancel{pdV} + Vdp = \\ &= -SdT + Vdp \end{aligned}$$

Prirodne varijable za G su temperatura T i tlak p , tako da pišemo $G(T, p)$.

Diferenciranjem funkcije $G(T, p)$ dobivamo

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp$$

Usporedbom dviju jednačini nalazimo

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

8. PRIMJENA TERMODINAMIKE NA IDEALAN PLIN

8.1. Izotermna ekspanzija idealnog plina

Termodinamičke račune je jednostavnos napraviti za idealan plin jer je kod njega poznata jednadžba stanja (egzaktno izvedena iz kanonske raspodjele i kvantnih stanja slobodnih čestica u nekom volumenu), koja ima jednostavan matematički oblik

$$p = \frac{nRT}{V}$$

Za danu količinu plina, tj. zadani broj molova n , jednadžba stanja povezuje tri makroskopske termodinamičke veličine p , V i T , tako da su samo dvije neovisne, a treća je onda ovisno određena.

Kada god jednadžbu stanja primjenjujemo u termodinamičkim računima za neki proces, podrazumijevamo da se taj proces odvija dovoljno sporo tako da

je plin u svakome trenutku procesa praktički uspostevio unutarnju ravnotežu (gotovo ravnotežan proces). U protivnom, ne bismo mogli definirati tlak i temperaturu sustava, pa niti izračunavati bilo koju veličinu primjenom jednadžbe stanja.

Razmotrimo ovdje proces u kojemu je idealan plin trajno u kontaktu s toplinskim spremnikom na temperaturi T , tako da iz jednadžbe stanja odmah slijedi

$$pV = nRT = \text{konst.}$$

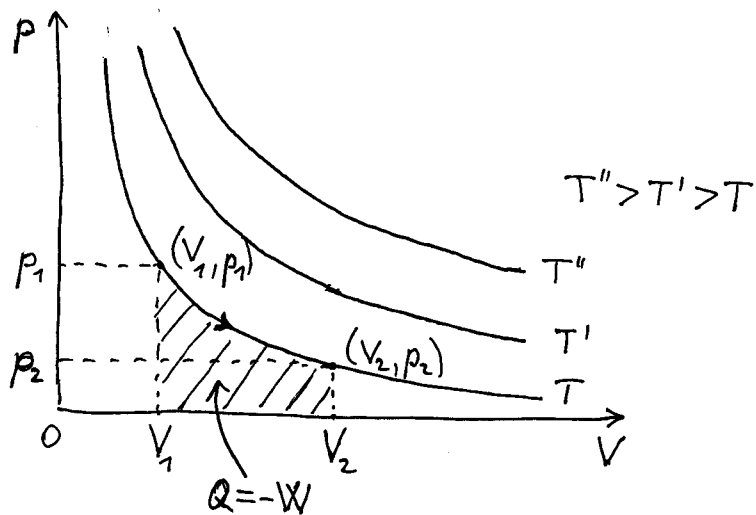
Ovdje su p i V veličine koje se mogu mijenjati. Ako se (uz izmjenu djelovanja s okolinom) promijeni volumen V , promijeni se automatski i tlak p , tako da produkt ostane konstantan. To je empirijski našao Boyle i neovisno Mariotte (17. st.), pa ovo ponašanje nazivamo Boyle-Mariottov zakon.

Za primjenu ove jednačbe u izotermnim procesima nije neophodno poznavati broj molova n u nekom sustavu plina. Dovoljno je u nekom, proizvoljno odabranom stanju izmjeriti volumen V_1 i tlak p_1 (početno stanje), pa za sve druga stanja na istoj temperaturi vrijedi

$$pV = p_1 V_1$$

gdje su p i V varijable (uzajamno ovisne).

Uvedimo pomoću p - V dijagrama. Za danu temperaturu, ovisnost tlaka o volumenu ima oblik hiperbole, koja se naziva izoterma.



Svaka točka u p - V dijagramu predstavlja par vrijednosti (V, p) , tj. koordinate koje definiraju neko moguće stanje plina. Ta točka leži na nekoj izotermi (samo jednoj jer se izoterme ne sijeku), tako da plinu u tome stanju odgovara neka određena temperatura.

Analizirajmo sada proces na jednoj izotermi ($T = \text{konst.}$) koji je prikazan na prethodnoj slici. Sustav idealnog plina kreće od početnog stanja 1 definiranog pomoću koordinate (V_1, p_1) i u gotovo ravnotežnom procesu dolazi do konačnog stanja 2 s koordinatama (V_2, p_2) . Sustav plina pritom izvrši rad nad okolinom

$$W = - \int_1^2 p dV = - nRT \int_1^2 \frac{dV}{V} = - nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

gdje smo iskoristili jednačbu stanja $p = \frac{nRT}{V}$.

Napomena:

Ako je $V_2 > V_1$ (ekspanzija plina), izvršeni rad je negativan ($W < 0$), tj. plin je izvršio

rad nad okolinom. Ovdje nije specificirano što čini okolinu. U kasnijem primjenu čemo računati okolinu na normalnu atmosferu, koje u većini slučajeva okružuje sustav plina u cilindru s pomičnim stopom, te na mehaničku okolinu u kojoj želimo dobiti tehnički koristan rad.

Dobiveni izraz za rad možemo napisati na niz alternativnih načina koristeći se jednostavnom jednačinom stanja. Npr. imamo

$$\left. \begin{array}{l} p_1 V_1 = nRT \\ p_2 V_2 = nRT \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2} \Rightarrow W = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

ili $W = -p_1 V_1 \ln \frac{p_1}{p_2}$
ili ...

Obratimo sada pozornost na izmjenu topline između sustava plina i toplinskog spremnika na temperaturi T . Prema I. zakonu termodinamike mora uvijek biti (za konačan proces)

$$\Delta E = Q + W$$

Međutim, u izotermnom procesu idealan plin ne mijenja svoju energiju $\Delta E = 0$ (jer je za idealan plin, koji sadrži npr. dvoatomne molekule, $E = \frac{5}{2} nRT$, pa je $E = \text{konst. za } T = \text{konst.}$)

Stoga je za izotermni proces u idealnom plinu

$$\Delta E = 0 \Rightarrow Q = -W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

ili zapisano na alternativne načine kao što smo naveli za W .

Dakle, u izotermnom procesu idealan plin ne mijenja svoju energiju, a rad može vršiti preme okolini samo tako da prima toplinu iz toplinskog spremnika. Iznos rada, kao i iznos topline, prikazani su površinom crtkanog područja ispod izoterme kako se vidi na prethodnoj slici.

8.2. Adijabatska ekspanzija idealnog plina

Proces u kojemu nenne izmjene topline s okolinom naziva se adijabatski. Prema prvoj zakonu termodinamike

$$dE = \delta Q + \delta W \Rightarrow dE = \delta W$$

"0"
(za adijabatske procese)

Ako sustav plina izmjenjuje rad s okolinom,

možemo se mijenjati njegova energija za isti iznos.

Budući da je za idealan plin energija ovisna samo o njegovoj temperaturi (npr. za dvoatomni plin $E = \frac{5}{2} nRT$), to je promjena energije dana putem

$$dE = C_V dT$$

gdje je $C_V = \text{konst.}$ (npr. za dvoatomni plin $C_V = \frac{5}{2} nR = \text{konst.}$).

Za izvršeni rad prema skolinu imamo (u gotovo ravnotežnom procesu), $\delta W = -pdV$.

Stoga se za adijabatski proces dobiva

$$C_V dT = -\frac{nRT}{V} dV \quad | : T$$

$$C_V \frac{dT}{T} = -nR \frac{dV}{V}$$

Iz ove jednačine možemo tek dobiti jednačinu adijabate, tj. skup svih točaka na nekoj krivulji koje su povezane adijabatskim procesom ($Q=0$). Ovdje je prikladno najprije razmotriti V - T dijagram. Krenimo od nekog početnog stanja idealnog plina

danog koordinatama (T_1, V_1) , te pustimo da se odvija adijabatski gotovo ravnotežan proces do stanja (T_2, V_2) . Integracijom prethodne jednačine dobivamo

$$\int_1^2 C_V \frac{dT}{T} = -nR \int_1^2 \frac{dV}{V}$$

$$C_V (\ln T_2 - \ln T_1) = -nR (\ln V_2 - \ln V_1)$$

Ovaj rezultat možemo napisati tako da grupiramo veličine koje se odnose na pojedino stanje (početno, odnosno konačno)

$$\ln T_2 + \frac{nR}{C_V} \ln V_2 = \ln T_1 + \frac{nR}{C_V} \ln V_1$$

$$\ln \left(T_2 V_2^{\frac{nR}{C_V}} \right) = \ln \left(T_1 V_1^{\frac{nR}{C_V}} \right)$$

Iz jednakosti logaritama slijedi da je također

$$T_2 V_2^{\frac{nR}{C_V}} = T_1 V_1^{\frac{nR}{C_V}}$$

Stanje 2 može biti bilo koje stanje do kojeg dolazimo iz stanja 1 uz ujet da nije bilo izmjenjene topline s okolinom, tj. adijabatski. Stoga možemo uvijek odrediti vrijednosti

(T_2, V_2) staviti slobodne varijable (T, V) i pisati:

$$TV^{\frac{nR}{C_V}} = T_1 V_1^{\frac{nR}{C_V}} = \text{konst.}$$

jednadžbe adijabate u V-T dijagramu

Parovi vrijednosti (T, V) koji zadovoljavaju gornju jednadžbu predstavljaju točke na datoj adijabati u V-T dijagramu.

Prema definiciji, adijabatske promjene su one kod kojih sustav ne izmjenjuje toplinu s okolinom. Međutim, budući da se može mijenjati volumen plina, dolazi do izmjene rada s okolinom. U svrhu izračuna rada, potrebno je preinačiti jednadžbu adijabate tako da se u njoj pojave varijable p i V .

To je lako izvesti jer za svaki par vrijednosti (T, V) , tj. za svako stanje idealnog plina, postoji jednoznačno utvrđen tlak p prema jednadžbi stanja

$$p = \frac{nRT}{V} \quad \Rightarrow \quad T = \frac{pV}{nR}$$

Uvrstimo dobiveni izraz za T u prethodnu

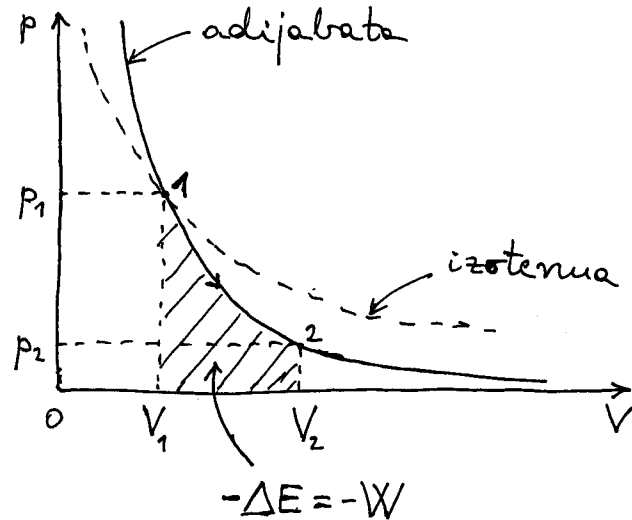
jednadžbu adijabate

$$\frac{1}{nR} pV \cdot V^{\frac{nR}{C_V}} = \text{konst.} \quad | \cdot nR$$

$$pV^\gamma = \text{konst.}, \quad \gamma = 1 + \frac{nR}{C_V}$$

jednadžbe adijabate u p-V dijagramu

Broj $\frac{nR}{C_V}$ može ovisiti o vrsti plina (jednoatomni, dvoatomni, itd.), no to je uvijek pozitivna veličina, pa je uvijek $\gamma > 1$. To pak znači da je adijabata uvijek strmija od izoterme u p-V dijagramu.



U adijabatskoj ekspanziji idealan plin izvrši rad nad okolinom $W < 0$ (tako da je površina ispod adijabate $-W > 0$) na račun

zmanjenja energije sustava $\Delta E < 0$ (tako da je $-\Delta E > 0$ kako prikazuje slika i jednadžba uz nju).

Ako proces počinjemo iz stanja 1 u kojemu dano količina plina (zadan broj molova) zauzima volumen V_1 i ima tlak p_1 , onda produkt $p_1 V_1^\gamma$ ima određenu vrijednost. Kod adijabatske promjene volumena na bilo koju drugu vrijednost V , promijeni se i tlak tako da bude

$$pV^\gamma = p_1 V_1^\gamma \implies p = \frac{p_1 V_1^\gamma}{V^\gamma}$$

Koristeći se ovim izrazom, možemo izračunati izvršeni rad od stanja 1 do 2

$$\begin{aligned} W &= - \int_1^2 p dV = - p_1 V_1^\gamma \int_1^2 \frac{dV}{V^\gamma} = - p_1 V_1^\gamma \left[\frac{1}{-\gamma+1} V^{-\gamma+1} \right]_1^2 = \\ &= - p_1 V_1^\gamma \frac{V_2^{-\gamma+1} - V_1^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \end{aligned}$$

Moramo uočiti da je i točka 2 također na istoj adijabati kao i početna točka 1, pa vrijedi jednakost $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$. U dobivenom

izrazu za rad možemo jednom zamijeniti $p_1 V_1^\gamma$ s $p_2 V_2^\gamma$ da bismo dobili jednostavniji produkt, a kod drugog produkta ostaviti $p_1 V_1^\gamma$ jer upravo tako dobivamo jednostavan rezultat

$$W = - \frac{p_2 V_2^\gamma V_2^{-\gamma+1} - p_1 V_1^\gamma V_1^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} = - \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma-1}$$

Napomena:

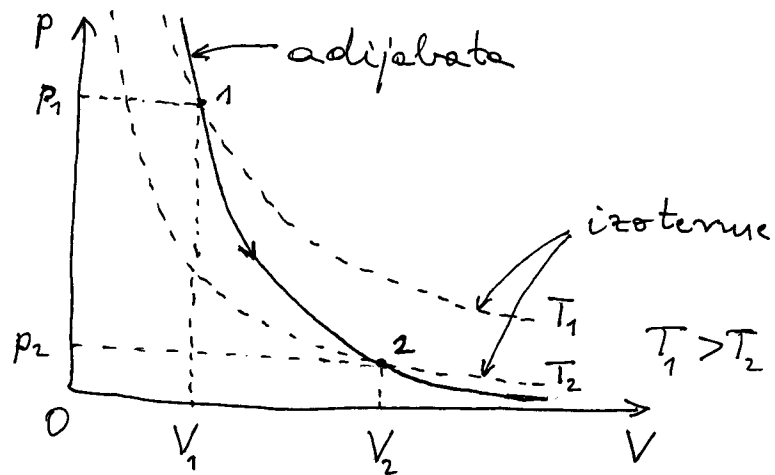
Koeficijent γ smo već susreli kod razmatranja toplinskih kapaciteta u odjeljku 7.11.

Tada smo ga definirali kao omjer $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$. No, za idealan plin smo također dobili općenito $C_p = C_v + \nu R$, tako da je $\gamma = \frac{C_v + \nu R}{C_v} = 1 + \frac{\nu R}{C_v}$, što odgovara izrazu koji smo primijenili u ovom odjeljku.

Podsjetimo još jednom da je za dvoatomne plinove $C_v = \frac{5}{2} \nu R$, pa vrijedi $\gamma = 1,4$.

Jednadžbu adijabate s $\gamma = 1,4$ smo rabili kod izračunavanja brzine zvuka u OF3.

Na kraju, razmotrimo još i promjenu temperature idealnog plina u adijabatskoj ekspanziji. U tom procesu, idealan plin vrši rad nad okolinom na račun smanjenja svoje energije. No, energija idealnog plina ovisi samo o njegovoj temperaturi (broj molova plina smatramo zadanim), pa možemo zaključiti da se pri adijabatskoj ekspanziji idealan plin hladi, tj. smanjuje mu se temperatura od neke početne T_1 na neku nižu konačnu temperaturu T_2 .



