

Toplinska svojstva tvari



Jednadžba stanja

stanje u kojem se materijal nalazi opisano je fizikalnim veličinama kao što su tlak, obujam, temperatura i količina tvari (broj molova)

varijable kojima opisujemo *stanje* materijala nazivamo **varijable stanja**

obujam tvari, V , obično je određen njenim tlakom, p , temperaturom, T , i količinom tvari, opisanom masom, m , ili brojem molova, n

najčešće promjena jedne varijable izaziva promjenu ostalih (npr. povećanje temperature plina izaziva porast njegovog tlaka)

jednadžba stanja - relacija koja opisuje vezu između p , V i T

primjer: aproksimativna jednadžba stanja za krutine

$$V = V_0 [1 + \beta(T - T_0) - k(p - p_0)]$$

(β - koeficijent volumnog širenja)

Jednadžba idealnog plina

$m = n \cdot M$ masa, broj molova, molna masa

Eksperimentalna opažanja:

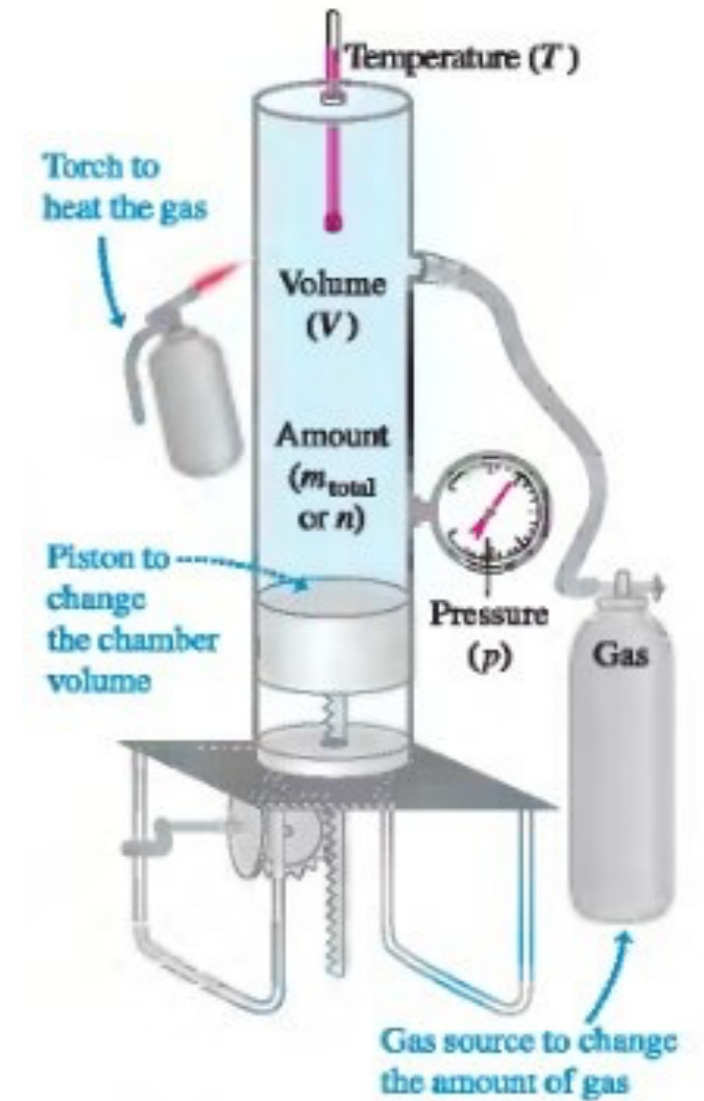
1. V je proporcionalan n ,
2. V je inverzno proporcionalan p , tj. $pV = \text{const}$ kada su n i T konstantni
3. p je proporcionalan T , tj. $p = (\text{const}) \cdot T$, kada su n i V konstantni

$$pV = nRT \quad \text{jednadžba idealnog plina}$$

R je opća plinska konstanta i jednaka je $8.314472 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$