Početno i konačno stanje u nekom procesu adijabatske ekspanzije leže na dvjema različitim izotermama. Za početno stanje vrijedi $p_1 V_1 = nRT_1$, a za konačno

stanje pišemo analogno $p_2 V_2 = nRT_2$. Rezumijsе, produkti tlaka i volumena su različiti $p_1 V_1 \neq p_2 V_2$ jer je $T_1 \neq T_2$. Izvršeni rad možemo izraziti pomoću razlike temperature

$$W = - \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1} = - \frac{nR(T_1 - T_2)}{\gamma - 1} = -C_V(T_1 - T_2)$$

gdje smo još uzeli u obzir da je $\gamma - 1 = \frac{nR}{C_V}$. Ovo je očekivani rezultat jer je $C_V \Delta T$ promjena energije sustava kod promjene temperature uz konstantan volumen, no kod idealnog plina energija ionako ne ovisi o volumenu, nego samo o temperaturi. Stoga je $C_V = \frac{nR}{\gamma - 1} = \text{konst.}$ čak i kod razmatranja ekspanzije plina.

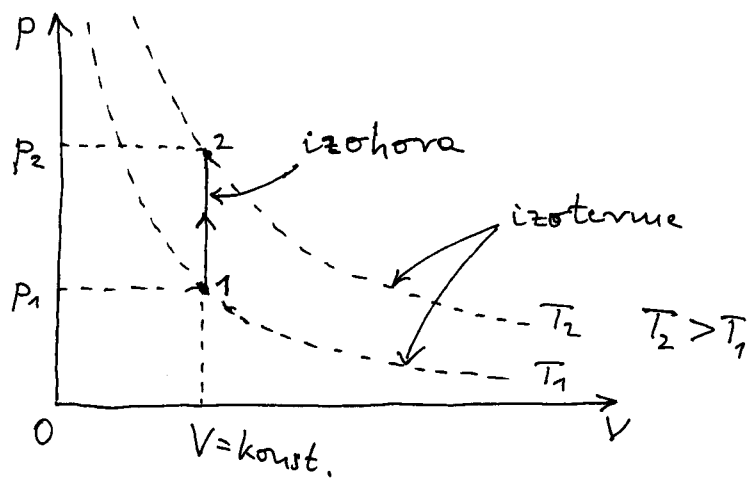
Izvršeni rad može se izraziti i na niz drugih načina koji se dobiju preobrazbom gornjeg izraza pomoću jednadžbe stanja idealnog plina. Pogodan oblik za izračun rada ovisi o veličinama koje se vrijere u početnom i konačnom stanju.

8.3. Izohorni proces

Proces koji se odvija kod stalnog volumena sustava ($V = \text{konst.}$) naziva se izohornim.

Razumije se, tada nema izmjenjive rade s okolinom, a interesantna veličina je izmijenjena toplota Q .

Ako npr. grijemo idealan plin kod konstantnog volumena, njegova se temperatura povećava. Proces možemo prikazati u p - V dijagramu.



Toplotina dovedena idealnom plinu povećava njegovu energiju sukladno prvom zakonu termodinamike

$$Q = \Delta E = C_V (T_2 - T_1)$$

Kod izohornog procesa početno i konačno stanje izohore leže na različitim izotermama.

Ponekad su poznati početni tlak i temperatura (npr. normalan atmosferski tlak i temperatura), te se izmjeri konačan tlak. Moguće je lako odrediti i konačnu temperaturu putem jednadžbi stanja idealnog plina (uz $V = \text{konst.}$)

$$\left. \begin{array}{l} p_1 V = nRT_1 \\ p_2 V = nRT_2 \end{array} \right\} \Rightarrow T_2 = \frac{p_2}{p_1} T_1$$

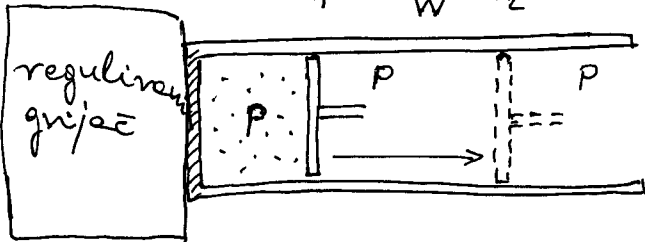
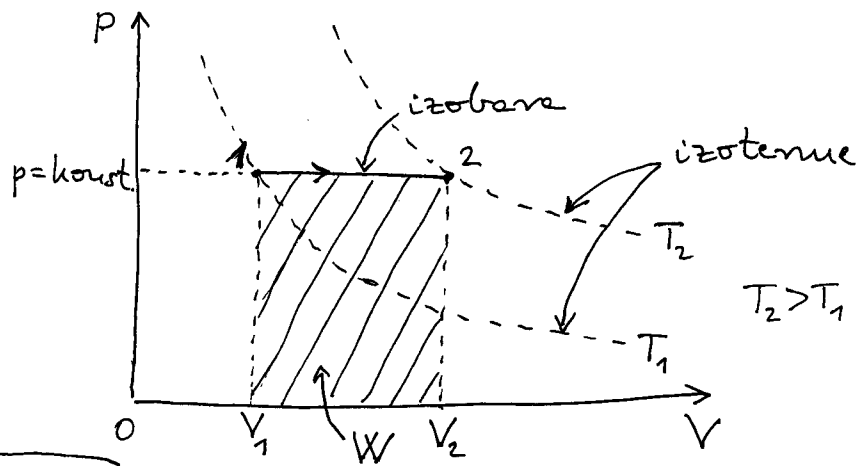
Isto tako, možemo odrediti količinu topline koja je predana sustavu idealnog plina

$$Q = C_V (T_2 - T_1) = C_V T_1 \left(\frac{p_2}{p_1} - 1 \right) = C_V T_1 \frac{p_2 - p_1}{p_1}$$

Obrnuto, znamo li koliko smo topline uložili u sustav idealnog plina u zadanom volumenu, možemo utvrditi koliko će se povećati tlak u sustavu.

8.4. Izobarni proces

Kada se promjena stanja sustava odvija uz stalan tlak ($p = \text{konst.}$) proces nazivamo izobarnim. Često je stalan tlak određen upravo putem normalnog atmosferskog tlaka.



Putem reguliranog grijača i toplinski vodljive stijenke cilindra predajemo plinu toplinu Q , a plin ekspanzira uz konstantan tlak i vrši rad nad okolinom. Iz I. zakona termod.

$$\Delta E = Q + W = Q - \int_1^2 p dV = Q - p(V_2 - V_1)$$

\uparrow
 $p = \text{konst.}$

No, promjena energije idealnog plina uvijek je vezana uz promjenu temperature $\Delta E = C_V \Delta T = C_V (T_2 - T_1)$, pa je dovedena toplina

$$Q = \Delta E + p(V_2 - V_1) = C_V (T_2 - T_1) + p(V_2 - V_1)$$

Ovaj izraz možemo preinacirati pomoću jednadžbe stanja idealnog plina i svrsti ga samo na razliku temperature. Naime, $p = p_1 = p_2$, pa je $pV_1 = nRT_1$ i $pV_2 = nRT_2$, te dobivamo

$$Q = (C_V + nR)(T_2 - T_1) = C_p (T_2 - T_1)$$

Rezultat je očekivan, te smo ga mogli i odmah napisati poznavajući definiciju veličine C_p .

Napomena:

Predena toplina uz konstantan tlak može se formalno izraziti kao promjena entalpije sustava (idealnog plina)

$$\begin{aligned} Q &= \Delta E + p(V_2 - V_1) = (E_2 - E_1) + p_2 V_2 - p_1 V_1 = \\ &= (E_2 + p_2 V_2) - (E_1 + p_1 V_1) = H_2 - H_1 = \Delta H \end{aligned}$$

8.5. Maksimalan tehnički koristan rad

Razmotrimo neke tipične procese sa zrakom (N_2 i O_2), ili drugim plinom, koji se odvijaju u standardnim tehničkim uvjetima, gdje deo okoline čini atmosfera na normalnom tlaku p_0 i temperaturi T_0 .

a) Rad iz spremnika sa stlačenim zrakom

Ako imamo neki spremnik u kojemu se nalazi stlačen zrak, možemo reći da nam je na raspolaganju jedna zalika koja nam omogućuje dobivanje tehnički korisnog rada. Razmotrimo ovo pitanje.

Svaki spremnik ima stijenke koje su vodilci toplote (bolji ili lošiji), tako da se dovoljnim stajanjem uspostavi toplinska ravnoteža stlačenog zraka i okolne atmosfere na temperaturi T_0 .

Ako dopustimo ekspanziju stlačenog zraka od početne vrijednosti tlaka p_1 do konačne vrijednosti p_0 , kada je ostvarena ravnoteža s okolnom atmosferom, sustav zraka iz

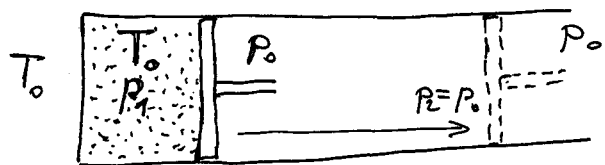
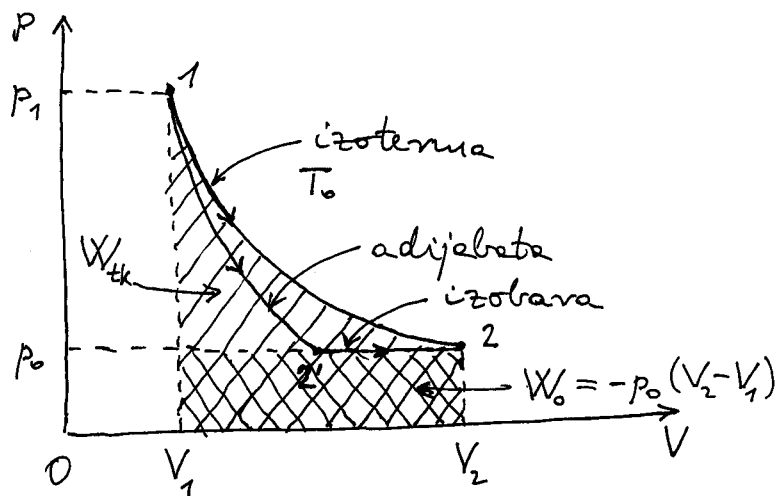
spremnika izvršit će neki rad W , koji se sastoji od rada W_0 prema okolnoj atmosferi (neminovano, ali beskoristan rad), te tehnički korisnog rada W_{tk} prema nekoj mehaničkoj okolini

$$W = W_0 + W_{tk} = -p_0(V_2 - V_1) + W_{tk}$$

gdje je V_1 početni volumen stlačenog zraka, a V_2 konačni volumen nakon uspostave ravnoteže. Rad koji se vrši prema okolnoj atmosferi odvija se pod stalnim tlakom p_0 . Postavlja se pitanje pod kojim uvjetima će W_{tk} biti maksimalan, te koliko tada iznosi.

Stlačen zrak ima je na početku temperaturu T_0 , a istu temperaturu ima i na kraju procesa. Tijekom ekspanzije, zrak se nije mogao ugrijati iznad temperature T_0 (jer bi to značilo da toplina sama od sebe prelazi iz atmosfere na pretpostavljeni topliji sustav i dalje ga grije), ali je moguće da se sustav zraka

u spremniku prihvratno ohladi ispod T_0 .



Najveći ukupni rad W koji sustav stlačivog zraka može izvršiti je onaj koji se odvija gotovo ravnotežno na najvišoj mogućoj temperaturi T_0 . To je izotermni proces za koji nam je poznato rješenje (odjeljak 8.1.)

$$W = -p_1 V_1 \ln \frac{p_1}{p_0}$$

gdje je za konačan tlak napisano $p_2 = p_0$.

Taj rad odgovara cijeloj koso iscrtanoj (///) površini ispod izoterme u p - V dijagramu. Energija idealnog plina ovisi samo o temperaturi, pa nema razlike energije između stanja 1 i 2 (oba stanja su na istoj temperaturi T_0). Stoga energija za vršenje rada W dolazi od topline Q koja iz atmosfere prijeti u plin kroz tehnički vodljive stijenke cilindra.

Rad $W_0 = -p_0(V_2 - V_1)$ koji sustav plina (stlačivog zraka) izvrši za pomicanje stapa protiv atmosfere na tlaku p_0 , prikazan je na p - V dijagramu površinom iscrtanom kosim crtom drugog nagiba (\\\).

Preostaje maksimalan tehnički koristan rad W_{th} , koji je također naznačen na p - V dijagramu.

$$W_{th} = W - W_0 = -p_1 V_1 \ln \frac{p_1}{p_0} + p_0(V_2 - V_1)$$

Budući da je $p_0 = p_2$, možemo pisati $p_0 V_2 = p_2 V_2$, a zatim $p_2 V_2 = p_1 V_1$ jer su stanja 1 i 2 na istoj izotermi. Tako možemo

$$p_0(V_2 - V_1) = p_0 V_2 \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) = p_1 V_1 \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) = p_1 V_1 \left(1 - \frac{p_2}{p_1}\right) = p_1 V_1 \left(1 - \frac{p_0}{p_1}\right)$$

Konačno možemo pisati objedinjeno

$$W_{\text{tk}} = -p_1 V_1 \left(\ln \frac{p_1}{p_0} - 1 + \frac{p_0}{p_1} \right)$$

U p-V dijagramu zorno je prikazana i alternativa po kojoj se stlačeni zrak najprije rastže adijabatski od stanja 1 do stanja 2', a zatim izoborno do konačnog stanja 2. Tehnički koristan rad bio bi očito manji nego kod izotermne ekspanzije.

Korisno je razliku između navedena dva slučaja razmotriti u svjetlu II. zakona termodinamike. U oba slučaja smetamo da se rad odvija dovoljno polagano da taj proces bude gotovo ravnotežan (tj. ne javlja se gradijent tlaka u sustavu), pa se ne povećava entropija sustava, niti okolne atmosfere.

Napomena:

Možemo imati na umu da silu na step s vanjske strane uzrokuje atmosferski tlak p_0 i sila reakcije mehaničke okolice koja prima tehnički koristan rad.

Razlika između dva procesa javlja se kod izmjene topline. U izotermnom procesu, koji se odvija vrlo polagano, stlačeni zrak u cilindru i okolna atmosfera, koja predstavlja toplinski spremnik, nalaze se na istoj temperaturi T_0 . Stlačeni zrak primi toplinu Q , pa mu entropija poraste za $\Delta S = \frac{Q}{T_0}$, a okolna atmosfera izgubi toplinu $-Q$, pa joj se entropija smanji za $\Delta S_0 = \frac{-Q}{T_0}$. Ukupna promjena entropije je nula ($\Delta S_{\text{uk}} = \Delta S + \Delta S_0 = 0$). Tada je tehnički koristan rad maksimalan.

Ako je toplinske vodljivost stijenke cilindra mala, nastat će isprva ekspanzija zraka praktički bez primanja topline iz atmosfere, tj. adijabatski do stanja 2' kada se tlak zraka u cilindru izjednači s atmosferskim tlakom p_0 . No, u adijabatskoj ekspanziji idealni plin se ohladi jer je izvršio rad prema okolini na račun smanjenja vlastite energije. To se može zorno pratiti na p-V dijagramu, gdje stanje 2' očito

leži na nekoj izotermi T' za koju je $T' < T_0$.

Tako pothladeni zrak počinje primati toplinu iz atmosfere i time se grije sve do izjednačenja temperatura u stanju 2.

Na, kod procesa uspostave toplinske ravnoteže između hladnijeg i toplijeg tijela (konačno razlike temperatura) uvijek poraste ukupna entropija $\Delta S_{uk} > 0$ jer se entropija hladnijeg tijela povećava za veći iznos od onoga za koji se entropija toplijeg tijela smanji (v. 2. poglavlje). To je toplinski neravnotežan proces ako se gleda ukupni sustav. U tom slučaju, tehnički koristan rad je manji od maksimalnog.