idealni plin je onaj za koji vrijedi jednadžba idealnog plina - dobra aproksimacija pri niskom tlaku i visokoj temperaturi

jednadžbu idealnog plina možemo pisati i u ovom obliku: $pV = \frac{m}{M} RT$

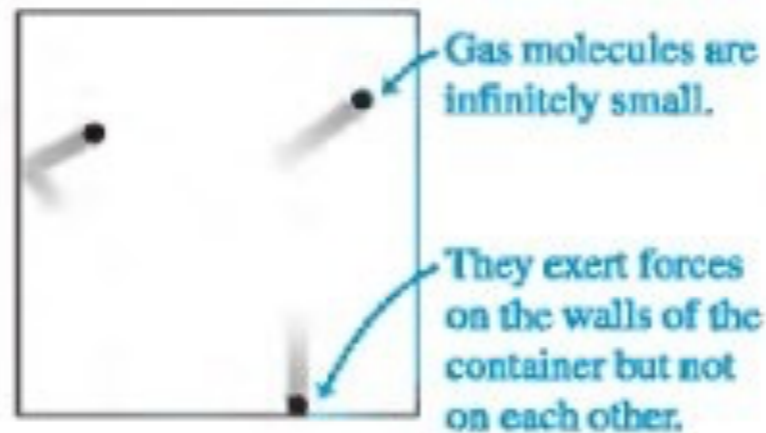


Van der Waalsova jednačba (N.N. 1910)

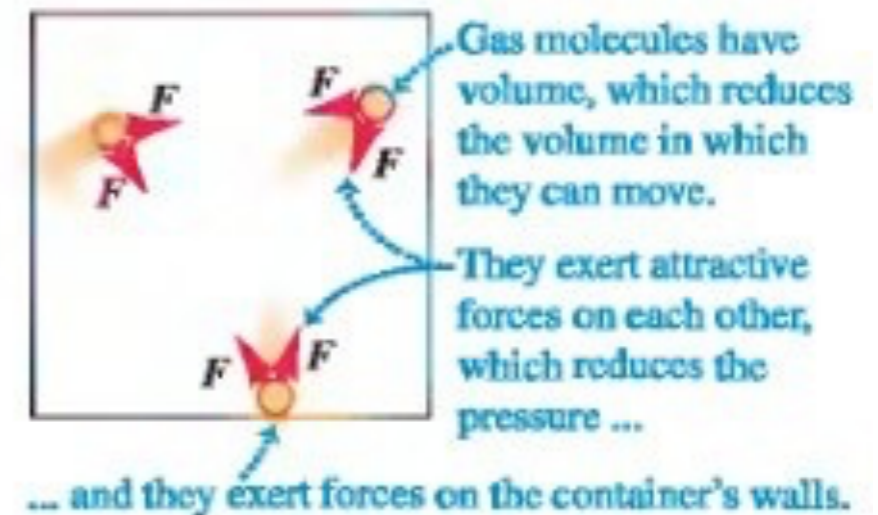
jednačba idealnog plina može se izvesti iz jednostavnog molekulskog modela gdje su zanemareni obujmi molekula i privlačne sile među njima

Realističniji model:

(a) An idealized model of a gas



(b) A more realistic model of a gas



Nizozemski fizičar J. D. van der Waals je u 19 st .uveo korekcije na volumen i silu:

$$1. p = \frac{nRT}{V - b}$$

$$2. p = \frac{nRT}{V - b} - \frac{an^2}{V^2}$$

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

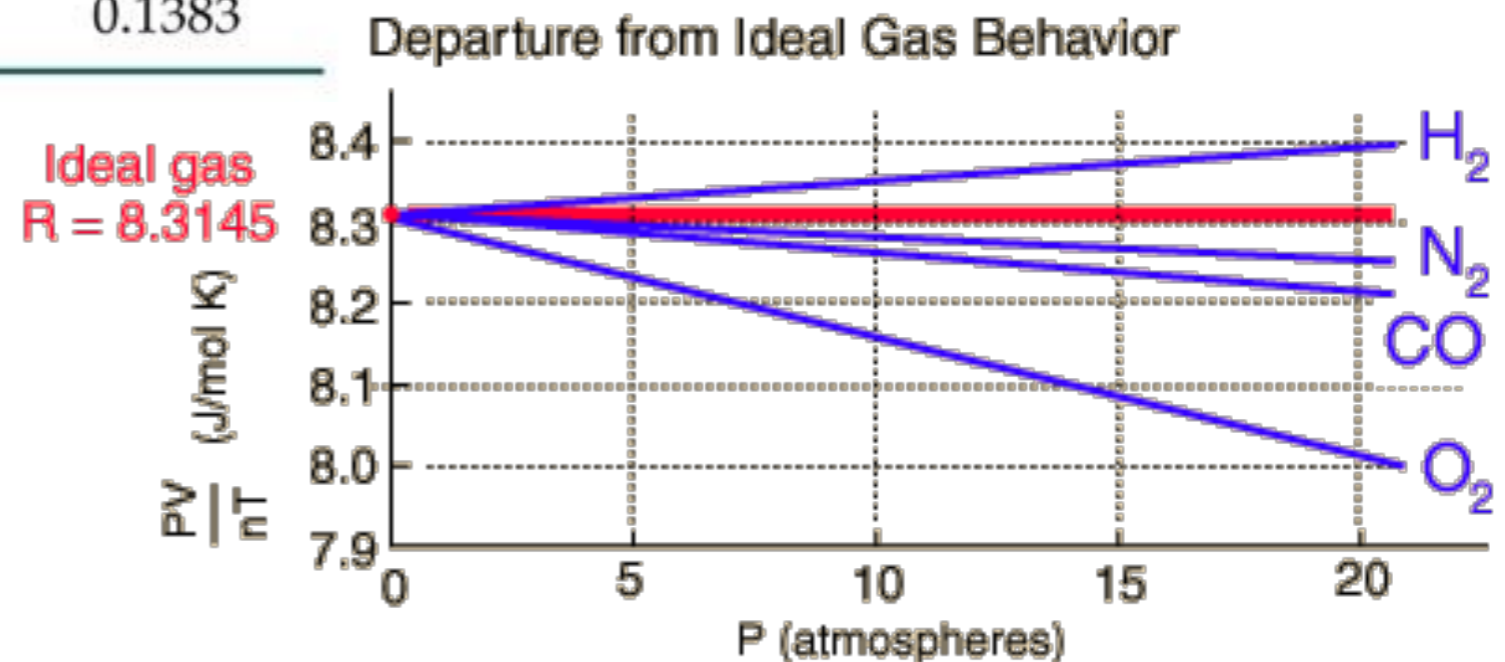
- a i b su empirijske konstante, različite za različite plinove
- b ugrubo predstavlja volumen 1 mola molekula
- a ugrubo predstavlja privlačnu silu među molekulama

n/V maleno, vdW jednačba svodi se na jednačbu idealnog plina

Van der Waalsova rovnice

TABLE 9.2 van der Waals Constants for Gas Molecules

Substance	$a \times 10^{-2}$ (L ² kPa/mol ²)	b (L/mol)
He	0.0346	0.0237
Ne	0.214	0.0171
Ar	1.36	0.0322
Kr	2.35	0.0398
Xe	4.25	0.0510
H ₂	0.247	0.0266
N ₂	1.41	0.0391
O ₂	1.38	0.0318
Cl ₂	6.58	0.0562
H ₂ O	5.53	0.0305
CH ₄	2.28	0.0428
CO ₂	3.64	0.0427
CCl ₄	20.7	0.1383