Do navedenih tvrdnji mogli smo doći i putem razmatranja Gibbsove slobodne energije $G = E - TS + pV$, odnosno funkcije $G_0 = E - T_0 S + p_0 V$ koja je relevantna kod uspostave ravnoteže sa toplinskim i tlačnim spremnikom na temperaturi T_0 i tlaku p_0 , kojega čini okolna atmosfera. Tehnički koristan rad je

$$|W_{tk}| \leq |\Delta G_0|$$

gdje je $\Delta G_0 = G_{02} - G_{01}$ razlika između konačnog stanja 2 i početnog stanja 1. Inače

$$\Delta G_0 = \Delta E - T_0 \Delta S + p_0 \Delta V$$

"0" jer su stanja 1 i 2 na istoj temperaturi

Stoga rezultat glasi

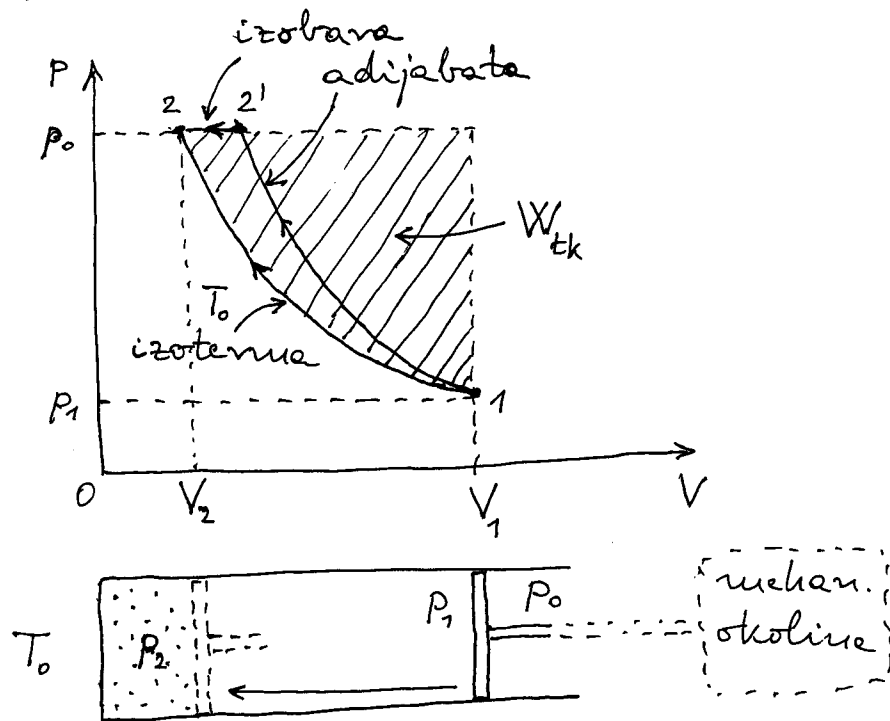
$$|W_{tk}| \leq | -T_0 \Delta S + p_0 \Delta V |$$

Znak jednakosti vrijedi za izotermni proces u kojemu je $\Delta S_{uk} = 0$, a u svim drugim procesima gdje ukupna entropija poraste $\Delta S_{uk} > 0$, iznos tehnički korisnog rada je manji od maksimalnog.

b) Rad iz spremnika s podtlakom

Tehnički koristan rad možemo dobiti i u slučaju kada nam ne raspoložuju stoji spremnik zrake s podtlakom, tj. tlakom p_1 koji je manji od tlaka okolne atmosfere p_0 ($p_1 < p_0$). Ako je takav sustav u cilindru s pomičnim stapom, može se dopustiti kompresija sustava od početnog volumena V_1

na manji volumenu V_2 dok se ne izjednače tlak u sustavu s ovim u okolnoj atmosferi $p_2 = p_0$.



Tehnički koristan rad nastaje tako što step djeluje nekom silom (vuče) na mehaničku okolinu dok se pomice od početnog do konačnog položaja.

Sve jednadžbe za ovaj proces formalno su iste kao i u prethodnom slučaju sa zalikom stlačenog zraka. Jedino u ovom

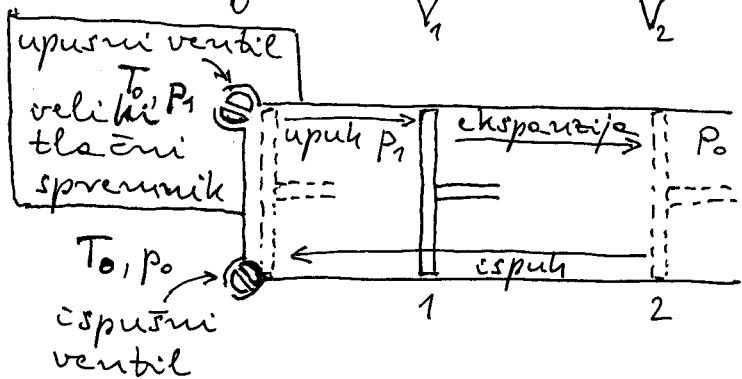
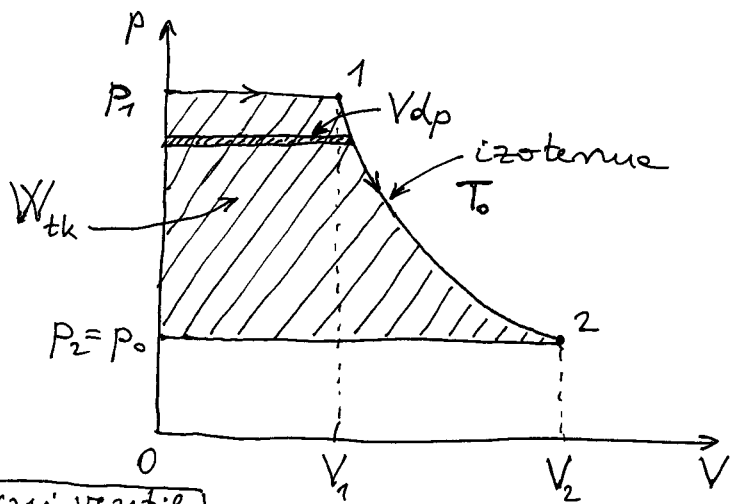
slučaju valja imati na umu da je $V_1 > V_2$, te $p_1 < p_0$.

Gledano grafički na p-V dijagramu, rad što ga izvori okolne atmosfere potiskujući step iznosi $|p_0(V_2 - V_1)|$, što odgovara površini velikog pravokutnika na dijagramu. Dio tog rada utroši se na kompresiju zraka u cilindru $|\int_1^2 p dV|$, što odgovara površini ispod izoterme, ili nešto većoj površini ispod adijabate i izobare. Preostali dio predstavlja tehnički koristan rad $|W_{tk}|$, obilježen kosim crtama na dijagramu.

I u ovom slučaju nalazimo da se maksimalan tehnički koristan rad može dobiti u izotermnom procesu. Kao što je obrazloženo u prethodnom slučaju, kod izoternog procesa je $\Delta S_{uk} = 0$, dok je kod drugih procesa (npr. dijelom adijabatski, a zatim izobarno) $\Delta S_{uk} > 0$, te je tehnički koristan rad manji.

c) Rad iz procesa izmetu dva stalna tlaka

Prethodni primjeri odnosili su se na jednokratne procese koji završavaju uspostavljanjem ravnoteže. U praksi se postavlja veliki tlačni spremnik zraka iz kojega se upušta zrak u cilindar s pomičnim stupom, a cilindar ima i ispušni ventil, tako da se step pomiče uzimajući prva naprijed (postup) i natrag (ustup). Na tome principu rade upr. pneumatski aleti.



Proces počinje otvaranjem upusnog ventila tako da u cilindar ulazi stlačeni zrak, a step se pomiče do nekog položaja 1 kada se upusni ventil zatvori. Tijekom upuke, zrak izvrši rad $p_1 V_1$, no dio tog rada $p_0 V_1$ utroši se za potiskivanje okolne atmosfere, tako da za tehnički koristan rad, koji se putem stape prenosi na mehaničku okolinu iznosi $(p_1 - p_0) V_1$, a grafički ga na p-V dijagramu predstavlja pravokutni dio iscrtane površine.

Napomene:

Liniju upuke u p-V dijagramu ne smijemo poistovjetiti s izoborom. Naime, izobara povezuje dva stanja određene (već postojeće) količine plina u promatranom volumenu koji se može mijenjati. Upuh predstavlja ulazak (dotad nepostojeće) mase plina u promatranu volumen. Zato početak upuke u p-V dijagramu nije obilježen kao neko stanje određene količine plina. Tek zatvaranjem upusnog ventila imamo stanje 1.

Proces od stanja 1 do stanja 2 odgovara u cijelosti onome što smo već obradili kao slučaj (a). Maksimalan tehnički koristan rad dobiva se u izotermnom procesu koji je prikazan u p-V dijagramu. Kada se dosegne stanje 2, koje predstavlja termodinamičku ravnotežu datog sustava zraka u cilindru s okolnom atmosferom, otvara se ispušni ventil tako da step u povratku (ustupu) slobodno istisne zrak iz cilindra. Pritom mehaničke okoline ne mogu vršiti rad jer su tlakovi s obje strane stepa izjednačeni (jednaki su p_0). Nakon toga zatvori se ispušni ventil i ponovo otvori upusni ventil prema tlačnome spremniku, te proces počinje iznova.

Iz oznaka na p-V dijagramu možemo uočiti da se tehnički koristan rad W_{th} može dobiti kao suma svih infinitesimalnih površina Vdp od p_1 do $p_2=p_0$,

dakle kao integral

$$W_{th} = \int_1^2 V dp \quad (W_{th} < 0 \text{ jer je } p_2 < p_1)$$

Integriranje po varijabli p je posebnost procesa koji se odvija između dva stalna tlaka.

U praksi se ne ide ~~za~~ tim da ekspanzija bude izotermna jer bi to bio prespor proces i stoga nesvrhovit. Adijabatski proces ekspanzije bio bi mnogo brži, ali bi dosegao manji volumen $V_2' < V_2$ (stanje 2' je prikazano u prethodno razmatranom slučaju (a)). Nakon dosegnutog stanja 2', mogao bi početi povrtak (ustup) stepa uz ispuh zraka koji je nešto hladniji od okolne atmosfere, ali ima isti tlak p_0 . Tehnički koristan rad bio bi u takvom procesu manji od maksimalnoga, no svrhovitost pneumatskog alata daje prednost brzini postupe i ustupe radnog stepa nego postizanju teorijski maksimalnoga tehnički korisnog rada.

8.6. Entropija idealnog plina

U odjeljku 7.4. (a prethodno još u odj. 2.6.) utvrdili smo da se kod suh sustava u gotovo ravnotežnom procesu entropija mijenja isključivo izmjenom topline

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

za konačnu promjenu entropije od stanja 1 do stanja 2, možemo izračunati integral

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{u gotovo ravnotežnom procesu})$$

Entropija je funkcija stanja sustava, pa je svejedno kojim putem računamo integral od 1 do 2, važno je samo da je proces stalno gotovo ravnotežan.

Provedimo sada račun za idealan plin kojemu poznajemo jednačinu stanja eksplicitno.

Prema I. zakonu termodinamike, imamo

$$dE = \delta Q + \delta W \quad \Rightarrow \quad \delta Q = dE - \delta W$$

No, energija odabrane količine idealnog plina ovisi samo o temperaturi plina,

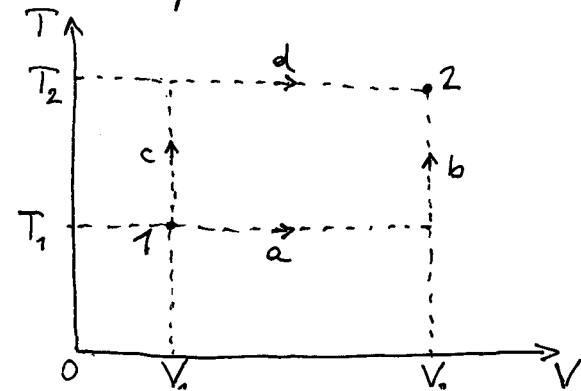
pa je promjena energije $dE = C_V dT$, gdje je C_V neovisno o temperaturi ($C_V = \text{konst.}$). Idealan plin vrši rad kada mijenja svoj volumen $\delta W = -pdV = -\frac{nRT}{V}dV$, gdje smo primijenili poznatu jednačinu stanja. Stoga možemo pisati

$$\delta Q = C_V dT + \frac{nRT}{V} dV$$
$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \left(C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \right)$$

Ako je stanje 1 određeno nekom temperaturom T_1 i volumenom V_1 (time je ujedno određeni i tlak $p_1 = \frac{nRT_1}{V_1}$), a stanje 2 parametrima T_2, V_2 i p_2 , nalazimo rezultat integracije u obliku

$$S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Prikažimo stanje 1 i 2 u T-V dijagramu



Od stanja 1 do stanja 2 možemo doći na bezbroj mogućih načina (gotovo neverovatnih procesa). Na dijagramu su prikazane samo dva jednostavna načina.

Ako krenemo najprije izotermnim procesom na T_1 , a zatim nestetivno izohornim na V_2 , tj. slijedimo put 1-a-b-2, možemo izračunati promjene entropije po segmentima:

$$\text{Duž puta (a) je } dT=0 \Rightarrow \Delta S_a = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\text{Duž puta (b) je } dV=0 \Rightarrow \Delta S_b = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Ukupna promjena entropije $\Delta S_a + \Delta S_b$ daje ispravan rezultat kao $S_2 - S_1$.

Ako pak najprije krenemo izohornim procesom na V_1 , a zatim okončamo put izotermno na T_2 , tj. slijedimo put 1-c-d-2, dobivamo po segmentima:

$$\text{Duž puta (c) je } dV=0 \Rightarrow \Delta S_c = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\text{Duž puta (d) je } dT=0 \Rightarrow \Delta S_d = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Lako uočavamo da je ukupna promjena entropije $\Delta S_c + \Delta S_d$ opet jednaka prijašnjoj razlici $S_2 - S_1$.

Konačno, u općenitom slučaju možemo ići od stanja 1 do stanja 2 preko nekog niza

stanja (V', T') , (V'', T'') , itd. rezultat će uvijek biti isti jer za logaritme vrijedi

$$\ln \frac{T'}{T_1} + \ln \frac{T''}{T'} + \ln \frac{T_2}{T''} = \ln \frac{T' T'' T_2}{T_1 T' T''} = \ln \frac{T_2}{T_1}$$

te analogno i za volumene.

Uojnili smo se, dekle, i izravnim računanjem da integral $\int dS$ ne ovisi o putu kojim se integriramo, što znači da je dS uistinu totalni diferencijal funkcije stanja.

Možemo također izravnim računanjem pokazati da toplina i rad nisu funkcije stanja sustava. Ako idemo putem 1-a-b-2, dobivamo

$$Q_{1ab2} = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + C_V (T_2 - T_1)$$

$$W_{1ab2} = -nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Ako pak idemo putem 1-c-d-2, nalazimo

$$Q_{1cd2} = C_V (T_2 - T_1) + nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{1cd2} = -nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Jamijerjeme toplina i rad ovisi o putu kojim smo išli od stanja 1 do stanja 2.

Konечно je na ovome mjestu usporediti prethodno dobiveni izraz za $S_2 - S_1$, u kojemu se pojavljuju temperature i volumeni u dvama stanjima, s izrazom za entropiju koji smo izveli u odjeljku 3.3. nakon detaljnog razmatranja perbitičke funkcije

$$S = Nk_B \left(\frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi h^2} + \ln \frac{V}{N} - \frac{3}{2} \ln \frac{1}{k_B T} + 1 \right) + \frac{\bar{E}}{T}$$

Zamjenimo produkt Nk_B s νR , te uvažimo da je $C_V = \frac{3}{2} \nu R$, budući da se govori izraz odnosi eksplicitno na jednoatomni plin.

Nadalje, uvažimo da energija idealnog klasičnog plina ovisi samo o temperaturi, pa je $\frac{\bar{E}}{T} = \text{konst.}$ za danu količinu plina.

Lako uvidimo da se razlike entropija $S_2 - S_1$, nakon pokratak članova koji ne ovise o temperaturi i volumenu, svodi upravo na izraz koji smo izveli integriranjem $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$ u ovome odjeljku.

Pokazali smo, dakle, konzistentnost izraza za entropiju u statističkoj fizici i termodinamici.

Vratimo se ponovo na izraz

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V}$$

ponovo kojega smo integriranjem dobili izraz za razliku entropija $S_2 - S_1$ u varijablima T i V . Pomodu jednadžbe stanja idealnog plina, možemo prići na druge varijable, npr. na T i p .

$$pV = \nu RT$$

$$pdV + Vdp = \nu R dT \quad | : pV$$

$$\frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = \frac{dT}{T}$$

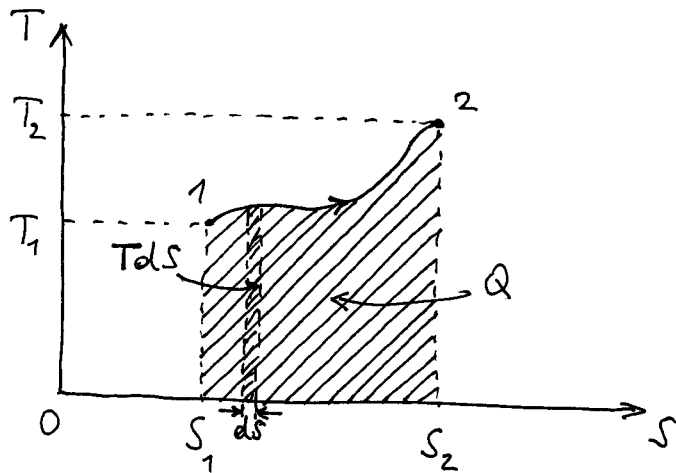
$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \nu R \left(\frac{dT}{T} - \frac{dp}{p} \right) = \underbrace{(C_V + \nu R)}_{C_P} \frac{dT}{T} - \nu R \frac{dp}{p}$$

$$dS = C_P \frac{dT}{T} - \nu R \frac{dp}{p}$$

Dobili smo alternativni izraz za dS , pa tako i za razliku entropija

$$S_2 - S_1 = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} - \nu R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Često je praktično prikazati neki proces u T-S dijagramu jer se tada može zorno pratiti količina izmijenjene topline Q (dok je za zorno praćenje izmijenjenog rada W pogodan prikaz procesa u p-V dijagramu). Prikazimo općenito neki proces koji se odvija (gotovo ravnotežno) od stanja 1 do stanja 2.

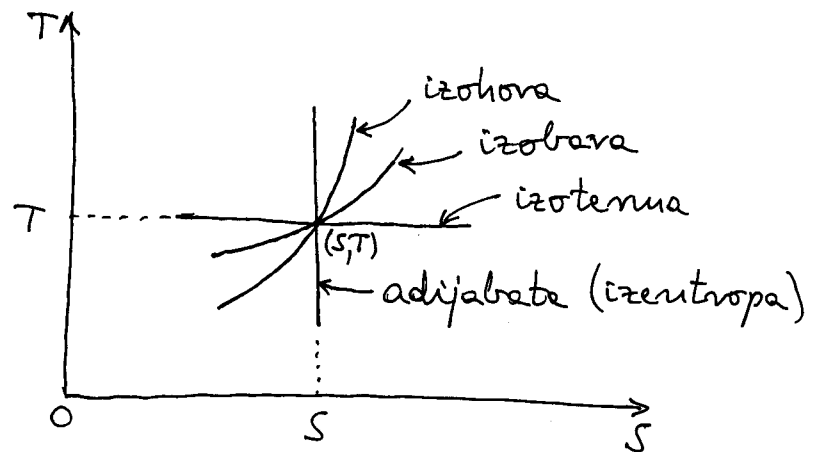


$$\delta Q = T ds \Rightarrow Q = \int_1^2 T ds$$

Izmijenjena toplina jednaka je grafičkoj površini ispod krivulje koja prikazuje dati proces u T-S dijagramu.

Važno je znati na pojedinim dijagramima

prikazivati jednostavne procese u kojima je jedna od veličina (p, V, T, S) konstantna. U p-V dijagramu jednostavne su linije p=konst. (izobara) i V=konst. (izohora) kao ravne horizontalne, odnosno vertikalne crte, dok su T=konst. (izoterma) i S=konst. (adijabata, ili izentropa) zakrivljene kao hiperbole. U T-S dijagramu je upravo suprotno, tj. izoterma i adijabata (izentropa) su ravne horizontalne, odnosno vertikalne crte, dok su izobara i izohora zakrivljene. Nacrtajmo sve četiri linije kako one izgledaju u okolini neke točke (S, T), tj. u okolini nekog stanja kroz koje prolazi sustav tijekom odgovarajućeg procesa.



Izohora i izobara se razlikuju po nagibu tangente u točki (S, T) u kojoj se sijeku. To je lako pokazati koristeći se prethodno izvedenim izrazima

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dp}{p}$$

Za izohoru je $dV=0$, pa iz prvog izraza slijedi

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_v}$$

Za izobaru je pak $dp=0$, pa iz drugog izraza za dS dobivamo

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p} = \frac{T}{C_v + nR}$$

gdje smo još iskoristili poznati odnos za toplinske kapacitete idealnog plina. Očito je nagib tangente (derivacija u danoj točki) izobare manji od onoga za izohoru, pa je tako i nacrtano na prethodnom dijagramu. Također vidimo da za veća temperatura T, nagibi postaju veći.

8.7. Smjesa različitih idealnih plinova

Često imamo smjesu kemijski različitih idealnih plinova koji koegzistiraju bez stupanja u uzajamne kemijske reakcije. Očiti primjer je zrak koji se sastoji od dušika N_2 i kisika O_2 , te drugih plinova u znatno manjem udjelu.

Za idealan plin uvijek vrijedi jednačina stanja

$$pV = nRT$$

gdje je n broj molova plina. Pritom je svejedno o kojoj se kemijskoj vrsti plina radi. Prema tome, možemo imati n molova tako da ih čini n_1 molova jednog plina, n_2 molova nekog kemijski drukčijeg plina, itd.

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_s = \sum_{i=1}^s n_i$$

Uvrštavanjem u jednačinu stanja idealnog plina, nalazimo jednostavno

$$p = \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V} + \dots + \frac{n_s RT}{V} = p_1 + p_2 + \dots + p_s = \sum_{i=1}^s p_i, \text{ gdje je } p_i = \frac{n_i RT}{V}$$

Velicina p_i naziva se parcijalni tlak i -te vrste idealnog plina u volumenu V . To je tlak koji bi postojao kada bi se n_i molova idealnog plina smjestili sami u cijeli volumen V .

Iskazani rezultat naziva se Daltonov zakon za smjesu idealnih plinova. On kaže da je tlak smjese jednak zbroju parcijalnih tlakova pojedinih idealnih plinova.

Lako uočavamo da je Daltonov zakon logična posljedica glavne pretpostavke o idealnom plinu po kojoj se interakcije među česticama mogu zanemariti u ukupnoj energiji plina. Stoga se čestice (molekule) svakog od pojedinih plinova u smjesi rasprostiru u cijelome raspoloživom volumenu V kao da drugih plinova niti nema, pa tvore odgovarajući tlak p_i .

Kada se govori o sastavu neke smjese idealnih plinova, često se navodi

molemski udio pojedinog plina

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^s n_i} = \frac{n_i}{n}, \quad \sum_{i=1}^s x_i = 1$$

Moguće je definirati i tzv. volumenski udjeli pojedinih plinova

$$y_i = \frac{V_i}{V}, \quad V_i = \frac{n_i RT}{p}$$

gdje je V_i zamišljeni volumen u kojemu bi n_i molova i -tog plina sami za sebe stvarali tlak p , kao što ga stvara cijela smjesa u cijelome volumenu V . Lako je utvrditi da je $V_i = \frac{n_i}{n} \frac{n RT}{p} = \frac{n_i}{n} V = x_i V$, pa je $x_i = y_i$, tj. volumenski udjeli su zapravo isto što i molemski.

Mo, zamislimo sada da su ti idealni plinovi uistinu početno odijeljeni nekim pregradama, svaki u svome volumenu V_i , ali svi na istoj temperaturi T i tlaku p . Oni su, dakle, u

termodinamičkoj ravnoteži što se tiče temperature i tlaka. Postavlja se pitanje što bi se dogodilo kada bi u nekome trenutku pregrade među idealnim plinovima bile uklonjene. Što se tiče temperature i tlaka, ne bi se dogodila nikakva promjena. Međutim, logično je očekivati da će se kroz neko vrijeme plinovi izmiješati u cijelome volumenu V . Temperatura svakog pojedinog plina ne će se promijeniti, odnosno svjera će imati tu istu temperaturu. Na proces širenja pojedinog i -tog plina možemo gledati ovako. U početnom stanju, i -ti plin je bio u volumenu V_i , ali sam za sebe, tako da mu je tlak iznosio p . U konačnom stanju, taj se plin proširi na volumen V , ali tada ima tlak p_i (parcijalni tlak). Promjenu entropije i -tog plina možemo izračunati putem izraza u kojemu se iskazuje promjena

volumena i -tog plina

$$\Delta S_i = n_i R \ln \frac{V}{V_i} = n_i R \ln \frac{1}{x_i}$$

gdje smo uvažili da je $\frac{V_i}{V} = y_i = x_i$, kako smo prethodno utvrdili.

Alternativno, možemo upotrijebiti izraz u kojemu se iskazuje promjena tlaka i -tog plina

$$\Delta S_i = -n_i R \ln \frac{p_i}{p} = -n_i R \ln x_i$$

jer je za $T = \text{konst.}$ za i -ti plin $p_i V = p V_i$ ($p_i V_i$ predstavlja početno stanje, a konačno stanje je dano se p_i i V).

Očito je da su govije dva izraza za ΔS_i potpuno jednake. Zbog $x_i < 1$ imamo uvijek $\Delta S_i > 0$, tj. entropije i -tog plina se poveća kada se on rasprostrani u cijelome volumenu.

Potpunim miješanjem dotad odvojenih idealnih plinova poveća se njihova ukupna entropija

$$\Delta S = \sum_{i=1}^s \Delta S_i = R \sum_{i=1}^s n_i \ln \frac{1}{x_i}$$

Proces miješanje različitih plinova je irverzibilan.

Napomena:

Ovdje smo razmatrali slobodnu ekspanziju nekog idealnog plina od početnog volumena V_i na puni volumen V . Pritom razmatramo i-ti plin ne nailazi ni na kakav otpor (sui su plinovi idealni, pa se interakcije među česticama mogu zanemariti). Stoga u slobodnoj ekspanziji idealan plin ne troši svoju energiju, te mu se temperatura ne smanjuje. Slobodna ekspanzija bi odgovarala slučaju izuzetno brzog pomaka stapa prema nekom većem volumenu cilindra tako da uz stap ostane trenutno potpuni vakuum. Plin se u takvoj situaciji nalazi u neravnotežnom stanju u cilindru, te se proces širenja u cijeli volumen odvija kao uspostava ravnoteže, što znači razvoj prema stanju veće (maksimalne) vjerojatnosti, a to pak znači povećanje entropije do maksimuma.

Proces slobodne ekspanzije ne možemo prikazivati ni na kakvom dijagramu stanja jer neravnotežnom stanju uopće ne možemo pripisati odgovarajuće varijable p, V , itd.

Ze razliku od slobodne ekspanzije, proces gotovo ravnotežne adijabatske ekspanzije je onaj koji se odvija dovoljno sporo tako da u svakome trenutku možemo reći koliko iznose varijable p, V , itd., pa se proces može ucrtati u neki od dijagrama stanja i tako analizirati. Da bi se ostvario tako spor proces, stap mora biti povezan s nekom mehaničkom okolinom, koja na djelovanje stapa uzvraća silom reakcije. U procesu adijabatske gotovo ravnotežne ekspanzije, idealan plin vrši rad prema (mekaničkoj) okolini i to na račun smanjenja svoje energije. Zato se plin hladi u takvoj ekspanziji. Što se tiče entropije, ona se ne mijenja u takvom procesu (jer nema izmjene topline s okolinom, a rad se odvija gotovo ravnotežno). Prema tome, gotovo ravnotežna adijabatska ekspanzija i kompresija su izentropski procesi, pa na dijagramima stanja adijabatu poistovjećujemo s izentropom.

9. TERMODINAMIKA AGREGATNIH STANJA

ČISTE TVARI

Pod pojmom čiste tvari (engl. pure substance) podrazumijeva se sustav kemijski istovrsnih molekula koje opstaju kao jedinice u svim agregatnim stanjima. U ovom razmatranju isključuju se bilo kakve kemijske reakcije s drugim tvarima (npr. stijenke posude) ili raspad molekula u ekstremnim uvjetima.

9.1. Realni plinovi

U prethodnom poglavlju obradili smo detaljno termodinamičko ponašanje idealnog plina. Za njega vrijedi jednačina stanja $pV = nRT$. Matematički gledano, mogli bismo zamisliti da $V \rightarrow 0$ (ekstremna kompresija), tako da tlak enormno poraste $p \rightarrow \infty$. Razumije se, takvo ponašanje je fizikalno nemoguće jer čak i kod maksimalnog zbijanja molekula jedne

do druge, dobili bismo nekakav konačni volumen, koji se ne može više smanjiti do nule. No i mnogo prije toga, prosječna udaljenost među molekulama smanjila bi se na iznos koji bi namirio zahtjeve koji su uvjet za idealan klasični plin.

Van der Waals je u 19. st. razumetkao moguću jednadžbu za opisivanje stanja realnog plina čije ponašanje odstupa od idealnog. Za jedan mol tvari ($n=1$), van der Waalsova jednadžba glasi

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

gdje je v označen volumen koji se odnosi na 1 mol tvari, a pozitivne konstante a i b se utvrđuju empirijski za svaku pojedinu tvar. Logika postavljene jednadžbe je u tome da kod dovoljno velikih iznosa volumena v , možemo zanemariti član $\frac{a}{v^2}$ preme p , te član $-b$ preme v . Tada bismo imali $pV = RT$, tj. ponašanje idealnog plina, što se i

očekuje kada jednomo molu tvari stavimo na raspolaganje dovoljno velik volumen. Ako je plinu na raspolaganju manji volumen, možemo formalno upotrijebiti jednadžbu stanja idealnog plina, ali tako da računamo s volumenom $(v-b)$, tj. kao da je plinu na raspolaganju umanjeni volumen. Također, ne uferbo tlaka idealnog plina postavljamo uočanu vrijednost $(p + \frac{a}{v^2})$.

Navedene zamjene u odnosu na jednadžbu idealnog plina imaju mnogo značajnije posljedice nego što bi se to moglo činiti na prvi pogled. Važno je uočiti da se realan plin prema van der Waalsovom jednadžbi ne uvijek $pv = \text{konst.}$ za $T = \text{konst.}$ Dakle, u $p-v$ dijagramu izoterme za realan plin ne će biti hiperbola kao što je bila za idealan plin.