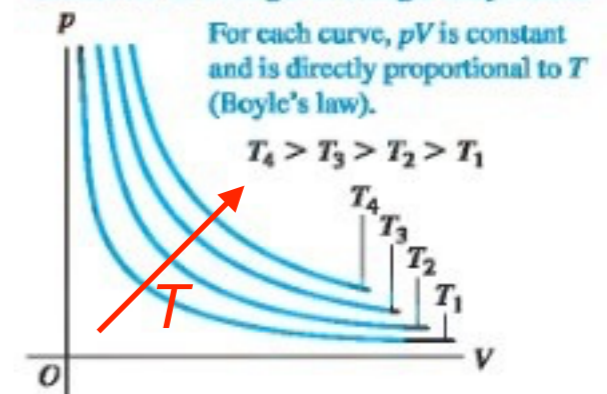


pV dijagrami

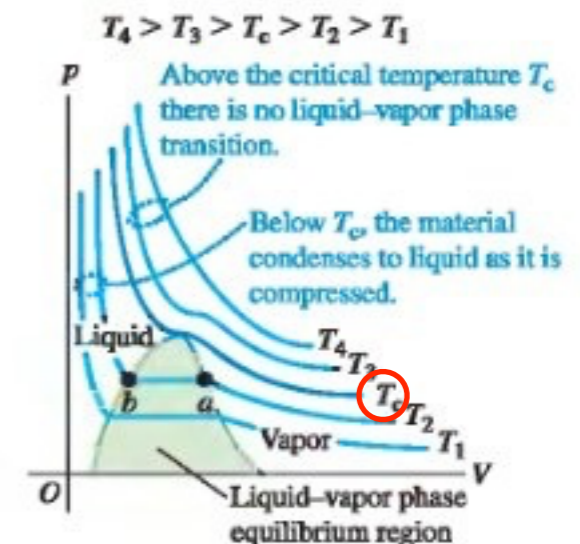
- graf ovisnosti tlaka o obujmu
- svaka krivulja koja predstavlja ponašanje pri određenoj temperaturi naziva se izoterma
- na donjoj slici prikazan je ne-idealni plin
- ispod temperature T_c postoje područja gdje je moguća kompresija plina bez promjene tlaka
- T_c je **kritična temperatura - nema pretvorbe tekućina-para** iznad te temperature
- osjenčano područje predstavlja područje ravnoteže plinovite i tekuće faze
- sa smanjenjem volumena sve više i više plina prelazi u tekućinu ali bez promjene tlaka
- nakon točke b sav plin je prešao u tekuće stanje

18.6 Isotherms, or constant-temperature curves, for a constant amount of an ideal gas.

Each curve represents pressure as a function of volume for an ideal gas at a single temperature.



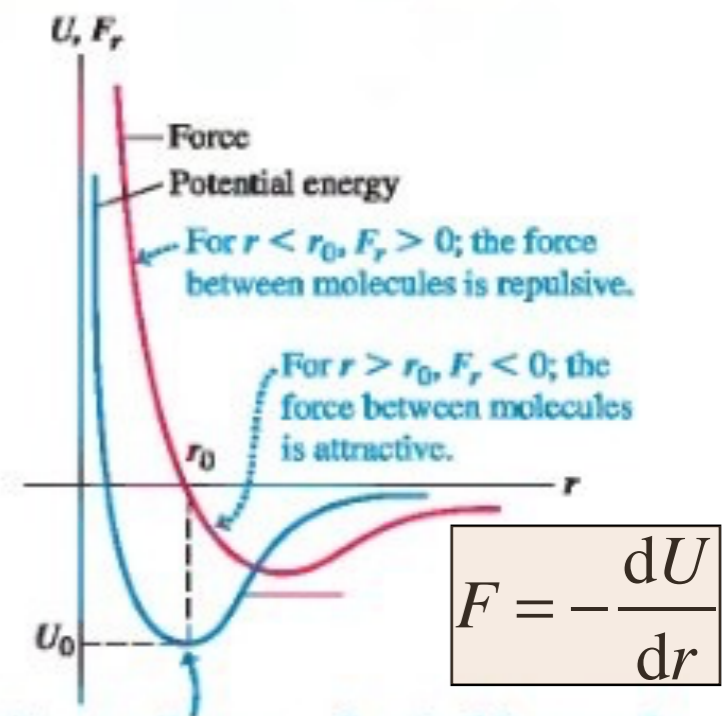
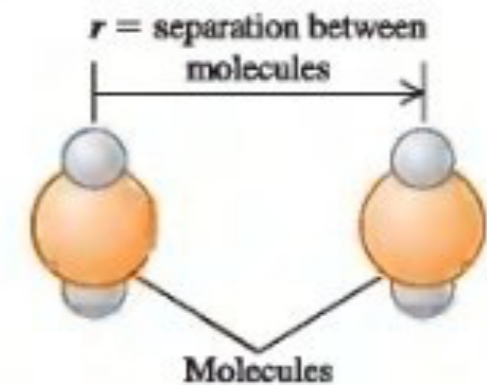
18.7 A pV -diagram for a nonideal gas, showing isotherms for temperatures above and below the critical temperature T_c . The liquid-vapor equilibrium region is shown as a green shaded area. At still lower temperatures the material might undergo phase transitions from liquid to solid or from gas to solid; these are not shown in this diagram.



Molekularna svojstva tvari

- sve tvari sastoje se od molekula
- najmanje molekule sadrže jedan atom i veličine su 10^{-10} m; najveće sadrže veliki broj atoma i 10000 puta su veće
- u plinovima molekule su gotovo nezavisne; u tekućinama i krutinama se drže na okupu zbog intermolekulskih sila (električne, zbog interakcije elektrona i protona)
- međumolekulske sile ovise u udaljenosti među molekulama
- za $r < r_0$ su odbojne, za $r > r_0$ su privlačne
- potencijalna energija ima minimum pri r_0
- takav oblik potencijalne energije zovemo potencijalna jama
- molekuli je potrebno prenijeti energiju U_0 da bi se "oslobodila" druge molekule, tj. pomaknula na beskonačnu udaljenost od nje

18.8 How the force between molecules and their potential energy of interaction depend on their separation r .

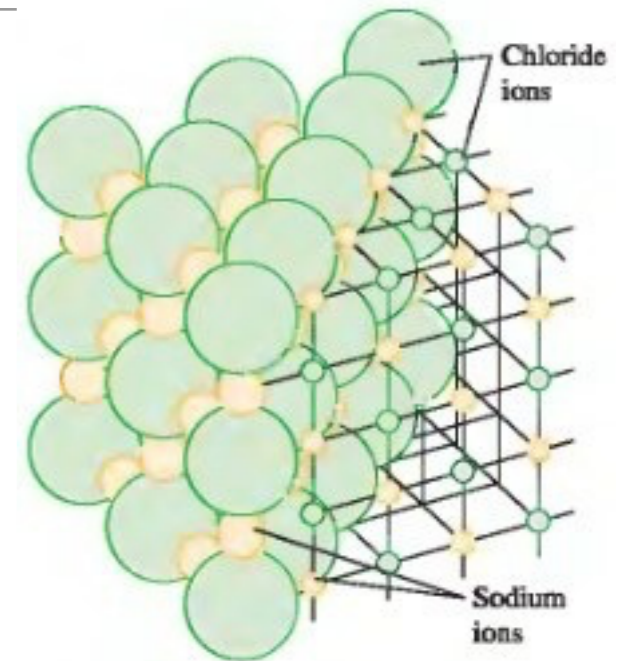


At a separation $r = r_0$, the potential energy of the two molecules is minimum and the force between the molecules is zero.