Za detaljnije spoznaje moramo razmotriti derivacije tlaka po volumenom koje će nam dati negativ izoterme u poji-

dimim točkama. Za idealan plin $p = \frac{RT}{v}$ imamo $(\frac{\partial p}{\partial v})_T = -\frac{RT}{v^2}$, što je uvijek negativna veličina koja se po iznosu smanjuje kada v raste, ali nikada ne dosegne nulu. Van der Waalsovom jednadžbu možemo napisati u obliku

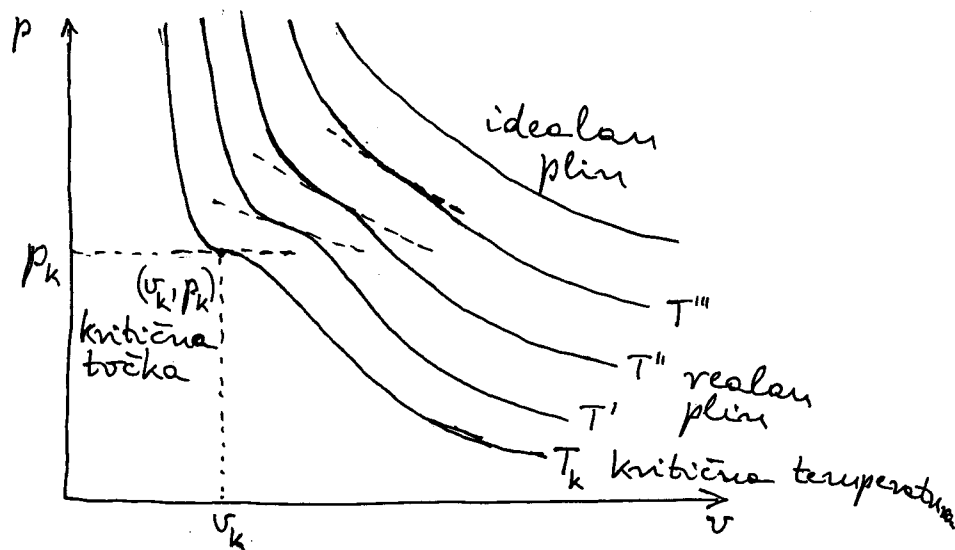
$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

te naći prvu derivaciju

$$(\frac{\partial p}{\partial v})_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}$$

Za male vrijednosti v , posebno kada $v \rightarrow b$, prvi (negativan) član postaje jako velik (čak divergira), pa je izoterme realnog plina strmije od one za idealan plin. U drugoj krajnosti, tj. za jako velik raspoloživ volumen, možemo zanemariti b prema v u nazivniku prvoga člana, te zanemariti drugi, pozitivan član $+\frac{2a}{v^3}$. Tada očekivamo dobiti da se realan plin u ponašanju približava

idealnom. Međutim, negdje između ovih graničnih slučajeva, nagib izotermne realnog plina postaje po iznosu manji od onoga za idealan plin zato što na prvi negativan član moramo zbrojiti drugi pozitivan član, koji u tom području nije više zanemarljiv. Na nekoj izotermi realnog plina pojavljuje se minimalan nagib za određenom vrijednost volumena v .



Minimalan nagib se javlja u točki infleksije izotermne realnog plina. Isto je temperatura niža ($T' < T'' < T'''$) minimalan nagib postaje po iznosu sve manji. To je razumljivo iz izvaza za derivaciju $(\frac{\partial p}{\partial v})_T$ kada prvi nega-

tivan član postaje sve manji po iznosu, te se može usporediti s drugim pozitivnim članom. Konačno, na nekoj temperaturi T_k (kritična temperatura) minimalan nagib izotermne realnog plina pada na nulu. To nastaje na nekom volumenu v_k i tlaku p_k za koje vrijede jednačine

$$p_k = \frac{RT_k}{v_k - b} - \frac{a}{v_k^2}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_k} = -\frac{RT_k}{(v_k - b)^2} + \frac{2a}{v_k^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_k} = \frac{2RT_k}{(v_k - b)^3} - \frac{6a}{v_k^4} = 0$$

Izjednačavanje druge derivacije s nulom osigurava da se radi o točki infleksije izotermne. Iz druge i treće jednačine uklanjanjem nekog premještanja jednog člana na drugu stranu jednačine, te dijeljenja dviju jednačina

$$v_k = 3b$$

To je razumljiv rezultat koji ukazuje na

značenje empirijske konstante b (ona je različita za različite tvari, no uvijek se odnosi na 1 mol tvari). Uvrštavanjem ovog rezultata u drugu jednadžbu lako dobivamo

$$RT_k = \frac{8}{27} \frac{a}{b}$$

a konačno uvrštavanje u prvu jednadžbu daje

$$p_k = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}$$

Za kritičnu točku van der Waalsova jednadžba donosi omjer

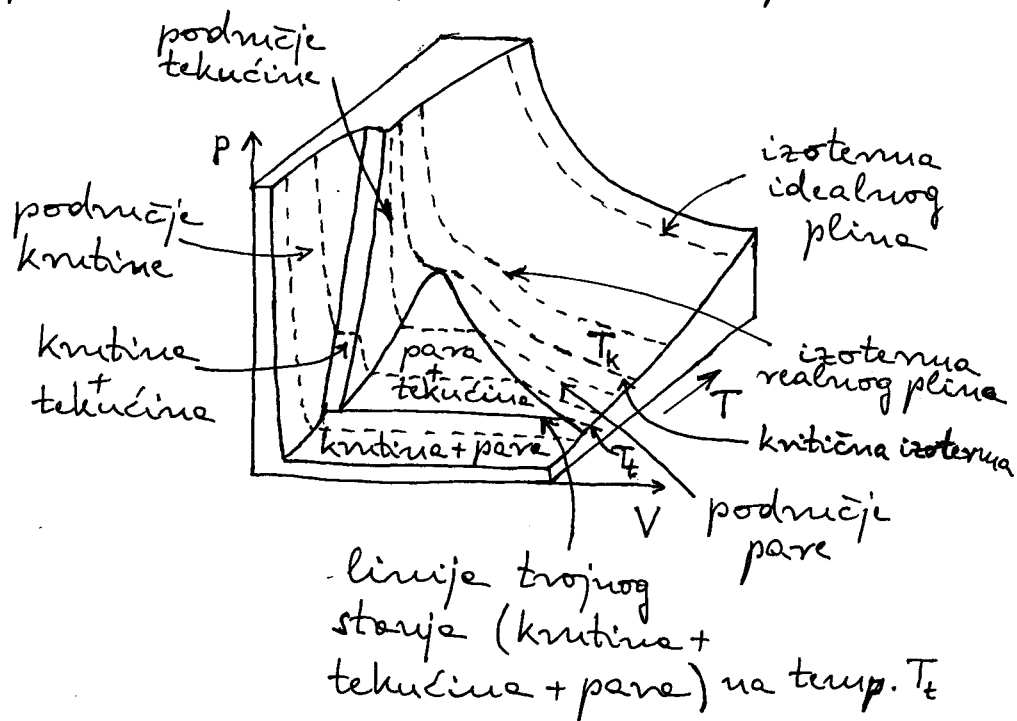
$$\frac{p_k V_k}{RT_k} = \frac{3}{8}$$

koji valja usporediti s omjerom $\frac{pV}{RT} = 1$, koji uvijek vrijedi za idealan plin.

Točne eksperimentalne vrijednosti za većinu plinova daju omjer $\frac{p_k V_k}{RT_k} \approx \frac{3}{8}$ (uglavnom u rasponu od $\frac{2,5}{8}$ do $\frac{1,5}{8}$), što znači da van der Waalsova jednadžba nije potpuno kvantitativno ispravna, ali daje ipak najbitnije kvalitativno ponašanje realnog plina s pojavom kritične točke.

9.2. PVT dijagrami stanja čiste tvari

Značenje kritične točke u ponašanju realnog plina možemo razumjeti tek u prikazu cjelovitog dijagrama stanja čiste tvari tako da se prate sve tri varijable p, V i T u trodimenzionalnom prikazu.



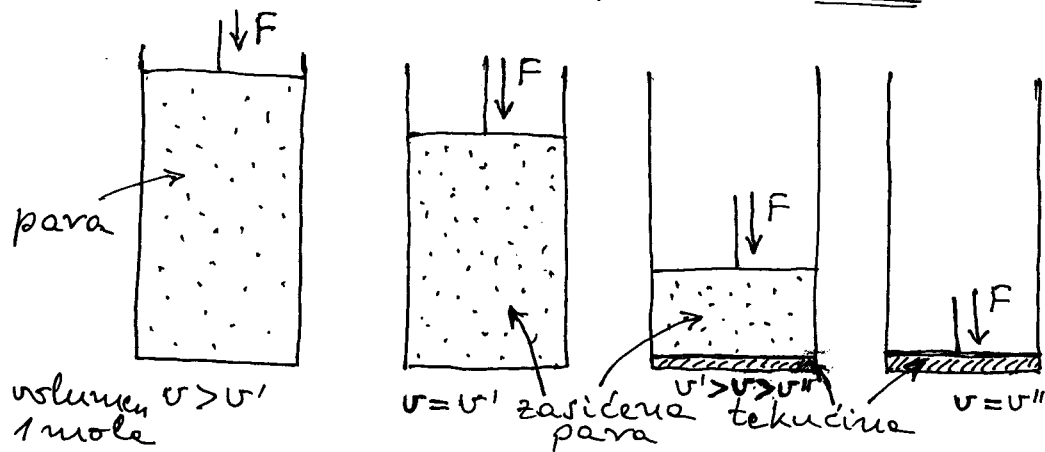
Za sve temperature iznad kritične temperature T_k , sustav je homogen, tj. molekule su jednoliko raspoređene u cijelome raspoloživom volumenu. Ako se volumen sustava jako smanji djelovanjem vanjske sile, mole-

kule plina će se znatno približiti, tako da nastane jako zgusnuti plin, kojega je veoma teško dalje stlačiti (načito izotermne enormno povećate). Međutim, dok je god $T > T_k$, ne će nastati kondenzacije molekula u tekućinu.

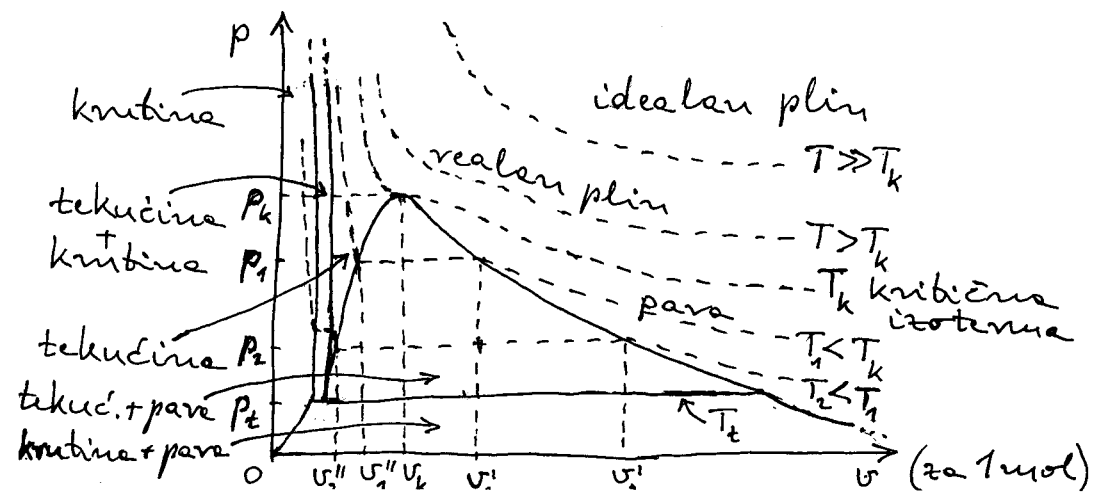
Tek na temperaturama $T < T_k$ javlja se mogućnost kondenzacije molekula u tekućinu. Ako je na raspolaganju dovoljno velik volumen, imat ćemo sve molekule u stanju pare (što je isto kao plin, ali se za $T < T_k$ uobičajeno ne zove "para" jer se na tim temperaturama daće ukapljiti). Smanjivanjem volumena djelovanjem vanjske sile (ali uz održavanje konstantne temperature npr. kontaktom s nekim toplinskim spremnikom), para se zgušnjuje i raste joj tlak. Kada se na danoj temperaturi dosegne određeni tlak, para postaje zasićena, što znači da tada počinje stvaranje sitnih kapičica tekućine. Tekućina je druga faza, odnosno drugo agregatno stanje iste tvari. Dvije

faze (tekućina i para) razlikuju se bitno po gustoći, a odijeljene su nekom granicom faza (površina tekućine). Tako sustav jedne te iste tvari postaje nehomogen u volumenu koji mu je na raspolaganju. Daljnjim smanjivanjem volumena ne može se povećati tlak pare koja je već zasićena, nego se molekule iz pare kondenziraju u tekućinu. Tako se proces pretvaranja pare u tekućinu odvija izotermno i izobarno.

Konkretno je zorno prikazati navedeni postupak uzimajući npr. 1 mol neke tvari u cilindru s pomičnim stopom na koji možemo djelovati vanjskom silom. Neke je stalno održavana temperatura $T < T_k$.



Kada je u cilindru samo zasićena para, ona zauzima volumen v' . Kada se volumen smanji na v'' , završen je proces kondenzacije svih molekula pare u tekućinu, tj. u volumenu v'' je samo tekućina. Omjer $\frac{v'}{v''}$ je obrnut od omjera gustoća zasićene pare i tekućine na datoj temperaturi. No, taj se omjer jako mijenja s temperaturom. Razmotrimo to pitanje promatrajući projekciju trodimenzionalnog p - V - T dijagrama na ravninu p - V . U tom dvodimenzionalnom prikazu su samo p i V varijable, a T može biti oduzeto kao fiksni parametar (projekcija izotermne iz p - V - T dijagrama u dvodimenzionalan p - V dijagram).

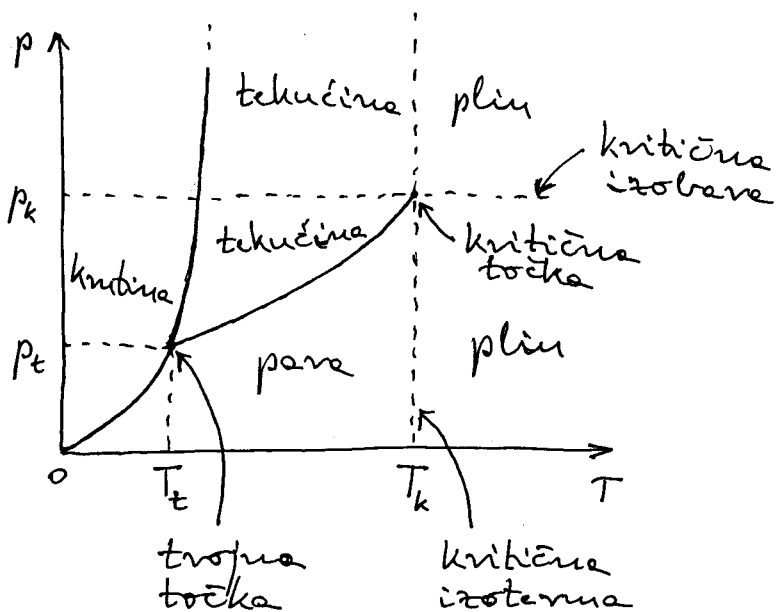


Na temperaturi $T_1 < T_k$ tekućina i para imaju različite koegzistencije kao dvofazni sustav na odgovarajućem tlaku p_1 . Na nižoj temperaturi $T_2 < T_1$, to se zbiva na nižem tlaku p_2 . Omjer $\frac{v'}{v''}$ je najveći na liniji triju faza (trojna točka na temperaturi T_t i tlaku p_t), a smanjuje se na višim temperaturama, odnosno višim pripadnim tlakovima. To znači da se tada smanjuje omjer gustoće tekućine prema gustoći pare. Kada se približimo kritičnoj temperaturi T_k , odnosno kritičnom tlaku p_k , izjednače se gustoće tekućine i pare, te na višim temperaturama i tlakovima nema pojave dviju faza različitih gustoća, tj. sustav može postojati samo kao homogena u cijelome raspoloživom volumenu.

Na temperaturama nižim od T_t (linija triju faza, ne može nastati tekućina, nego se para smanjivanjem volumena izravno kristalizira u knitinu. Omjer volumena

zadržane pare v' i kritine v'' još je veći nego kod pare i tekućine između T_t . Iz dijagrama se vidi da se proces kristalizacije pare u kritiku odvija na tlakovima ispod p_t . Obrnuti proces, tj. pretvaranje kritine u paru naziva se sublimacija.

Iz trodimenzionalnog p - V - T dijagrama možemo načiniti i "bočni" projekciju, pa dobiti p - T dijagram. U njemu se gubi informacija o promjeni volumena, ali je zgodno razmatrati izoterme i izobare, odnosno procese koji su njima određeni.