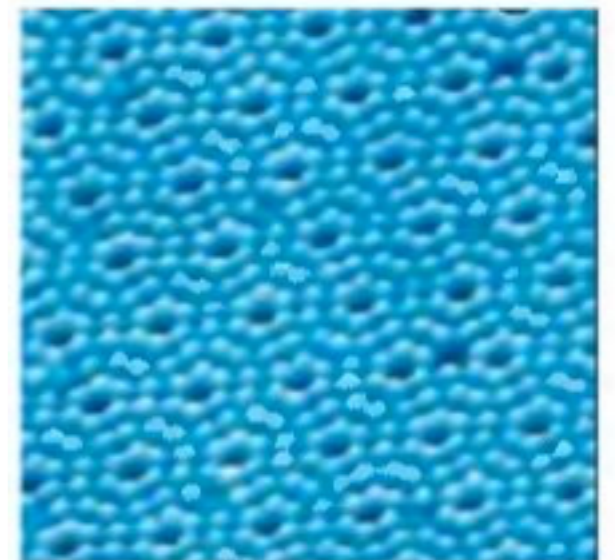
Molekularna svojstva tvari

- molekule su uvijek u gibanju; njihove kinetičke energije obično se povećavaju s temperaturom
- pri niskim temperaturama kin. en. molekule je mnogo manja od dubine potencijalne jame, i molekule se kondenziraju u tekuću ili krutu fazu s prosječnom međuudaljenošću r_0
- pri višim temperaturama molekule imaju energiju veću od $|U_0|$, i tada se mogu gibati neovisno, kao u plinovitom stanju
- u krutinama molekule titraju oko fiksnih položaja - koji čine **kristalnu rešetku**
- u tekućinama je međuatomska udaljenost nešto veća nego u krutinama, ali molekule imaju puno veću slobodu gibanja
- u tekućinama uređena struktura postoji samo u bliskom okruženju molekule - **uređenje kratkog dosega**
- **idealni plin je plin kod kojega molekule ne djeluju silom jedna na drugu i nemaju potencijalnu energiju - nema nikakvog strukturnog uređenja**

18.9 Schematic representation of the cubic crystal structure of sodium chloride.



18.10 A scanning tunneling microscope image of the surface of a silicon crystal. The area shown is only 9.0 nm (9.0×10^{-9} m) across. Each blue "bead" is an individual silicon atom; you can clearly see how these atoms are arranged in a (nearly) perfect array of hexagons.



Molovi i Avogadrov broj

Jedan mol je količina tvari koja sadrži onoliko jedinki koliko atoma sadrži 0.012 kg ugljika-12 (C12)

- kod nas, jedinice su molekule
- broj molekula u jednom molu nazivamo **Avogadrovim brojem** i označavamo s N_A
- $N_A = 6.02214199 \times 10^{23}$ molekula/mol
- molna masa je masa jednog mola: $M = N_A \cdot m$
- kada se molekula sastoji od jednog atoma često se rabi izraz atomska masa

Kinetičko-molekulski model idealnog plina

ideja je shvatiti *makroskopska* svojstva tvari pomoću svojstava i ponašanja molekula

jednom kada to shvatimo možemo modelirati materijal prema našim željama
ovakve analize dovele su do proizvodnje poluvodičkih materijala za elektronske komponente, stakla s posebnim optičkim svojstvima, ultra-čvrstih čelika, itd...

zanima nas jednostavan molekulski model idealnog plina

pretpostavke modela:

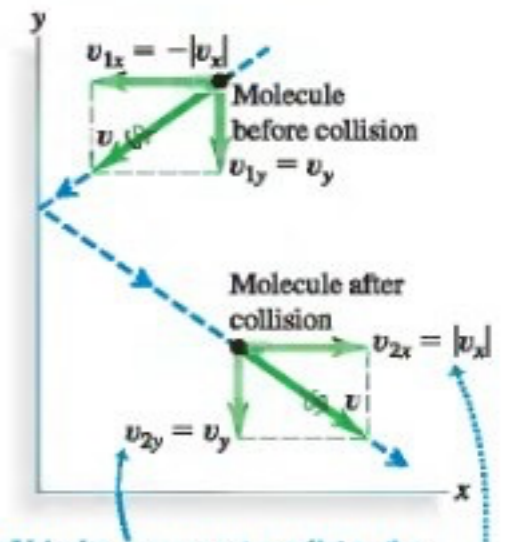
1. spremnik obujma V sadrži veliki broj N identičnih čestica mase m
2. molekule se ponašaju kao točkaste čestice. njihove dimenzije malene su u usporedbi s međumolekulskim udaljenostima i dimenzijama spremnika
3. molekule se stalno gibaju i poštuju Newtonove zakone; svaka molekula se povremeno sudara sa stijenkom spremnika - ovi sudari su savršeno elastični
4. stijenke spremnika su savršeno krute i beskonačne mase, te se ne miču