Projekcijom na p - T ravni, svako područje u kojem koegzistiraju dvije faze, postaje jedna linija. Na najvišim temperaturama i tlakovima imamo liniju koegzistencije kritine i pare. Ta linija završava u trojnoj točki koja nastaje projekcijom linije triju faza iz p - V - T dijagrama. Na tlaku nižem od p_t , kritina se grijanjem pretvara izravno u paru (sublimacija). Na tlaku koji je veći od p_t , kritina se grijanjem pretvara u tekućinu (taljenje, ili kopruenje). Očito je prema strujnoj krivulji na p - T dijagramu da temperatura taljenja raste u blagoj mjeri s tlaku pod kojim se ono odvija. Normalno talište je ono koje se odvija na normalnom atmosferskom tlaku, pa se ta temperatura najčešće navodi u tablicama za pojedine tvari.

Daljnijim grijanjem tekućina dolazi do vrelište, ukoliko je tekućina pod

tlakom manjim od kritičnog tlaka p_k .
U tom slučaju, za svaki tlak $p < p_k$,
tekućina dolazi do neke temperature
 $T < T_k$, koje predstavlja temperaturu vrenja
na tom tlaku. Ako se normalni atmos-
ferski tlak nalazi između p_z i p_k za
dane tvar, onda odgovarajuća temperatura
vrenja predstavlja normalno vrelište, koje
se također navodi u tablicama za razne
tvari. Vrenje je proces pretvaranje teku-
ćine u paru. Pritom se volumen znatno
povećava, kao što smo detaljno izlagali
u opisu p-V dijagrama, no u p-T dij-
gramu se to ne vidi (proces vrenja se
u p-T dijagramu odvija u jednoj jednoj
točki na liniji koje dijeli tekućinu od
pare). Tek kada se sve tekućina pretvori
u paru, moguće je daljnje povećanje
temperature pare (uz konstantan tlak).
Prelaskom preko kritične temperature T_k ,
pare postaje plin, samo po formalnom
nazivu, a zapravo se ništa fizikalno
ne mijenja.

Ako se cijeli proces odvija na nekom
tlaku koji je veći od kritičnog tlaka p_k ,
kubina će se rastopiti na odgovarajućoj
temperaturi (točka na strmoj liniji
koje dijeli kubinu od tekućine), no
daljnjim grijanjem tekućina ne može
doći do procesa vrenja u kojemu
koegzistiraju dvije faze. Tekućina se
grijanjem nešto rastopi (uz zadani tlak),
no prelaskom preko kritične temperature T_k
ne nastaju dvije faze, tek formalno kažemo
da se to zove plin pod visokim tlakom
(između teko zgušnjatog plina i tekućine
nema fizikalne razlike).

Umjesto upravo razmatranih izobarnih
procesu, možemo analizirati izotermne.
Ako upr. krenemo s parom na tempera-
turi $T < T_k$, te povećavamo tlak kojim je
para izložena (time smanjujemo volumen
u kojemu se para nalazi, no volumen
ne možemo izravno pratiti u p-T dijagramu),
dodi ćemo do točke ukapljivanja (isto što
i vrelište). Dakle, za danu temperaturu
 $T < T_k$ pare se ukapljuje na određenom

tlaku $p < p_k$. Kada se sve pare ukapli, možemo dalje stlačivati tekućinu (njen se volumen pritom vrlo malo smanjuje, ali tlak vrlo brzo raste). Tekućina je već od samog ukapljivanja "gusta", a daljnjim stlačivanjem postaje još malo gušća.

Ako pak krenemo s plinom na temperaturi većoj od kritične $T > T_k$, možemo plin stlačivati koliko god hoćemo, no nikada ga na toj temperaturi ne možemo ukapljiti. Plin samo postaje sve gušći i gušći i konačno postane tako gust na visokom tlaku da se fizikalno ne razlikuje od tekućine, tek ga iz formalnih razloga nazivamo plinom. Tijekom cijeloga procesa stlačivanja sustav je ostao homogen u cijelom raspoloživom volumenu (jedna jedina faza).

Iz navedenih razmatranja vidimo veliko značenje trojne točke i kritične točke. One su potpuno određene vrijednostima (T_t, p_t) i (T_k, p_k) . Uočimo da su temperatura i tlak intenzivne veličine,

tj. ne ovise o količini tvari.

Radi općeg smatranja, konisno je navesti te veličine za nekoliko tvari.

tvar	trojne točke	kritična točka
H_2O	$T_t = 273,16 \text{ K}$ $p_t = 612 \text{ Pa}$ $\frac{v'}{v''} = 2 \cdot 10^5$	$T_k = 647 \text{ K}$ $p_k = 220 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ $\frac{v'}{v''} = 1$
CO_2	$T_t = 216 \text{ K}$ $p_t = 5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ $\frac{v'}{v''} = 85$	$T_k = 304 \text{ K}$ $p_k = 74 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ $\frac{v'}{v''} = 1$
N_2	$T_t = 63 \text{ K}$ $p_t = 0,13 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ $\frac{v'}{v''} = 700$	$T_k = 126 \text{ K}$ $p_k = 34 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ $\frac{v'}{v''} = 1$
Ar	$T_t = 84 \text{ K}$ $p_t = 0,7 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ $\frac{v'}{v''} =$	$T_k = 151 \text{ K}$ $p_k = 48 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ $\frac{v'}{v''} = 1$

Naša su iskustva najviše vezana uz normalan atmosferski tlak (oko 10^5 Pa). U tom svjetlu možemo se osvrnuti na

vrijednosti izmjerene u tablici za neke tvari.
Za vodu se atmosferski tlak nalazi između p_t i p_k . Stoga na atmosferskom tlaku imamo prijelaz tekućine u paru (vrenje) i obrnuto (kondenzacija) na temperaturi $T = 373,16 \text{ K}$, koja je između T_t i T_k . Ako zatvorimo čistu tvar H_2O u neku posudu i hladimo je na $273,16 \text{ K}$, nastat će u njoj koegzistencija triju faza (led, tekućina i para) s time da će tlak u posudi biti jako nizak, svega $p_t = 612 \text{ Pa}$, što će rezultirati velikom silom vanjskog atmosferskog tlaka na stijenke posude (oprez od prsnuća posude!).

Za ugljični dioksid je p_t daleko iznad normalnog atmosferskog tlaka. Stoga CO_2 ne može postojati na normalnom tlaku kao tekućina, nego samo kao krutina (tzv. "suh led") i para. Stlačeni CO_2 iz čelične boce može se otvaranjem ventila preputiti adijabatskoj ekspanziji u kojoj se ohladi ispod temperature T_t i postane suhi led.

Na normalnom tlaku, suhi led se ne "topi" u tekućinu (zato se zove "suh led"), nego izravno sublimira u paru (grijanjem postaje plin).

Dušik i argon mogu se ukapljiti na normalnom tlaku jer je p_t nešto niži. Temperatura vrenja za dušik na normalnom tlaku iznosi 77 K , pa je dušik povoljna rashladna tekućina (besplatno je dostupan u proizvoljnim količinama iz atmosfere).

Što se tiče kritične točke, ona je za H_2O na relativno visokoj temperaturi T_k , a i tlak p_k je jako visok. Ugljični dioksid CO_2 je poseban po tome da mu je T_k baš oko sobne temperature. Međutim, za pokuse s prelaskom preko kritične temperature, mora biti CO_2 zatvoren u veoma čvrstu posudu (epnvetu) koje izdrži visok tlak p_k iznutra. Relativno niske kritične temperature T_k za dušik N_2 korisna je u postupku ukapljivanja. Omjer $\frac{v_l}{v_k}$ je najveći u blizini trojne točke i jako se razlikuje za razne tvari. $\frac{v_l}{v_k} = 1$ za krit. toč.

9.3. Entalpije taljenja i isparavanja

Kao što smo vidjeli u prethodnom odjeljku, taljenje i isparavanje su procesi koje se odvijaju na nekom tlaku uz stalnu temperaturu, dakle izobarno i izotermno. Da bi se krutina rastalila (ili tekućina isparila) potrebno je sustavu dovesti toplinu. Za izobaran proces, dovedena toplina Q jednaka je promjeni entalpije sustava (v. odjeljak 7.11.)

$$Q = \Delta H = \Delta E + p\Delta V$$

gdje je p tlak na kojemu se proces taljenja (ili isparavanja) odvija. Dovedena toplina utroši se (većim) dijelom na promjenu energije sustava ΔE (razdvajanje molekula iz krutine u slobodnije stanje u tekućini, ili pak razdvajanje molekula iz tekućine u gotovo potpuno slobodno stanje u pari). Drugi (manji) dio dovedene topline utroši se na rad sustava koji

mijenja volumen za ΔV (kod isparavanja ta promjena volumena može biti velika), a okolna atmosfera je na tlaku p .

Dakle, govorimo o entalpiji taljenja, odnosno entalpiji isparavanja neke tvari, misleći zapravo na promjenu entalpije sustava za potpuni proces taljenja, odnosno isparavanja dane tvari. Razumije se, entalpija je ekstenzivna veličina pa ovisi o količini tvari, a obično se navodi za 1kg, ili za 1mol dotične tvari.

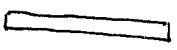
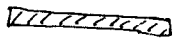
U literaturi se još upotrebljavaju i alternativni nazivi, kao npr. latentna entalpija taljenja (ili isparavanja), ili pak latentna toplina taljenja (ili isparavanja).

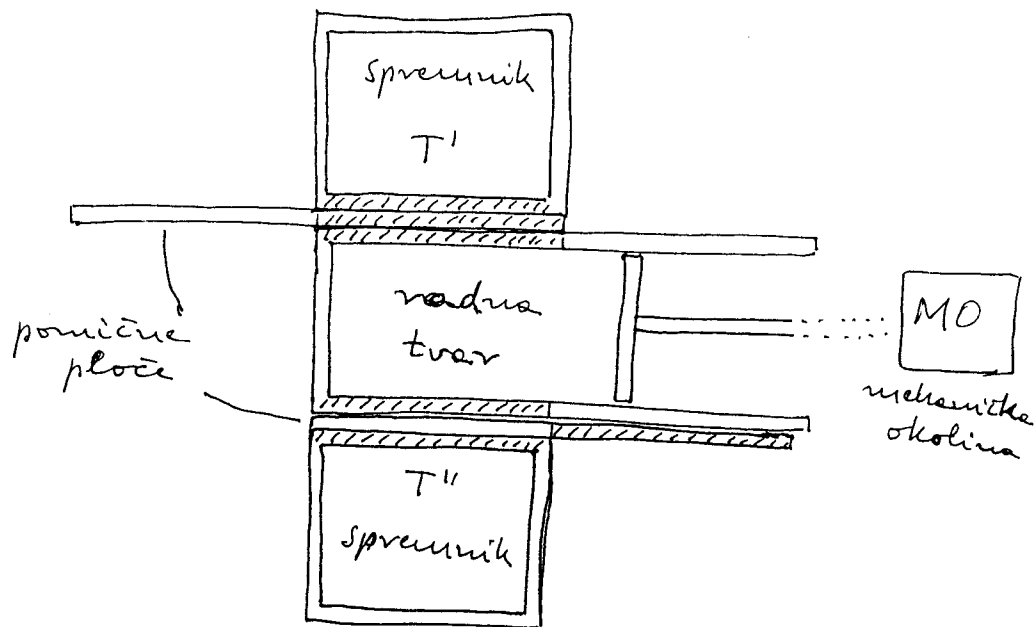
10.9. TOPLINSKI STROJEVI

10.1. Carnotov kružni proces

Početkom 19. stoljeća bili su u uporabi parni strojevi no vrlo se malo znalo o teorijskim principima na kojima rade. Francuski fizičar S. Carnot objavio je 1824. godine knjigu "Résumé de la mécanique philosophique des corps élastiques et inflammables, ou susceptibles de la propriété motrice". Analizirao je toplinske procese i utvrdio da "pokretačka snaga topline" ovisi o temperaturama spremnika između kojih se prijenos topline zbiva, a ne ovisi o tvari koja se u procesu upotrebljava.

Carnot je teorijski opisao jedan jednostavan, gotovo ravnotežan kružni proces za dobivanje rada. Pretpostavio je da neka radna tvar (može biti bilo koje čvrsto tijelo, tekućina ili neki plin) može promjenom svog volumena izvršivati rad s okolinom, te se može selektivno dovesti u kontakt s jednim od dva toplinska spremnika, ili se pak izolirati od njih.

Shematski bismo takav uvredaj mogli prikazati sljedećim crtežom (toplinski izolator prikazujemo simbolički kao , a vodič topline )



Pomnična ploča je načinjena tako da joj lijeva polovica bude toplinski izolator a desna toplinski vodič. Ploče se mogu pomicati lijevo-desno.

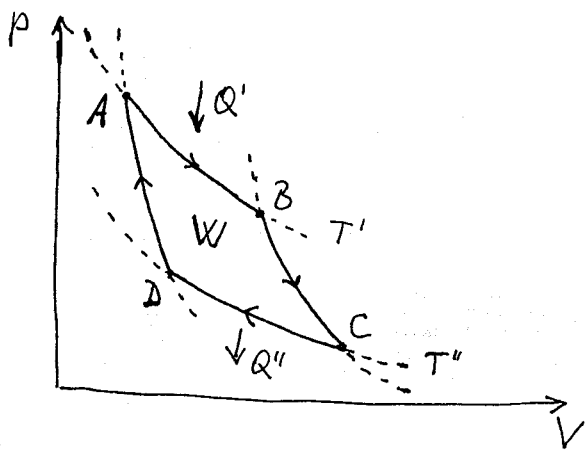
U položaju prikazanom na gornjoj slici omogućen je toplinski kontakt s gornjim spremnikom a zapriječen s donjim. Moguće je otkloniti i obrnutu situaciju, te situaciju toplinske izoliranosti radne tvari.

Napomena:

Moguće je otkloniti i toplinski kontakt s oba spremnika istodobno. No, to bi značilo protok topline kroz radnu tvar. To je neravnotežan proces jer se jedan kraj radne tvari nalazi na T' a drugi na T'' . Ovdje nas to ne interesira.

Starije radne tvari mogu se ciklički mijenjati jer vidimo da one igra ulogu stroja $\text{\textcircled{A}}$ u prikazu iz odjeljka 7.8.

Promjene stanja radne tvari u ciklusu svakako je prikazati u p-V dijagramu u kojemu se može grafički odrediti izvršen rad. S uređenim prikazanim na prethodnoj strani jedini mogući procesi su izotermni procesi na T' i T'' , te adijabatski procesi. Tako dobivamo Carnotov kružni proces ~~putem~~ dviju izotermi i dviju adijabata.



Kružni proces mora imati četiri koraka:

- 1) Sustav (tj. radna tvar) mora ući u neki toplinu Q' iz spremnika na temperaturi T' . To je gotovo ravnotežan proces ekspanzije po izotermi od početnoga stanja A do stanja B.

- 2) U stanju B radna tvar se nalazi na temperaturi T' i ne mijenja odinuh uspostavljeni kontakt sa spremnikom na temperaturi T'' jer bi nastao neravnotežan proces, a to nije ono što želimo. Stoga radnu tvar gledamo gotovo ravnotežnom adijabatskom ekspanzijom od stanja B do stanja C na temperaturi T'' .

- 3) Predaje toplinu Q'' toplinskom spremniku na temperaturi T'' odvija se u gotovo ravnotežnom izotermnom procesu kompresije od stanja C do stanja D.

- 4) Da li se proces mogao ciklički obavljati moramo uprijeti radnu tvar od temperature T'' do temperature T' . To se odvija u gotovo ravnotežnoj adijabatskoj kompresiji od stanja D do stanja A.

U procesima ekspanzije od A preko B do C radna tvar vrši rad nad mehaničkom okolinom. Inače toga rada u p-V dijagramu jednak je površini ispod krivulje A-B-C do osi abscise. U povratku od C preko D do A mehanička okolina vrše dio rada koji je jednak površini ispod krivulje C-D-A do osi abscise. Očito je da je koristan rad W u

jednake ciklusu jednak veličici spomenute dva rada. Njegov je iznos prikazan površinom omeđenom kružnim putem ABCD u p-V dijagramu.

U Carnotovom kružnom procesu radna tvar ispušta toplinu Q' i Q'' se spremitičina i rad W u mehaničkom okolini ^{u načelu} ~~upravo~~ ^{ovako} kako to čini stroj opisan u odjeljku 7.9. Prema tome, koeficijent iskoristivosti iznosi (za gotovo ravnotežne procese)

$$\eta = \frac{W}{Q'} = 1 - \frac{T''}{T'}$$

Kao što je Carnot utvrdio, koeficijent iskoristivosti ovisi samo o temperaturama T' i T'' , a ne ovisi o izboru radne tvari.

Napomena:

Jako radna tvar može načelno biti bilo koji čvrsto tijelo ili tekućina, njihova uporaba nema praktične vrijednosti zbog vrlo malenog rasterećenja i strujanja. Strojevi se u praksi izvode s plinovima jer jedino su kod njih promjene volumena značajne.

Gore navedeni rezultat je općenit. To znači da bi, među inim, mogao vrijediti i za idealan plin. Možemo to provjeriti buduci da za idealan plin znamo točne jednačine stanja i procese.

Prema relacijama iz ~~odjeljka 7.4~~ ^{po 8. poglavlje} imamo (uz promjenu predznaka rada jer ga ovdje gledamo sa stajališta mehaničke okoline a ne radne tvari)

$$W_{AB} = nRT' \ln \frac{V_B}{V_A} \quad \text{izotermno}$$

$$W_{BC} = \frac{P_B V_B - P_C V_C}{\gamma - 1} \quad \text{adijebatski}$$

$$W_{CD} = -nRT'' \ln \frac{V_C}{V_D} \quad \text{izotermno}$$

$$W_{DA} = - \frac{P_A V_A - P_D V_D}{\gamma - 1} \quad \text{adijebatski}$$

Buduci da su točke A i B na izotermi, za njih vrijedi $P_A V_A = P_B V_B$. Također imamo $P_C V_C = P_D V_D$ pa je $W_{BC} + W_{DA} = 0$. To znači da u adijebatskoj kompresiji mehanička okolina vrati radnoj tvari onoliko rada koliko je dobila u adijebatskoj ^{ekspanziji} ~~kompresiji~~, odnosno u ta dva procesa ukupno nema korisnog rada.

Koristan se rad javlja putem dvoju izotermnih procesa

$$W = W_{AB} + W_{DC} = \nu R T' \ln \frac{V_B}{V_A} - \nu R T'' \ln \frac{V_C}{V_D}$$

Točke A i D su na istoj adijabati pa invarno $P_A V_A^\gamma = P_D V_D^\gamma$. Također invarno $P_B V_B^\gamma = P_C V_C^\gamma$. Dijeljenjem ovih jednačini i uvažavanjem jednačini za izotermne invarno

$$\frac{P_A V_A^\gamma}{P_B V_B^\gamma} = \frac{P_D V_D^\gamma}{P_C V_C^\gamma} \Rightarrow \frac{V_A^{\gamma-1}}{V_B^{\gamma-1}} = \frac{V_D^{\gamma-1}}{V_C^{\gamma-1}} \Rightarrow \frac{V_C}{V_D} = \frac{V_B}{V_A}$$

Konačno invarno se koristan rad

$$W = \nu R (T' - T'') \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Toplina predena iz toplijeg spremnika u izotermnom procesu iznosi (v. odjeljak 8.4.)

$$Q' = \nu R T' \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Prema tome, koeficijent iskoristenja je

$$\eta = \frac{W}{Q'} = 1 - \frac{T''}{T'} \quad \checkmark$$

Dobili smo rezultat koji općenito mora vrijediti za bilo koju radnu tvar.

Koeficijent iskoristenja možemo izraziti na još jedan, veoma praktičan način.

Iz jednačini adijabate za V-T (v. odjeljak 8.2.)

$$T' V_A^{\gamma-1} = T'' V_D^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{T'}{T''} = \left(\frac{V_D}{V_A} \right)^{\gamma-1} = x^{\gamma-1}$$

$$x = \frac{V_D}{V_A} \quad \text{koeficijent adijabatske kompresije}$$

Napomena:

Mogli smo ureti drugu adijabatu pa dobiti $\frac{T'}{T''} = \left(\frac{V_C}{V_B} \right)^{\gamma-1}$, tj. omjeri volumena su isti u obje adijabate $x = \frac{V_D}{V_A} = \frac{V_C}{V_B}$.

Dakle, koeficijent iskoristenja možemo pisati pomoću x

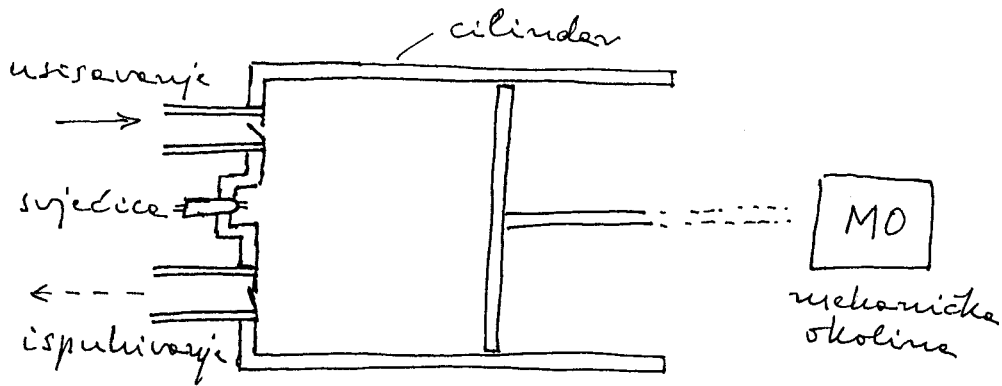
$$\eta = 1 - \frac{1}{x^{\gamma-1}}$$

Ovaj je izraz koristan jer je često praktičnije odrediti volumene nego temperature. Adijabatom se ide od temperature T' do T'' uz promjenu volumena. Stoga nam omjer volumena jednoznačno daje omjer temperature.

9.2.10.2.

740. Benziński i dizelski motor

Shema benzinskog motora može se prikazati na sljedeći način



U mehanickome smislu stroj radi u četiri takta:

1) Usisavanje

Gornji ventil je otvoren a donji zatvoren.

Pomicanjem stapa u desno ulazi u cilindar smjesa benzina i zraka.

2) Kompresija

Oba su ventila zatvorena. Vraćanjem stapa u lijevo komprimira se smjesa benzina i zraka. Kada stap dosegne krajnji lijevi položaj svjećica pali iskru i smjesa benzina i zraka praktički trenutno izgara. Time poraste temperatura i tlak smjese plinova.

3) Ekspanzija

Oba ventila ostaju zatvorena. Uslijed velikog tlaka stap se pomiče u desno i vrši se rad nad mehanickom osovinom.

4) Ispukivanje

Kada ~~se~~ stap dosegne krajnji desni položaj, otvara se donji ventil. Pomicanjem stapa u lijevo ispuhuju se izgorjeli plinovi iz cilindra.

Na kraju ispuhivanja zatvara se donji ventil i kružni proces počinje iznova.

Opis rada benzinskog motora u četiri takta uvodotočen je ne gibanje stapa, tj: svako gibanje stapa u lijevo ili u desno predstavlja jedan takt.

Ako želimo analizirati rad benzinskog motora sa stajališta zakona termodinamike, možemo definirati radnu tvar i pratiti promjene njene stanja u kružnome procesu. Međutim, usisavanje i ispuhivanje mijenjaju broj čestica plina u cilindru. Stoga se

preda idealnomu plinu neku toplinu Q_1 , no ta toplina nije predana iz nekog spremnika na konstantnoj temperaturi nego uz promjenjivim temperaturama (T): kao da imamo niz spremnika kojima se temperature razlikuju za infinitesimalne iznose i oni redom predaju idealnomu plinu infinitesimalne količine topline).

Od točke C do točke D idealan plin vrši adijabatsku ekspanziju. Ovaj dio procesa odgovara ekspanzijskoj taktni u radu benzinskog motora. Kao i kod kompresije, ekspanzija se odvija dovoljno brzo da sujeva benzina i zraka ne uspijeva izmijeniti toplinu s okolnom cilindrom pa je proces praktički adijabatski. Stoga i u Ottovom procesu odabiremo adijabatu (a ne npr. izotermu).

Od točke D do točke A hladimo idealan plin pomoću nekog vanjskog hladnjaka kojemu polako snižujemo temperaturu tako da proces teče gotovo ravnotežno. Hlađenje je neophodno jer moramo prijeći ponovo na adijabatu po kojoj ćemo vršiti kompresiju u sljedećem ciklusu (bez toga isti bih bio smatrag od D u C). Proces

hlađenja idealnog plina je "ekvivalentan" sujevi izgorjelih plinova na kraju ekspanzije u benzinskoj motornu novom (hladnijom) sujesom benzina i zraka. Dakle, proces hlađenja idealnog plina u Ottovom kružnom procesu ekvivalentan je uđruku taktna ispušivanja i usisavanja zajedno. Na kraju usisavanja imamo isti volumen hladnije sujeve benzina i zraka kao što je bio volumen toplijih izgorjelih plinova na početku ispušivanja. Stoga je linija D-A u p-V dijagramu vertikalna. U procesu hlađenja idealan plin preda toplinu Q_2 hladnjaku.

Možemo sada ući koeficijent iskorištenja u Ottovom kružnom procesu. Toplino koje u izmijene uz stalne volumene iznose

$$Q_1 = C_V (T_C - T_B) \quad \text{primljena toplina}$$

$$Q_2 = C_V (T_D - T_A) \quad \text{predana toplina}$$

Koristan rad mora biti jednak

$$W = Q_1 - Q_2$$

pa je koeficijent iskorištenja

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B}$$

Jednadžbe adijabete u T-V prikazu su

$$T_C V_C^{\gamma-1} = T_D V_D^{\gamma-1}$$

$$T_B V_B^{\gamma-1} = T_A V_A^{\gamma-1}$$

$$\frac{T_C}{T_B} = \frac{T_D}{T_A} \quad \text{jer su volumeni } V_C = V_B \text{ i } V_D = V_A$$

$$\eta = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B} = 1 - \frac{T_D}{T_C} \frac{1 - \frac{T_A}{T_D}}{1 - \frac{T_B}{T_C}} = 1 - \frac{T_D}{T_C}$$

Još jednom iskoristimo jednadžbu adijabete

$$T_C V_C^{\gamma-1} = T_D V_D^{\gamma-1} \implies \frac{T_C}{T_D} = \left(\frac{V_D}{V_C}\right)^{\gamma-1} = \chi^{\gamma-1}$$

$\chi = \frac{V_D}{V_C}$ koeficijent adijabatske kompresije
(i ekspanzije)

Imamo konačno rezultat

$$\eta = 1 - \frac{1}{\chi^{\gamma-1}}$$

Tipičan omjer volumena u radu benzinskih motora je $\chi = 10$. Uz $\gamma = 1,4$ doliva se $\eta \approx 0,6$, tj. oko 60%. Povećanje η može se postići većim χ , ali postoji ograničenje jer se smjesa benzina i zraka ne smije u kompresiji samo zapaliti.

Moguća dopunska literatura:

UNIVERSITY PHYSICS

CHAPTER 6

The Second Law of Thermodynamics

6.1

CONVERSION OF WORK INTO HEAT AND VICE VERSA

When two stones are rubbed together under water, the work done against the force of friction is transformed into internal energy tending to produce a rise of temperature of the stones. As soon as the temperature of the stones rises above that of the surrounding water, however, there is heating of the water. If the mass of water is large enough, then there will be no appreciable rise of temperature, and the water can be regarded as a heat reservoir, as discussed in Sec. 4.10. Since the state of the stones is the same at the end of the process as at the beginning, the net result of the process is merely the conversion of mechanical work into heat. Similarly, when an electric current is maintained in a resistor immersed either in running water or in a very large mass of water, there is also a conversion of electrical work into heat, without any change in the thermodynamic coordinates of the wire. In general, work of any kind W may be done on a system in contact with a reservoir, causing heat Q to leave the system without altering the state of the system. The system acts merely as an intermediary. It is apparent from the first law that the work is equal to the heat, $W = Q$; in other words, the transformation of work into heat is accomplished with 100 percent efficiency. Moreover, this transformation can be continued indefinitely.

To study the opposite process, namely, the conversion of heat into work, we must also have at hand a process, or series of processes, by means of which such a conversion may continue indefinitely without involving any resulting changes in the state of the system. At first thought, it might appear that the isothermal expansion of an ideal gas might be a suitable process to consider in discussing the conversion of heat into work. In this case, there is no change of internal energy, since the temperature remains constant, and, therefore,

$Q = W$, or heat has been converted completely into work. This process, however, involves a change of state of the gas. The volume increases and the pressure decreases until atmospheric pressure is reached, at which point the process stops. Therefore, the process of isothermal expansion cannot be used indefinitely.

What is needed is a *series* of processes in which a system is brought back to its initial state, that is, a *cycle*. Each of the processes that constitute a cycle involves either the performance of work or a flow of heat between the system and its surroundings, which consist of a heat reservoir at a higher temperature than the system (a "high-temperature reservoir") and a heat reservoir at a lower temperature than the system (a "low-temperature reservoir"). For one complete cycle, let

the symbol $|Q_H|$ represent the heat exchanged between the high-temperature reservoir and the system;

the symbol $|Q_L|$ represent the heat exchanged between the low-temperature reservoir and the system; and

the symbol $|W|$ represent the work exchanged between the system and the surroundings.

All three quantities $|Q_H|$, $|Q_L|$, and $|W|$, are expressed as *absolute values*, that is, *positive numbers* only. In all chapters of this book, *except this chapter and the next one*, the symbols Q and W are algebraic quantities that may take on positive or negative values. In these two chapters, we shall deal with engines and refrigerators, so we shall know at all times the direction of flow of Q and W and we are interested only in the absolute values of Q and W .

If $|Q_H|$ is larger than $|Q_L|$ and if $|W|$ is done by the system, then the machine that causes the system to undergo the cycle is called a *heat engine*. The purpose of a heat engine is to deliver work continuously to the surroundings by performing the same cycle over and over again. The net work in the cycle is the output, and the heat absorbed from the high-temperature reservoir by the system is the input. The *thermal efficiency* of the engine, symbolized by η (Greek letter eta), is defined as

$$\text{Thermal efficiency} = \frac{\text{work output}}{\text{heat input}},$$

$$\text{or} \quad \eta = \frac{|W|}{|Q_H|}, \quad (6.1)$$

where $|W|$ and $|Q_H|$ are measured in joules. Applying the first law to one complete cycle, remembering that there is no change of internal energy, we get

$$|Q_H| - |Q_L| = |W|,$$

$$\text{and, therefore,} \quad \eta = \frac{|Q_H| - |Q_L|}{|Q_H|},$$

or

$$\eta = 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|} \quad (6.2)$$

It is seen from this equation that η will be unity (efficiency 100 percent) if Q_L is zero. In other words, if an engine could be built to operate in a cycle in which there is no outflow of heat from the working substance to the low-temperature reservoir, then there would be 100 percent conversion of heat from the high-temperature reservoir into work. But, as we shall see in Sec. 6.6, there must always be an outflow of heat from an engine, so the efficiency of a heat engine is always less than 100 percent.

The transformation of heat into work is usually accomplished, in practice, by two general types of heat engine: the *internal-combustion engine*, such as the gasoline engine and the diesel engine; and the *external-combustion engine*, such as the steam engine and the Stirling engine. In both types of heat engine, a gas or a mixture of gases is contained in the space between a cylinder, closed at one end, and a piston. The gas in the confined space is the system, which undergoes a cycle, thereby causing a reciprocating piston to impart a motion of rotation to a shaft, which acts against an opposing force. It is necessary, in all engines, that the gas in the confined space, at some time in the cycle, be raised to a high temperature and a high pressure, the pressure providing the force that performs external work. In the gasoline and diesel engines, the rapid burning of the fuel and oxygen from the air takes place in the confined space called the *combustion chamber*, thereby raising the temperature and pressure of the system. In the steam and Stirling engines, the increase in temperature and pressure of the gas is accomplished by high-temperature surroundings that transfer heat to the system inside the chamber.

6.2

THE GASOLINE ENGINE

In the gasoline engine, the cycle involves the performance of six processes, four of which require vertical motion of the piston and are called *strokes*:

1. *Intake stroke.* The system is a mixture of gasoline vapor and air, which moves into the cylinder due to suction as the receding piston enlarges the accessible volume. The outside pressure is greater than the pressure in the cylinder, so the mixture is pushed into the combustion chamber.
2. *Compression stroke.* The mixture of gasoline vapor and air is compressed until its pressure and temperature rise considerably. This is accomplished by the advancing piston, which decreases the volume of the combustion chamber.
3. *Combustion.* Burning of the hot mixture occurs very rapidly after ignition by an electric spark. The resulting combustion products attain a very high pressure and temperature, but the volume remains unchanged during this

very short time interval. The piston remains essentially motionless during this very rapid process.

4. *Power stroke.* The hot combustion products expand and push the piston away, thus increasing the volume and decreasing the pressure and temperature. The system, acting through the piston, performs work on the surroundings (crankshaft, transmission, etc.).
5. *Exhaust.* The combustion products at the end of the power stroke are still at a higher pressure and temperature than the surroundings. An exhaust valve allows some gas to escape until the pressure drops almost to atmospheric pressure. The piston remains essentially motionless during this process.
6. *Exhaust stroke.* The piston pushes almost all the remaining combustion products out of the cylinder by exerting a pressure significantly larger than atmospheric pressure.

In the above processes, there are several phenomena that render an exact mathematical analysis quite difficult. Among these are friction, turbulence, loss of heat by conduction, and the chemical reaction between gasoline vapor and oxygen. A drastic but useful simplification is provided by neglecting these troublesome effects. When this is done, we have an idealized gasoline engine that performs a cycle known as an *Otto cycle*. The cycle is named after the German engineer Nikolaus Otto for his invention in 1876, but the idea for a four-stroke engine came from the Frenchman Alphonse Beau de Rochas in 1862.

The behavior of a gasoline engine can be approximated by assuming a set of ideal conditions as follows: (1) the working substance is at all times air, which behaves like an ideal gas with constant heat capacities; (2) all processes are quasi-static; (3) there is no friction or turbulence; (4) there is no loss of heat through the walls of the combustion chamber; and (5) the processes are reversible. These assumptions then lead to the idealized air-standard Otto cycle, which is composed of six simple processes of an ideal gas; these processes are plotted on a PV diagram in Fig. 6-1 and described below.

Process $5 \rightarrow 1$ represents a quasi-static intake stroke, isobaric at atmospheric pressure. The volume of the combustion chamber varies from zero to V_1 as the number of moles varies from zero to n , according to the equation

$$P_0 V = nRT_1,$$

where P_0 is atmospheric pressure and T_1 is the temperature of the outside air.

Process $1 \rightarrow 2$ represents a quasi-static, adiabatic compression stroke. There is no friction, and no loss of heat through the cylinder wall. The temperature rises from the ambient T_1 to T_2 , according to the equation

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1},$$

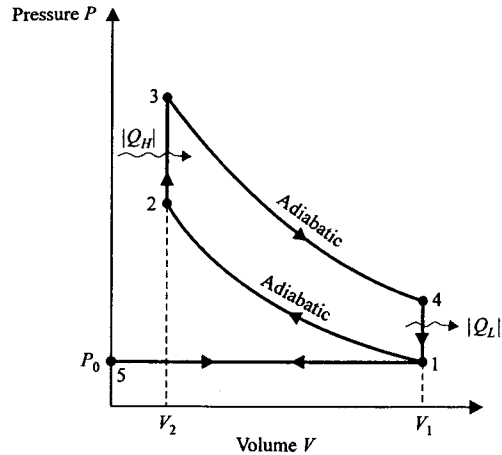


FIGURE 6-1
Idealized Otto cycle for gasoline engines shown on a PV diagram.

where V_1 is the larger volume when the piston is at the bottom of the compression stroke and V_2 the smaller volume when the piston is at the top. The ratio of heat capacities is assumed to be constant.

Process $2 \rightarrow 3$ represents a quasi-static isochoric increase of temperature and pressure of n moles of air, imagined to be brought about by an absorption of heat $|Q_H|$ from a series of external high-temperature reservoirs whose temperatures range from T_2 to T_3 . If there were only one reservoir at the temperature T_3 , then the flow of heat would not be quasi-static, because there would be a substantial difference in temperature between the system and the single reservoir at T_3 . This process is meant to approximate the effect of the combustion in a gasoline engine when the piston is essentially motionless at the top of the stroke.

Process $3 \rightarrow 4$ represents a quasi-static adiabatic power stroke, involving a drop in temperature from T_3 to T_4 , according to the equation

$$T_3 V_2^{\gamma-1} = T_4 V_1^{\gamma-1},$$

where V_1 is larger than V_2 . This process represents the power stroke.

Process $4 \rightarrow 1$ represents a quasi-static isochoric drop in temperature and pressure of n moles of air, brought about by a rejection of heat $|Q_L|$ to a series of low-temperature external reservoirs ranging in temperature from T_4 to T_1 , where T_1 is the temperature of the outside air. This process is meant to approximate the drop to atmospheric pressure upon opening the exhaust valve, but, in reality, the temperature does not actually drop to the temperature of the outside air as it leaves the exhaust port.

Process $1 \rightarrow 5$ represents a quasi-static exhaust stroke, isobaric at atmospheric pressure. The volume varies from V_1 to zero as the number of moles of exhaust gas varies from n to zero, the temperature remaining constant at the value T_1 .

The two isobaric processes $5 \rightarrow 1$ and $1 \rightarrow 5$ obviously cancel each other and need not be considered further. Of the four remaining processes, only two involve a flow of heat. There is an absorption of $|Q_H|$ units of heat at high temperatures from $2 \rightarrow 3$, and a rejection of $|Q_L|$ units of heat at lower temperatures from $4 \rightarrow 1$, as indicated in Fig. 6-1.

Assuming C_V to be constant along the line $2 \rightarrow 3$, we find for heat entering the system,

$$|Q_H| = \int_{T_2}^{T_3} C_V dT = C_V(T_3 - T_2).$$

Similarly, for process $4 \rightarrow 1$, we find for heat leaving the system,

$$|Q_L| = - \int_{T_4}^{T_1} C_V dT = C_V(T_4 - T_1).$$

The thermal efficiency is, therefore,

$$\eta = 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}. \quad (6.3)$$

The two adiabatic processes during the compression stroke and power stroke are given by

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1},$$

and

$$T_4 V_1^{\gamma-1} = T_3 V_2^{\gamma-1},$$

which yield, after division,

$$\frac{T_1}{T_4} = \frac{T_2}{T_3}. \quad (6.4)$$

Change signs and add unity to obtain

$$\frac{T_4 - T_1}{T_4} = \frac{T_3 - T_2}{T_3},$$

or

$$\frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = \frac{T_4}{T_3}.$$

Combine this result with Eq. (6.4) and Eq. (6.3) to obtain the thermal efficiency η of an idealized gasoline engine,

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}, \quad (6.5)$$

where T_1 and T_2 are the temperatures at the beginning and end of the compression stroke. This is the most important expression in connection with the gasoline engine. It shows that the thermal efficiency of a gasoline engine working in the Otto cycle depends on the temperature before and after compression. In a gasoline engine with temperatures $T_1 = 300$ K and $T_2 = 580$ K, the efficiency is 48 percent.

This is the optimum efficiency for a gasoline engine operating in an idealized quasi-static Otto cycle for the temperatures cited. All the troublesome effects present in an actual gasoline engine, such as friction, turbulence, and heat conduction through the engine walls, are such that they make the efficiency much lower than that of the idealized Otto cycle. The actual operating thermal efficiency of a gasoline engine is in the range of 20–30 percent.

6.3 THE DIESEL ENGINE

In the diesel engine, only air is admitted on the intake stroke. The air is compressed adiabatically until the temperature is high enough to ignite oil that is sprayed into the cylinder after the compression. The rate of supply of oil is adjusted so that combustion takes place approximately isobarically, the piston moving out during combustion. The rest of the cycle, namely, power stroke, exhaust, and exhaust stroke, is exactly the same as in the gasoline engine. The usual troublesome effects take place in the diesel engine as in the gasoline engine. Eliminating these effects by making the same assumptions as before, we are left with an idealized diesel engine that performs a cycle known as the air-standard *Diesel cycle*, named after Rudolf Diesel who constructed the first successful diesel engine using liquid fuel in 1897. If the line 2 → 3 in Fig. 6-1 is imagined horizontal instead of vertical, the resulting cycle is shown in Fig. 6-2.

The line 2 → 3 in Fig. 6-2 represents the quasi-static isobaric absorption of heat from a series of external reservoirs ranging in temperature from T_2 to T_3 . This process is meant to approximate the isobaric burning of the oil. All the other curves have the same meaning as in the case of the air-standard Otto cycle.

Assuming C_P to be constant along the line 2 → 3, we get

$$|Q_H| = \int_{T_2}^{T_3} C_P dT = C_P(T_3 - T_2),$$

and, as in the case of the Otto cycle,

$$|Q_L| = C_V(T_4 - T_1).$$

Therefore, the thermal efficiency of an idealized diesel engine is given by

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{(T_4 - T_1)}{(T_3 - T_2)}.$$

Notice that, unlike the thermal efficiency of the Otto cycle expressed in Eq. (6-3), the efficiency of the Diesel cycle depends upon γ , the ratio of heat capacities. This expression may be transformed into

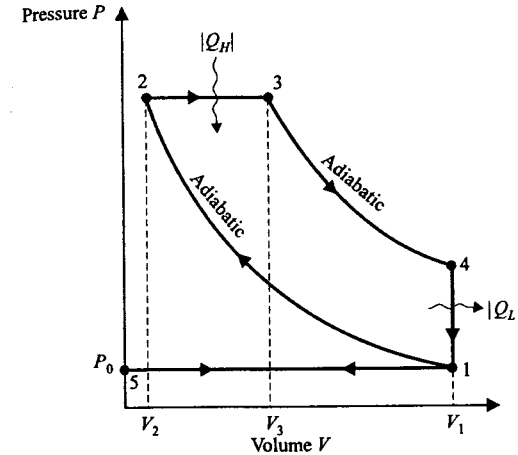


FIGURE 6-2
Idealized Diesel cycle for oil-fired engines shown on a PV diagram.

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{(r_E^\gamma - 1)}{(r_E - 1)} \cdot \frac{T_1}{T_2}, \quad (6.6)$$

where the *expansion ratio* r_E (also called the “cutoff ratio” in engineering) is given by

$$r_E = \frac{V_1}{V_3}$$

and T_1 and T_2 are the temperatures at the beginning and end of the compression stroke, respectively. Interestingly, the efficiency of the Diesel cycle expressed in Eq. (6.6) does not depend on the *compression ratio* r_C given by

$$r_C = \frac{V_1}{V_2}.$$

Taking, for example, $r_E = 5$, $\gamma = 1.4$, $T_1 = 300$ K, and $T_2 = 990$ K, we obtain

$$\begin{aligned} \eta &= 1 - \frac{(5^{1.4} - 1)}{(1.4)(5 - 1)} \cdot \frac{300 \text{ K}}{990 \text{ K}} \\ &= 54 \text{ percent.} \end{aligned}$$

The thermal efficiencies of actual diesel engines are, of course, lower, for the reasons mentioned in connection with the gasoline engine, typically being in the range of 30–35 percent.

In the diesel engine just considered, four strokes of the piston are needed for the completion of a cycle, and only one of the four is a power stroke. Since only air is compressed in the diesel engine, it is possible to eliminate the exhaust and intake strokes and thus complete the cycle in two strokes. In the two-stroke-cycle diesel engine, every other stroke is a power stroke, and

thus the power is doubled. The principle is very simple: At the conclusion of the power stroke, when the cylinder is full of combustion products, the valve opens, exhaust takes place until the combustion products are at atmospheric pressure, and, then, instead of using the piston itself to exhaust the remaining gases, fresh air is blown into the cylinder, replacing the combustion products. A blower, operated by the engine itself, is used for this purpose, and thus it accomplishes in one simple operation what formerly required two separate piston strokes.

6.4 THE STEAM ENGINE

The steam engine is historically quite important, because it was the first engine driven by heat, rather than animals, water, or wind. The initial function of the steam engine was to pump water out of mines in England. The first practical and safe steam engine, a reciprocating piston-cylinder device, was invented by Thomas Newcomen in 1712 and had the greatest impact in bringing about the Industrial Revolution. James Watt greatly improved the steam engine in 1764, and William Rankine was the first to describe the thermodynamic cycle for adiabatic steam engines in 1859. Currently, steam engines are used in electric power plants, and in nuclear-powered aircraft carriers and submarines.

A schematic diagram of an elementary steam engine is shown in Fig. 6-3(a). The operation of such an engine can be understood by following the pressure and volume changes of a small constant mass of water as it is conveyed from the condenser, through the boiler, into the expansion chamber, and back to the condenser. The water in the condenser is at a pressure less than atmospheric and at a temperature less than the normal boiling point. By means of a pump, it is introduced into the boiler, which is at a much higher pressure and temperature. In the boiler, the water is first heated to its boiling point and then vaporized, both processes taking place approximately at constant high pressure. The steam is then raised to a temperature greater than the normal boiling point at the same pressure. It is then allowed to flow into a cylinder, where it expands approximately adiabatically against a piston or a set of turbine blades, until its pressure and temperature drop to that of the condenser. In the condenser, finally, the steam condenses into the water at the same temperature and pressure as at the beginning, and the cycle is complete.

In the actual operation of the steam engine, there are several processes that render an exact analysis difficult: turbulence caused by the pressure difference required to cause the flow of the steam from one part of the apparatus to another, friction, conduction of heat through the walls during expansion of the steam, and heat transfers due to a finite temperature difference between the furnace and the boiler.

A first approximation to the discussion of the steam engine may be made by introducing some simplifying assumptions which, although in no way realizable in practice, provide at least an upper limit to the efficiency of such a

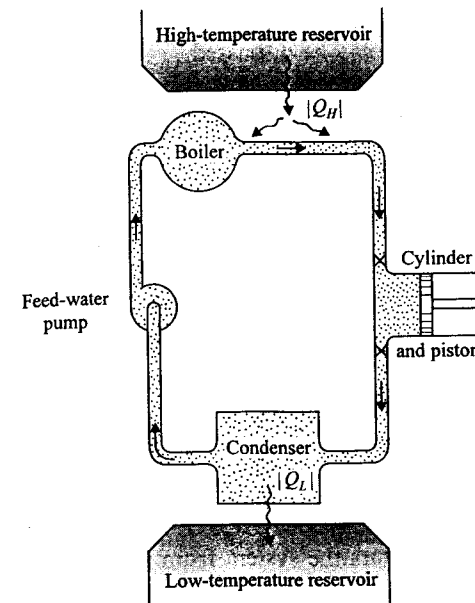


FIGURE 6-3(a)
Schematic diagram of a simple steam engine.

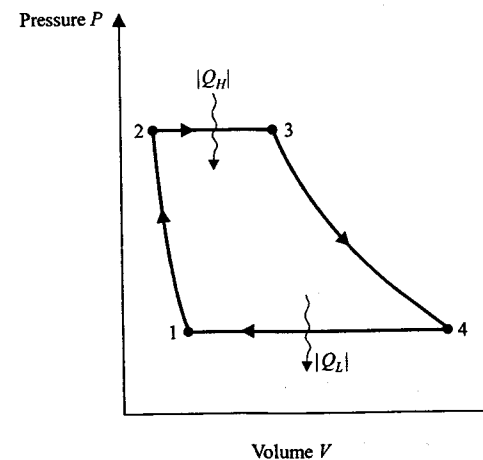


FIGURE 6-3(b)
PV diagram of the Rankine cycle for a steam engine. Process 1 → 2 is not an isochoric compression of steam, but an adiabatic compression of water, which yields a nearly vertical line. Process 3 → 4 is an adiabatic expansion of steam. For more detail, see Fig. 7-2.