Sudari i tlak plina

- prilikom sudara, molekule djeluju silom na stijenske - to je porijeklo tlaka plina
- komponenta brzine molekule paralelna stijenci se ne mijenja, a komponenta brzine okomita na stijenku dobiva suprotan smjer ali ne mijenja iznos
- zanima nas broj sudara u jedinici vremena na određenoj površini stijenske A ; zatim ukupna promjena količine gibanja, te sila koja proizlazi iz nje
- pretpostavka: sve molekule imaju istu komponentu $|v_x|$
- promjena x -komponente količine gibanja je $2m|v_x|$
- ukoliko će se molekula unutar vremena dt sudariti s $A \cdot |v_x| \cdot dt$ površinom A , onda se mora nalaziti unutar volumena
- broj molekula koje su u tom volumenu je $(N/V) \cdot A|v_x|dt$
- u prosjeku, polovica tih molekula se kreće prema zidu, tako da je broj molekula koje se sudaraju sa zidom:

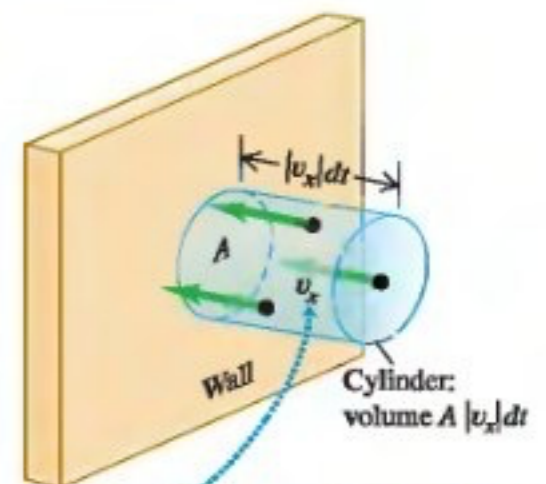
$$\frac{1}{2} \frac{N}{V} \cdot A|v_x|dt$$

18.11 Elastic collision of a molecule with an idealized container wall.



- Velocity component parallel to the wall (y -component) does not change.
- Velocity component perpendicular to the wall (x -component) reverses direction.
- Speed v does not change.

18.12 For a molecule to strike the wall in area A during a time interval dt , the molecule must be headed for the wall and be within the shaded cylinder of length $|v_x|dt$ at the beginning of the interval.



All molecules are assumed to have the same magnitude $|v_x|$ of x -velocity.

Sudari i tlak plina

Ukupna promjena x -komponente količine gibanja u vremenu dt je:

$$dP_x = \frac{1}{2} \frac{N}{V} \cdot A |v_x| dt \cdot 2m |v_x| = \frac{NAmv_x^2 dt}{V}$$

(oprez: P označava količinu gibanja, a p tlak)

Prema 2. Newtonovom zakonu: promjena količine gibanja u vremenu = sila kojom stijenka djeluje na molekule

Prema 3. Newtonovom zakonu = ta sila je jednakog iznosa ali suprotnog smjera sili kojom molekule djeluju na stijenku

Tlak = sila / površina

$$p = \frac{F}{A} = \frac{dP_x / dt}{A} = \frac{Nmv_x^2}{V}$$

tlak ovisi o koncentraciji molekula, masi molekule i njihovoj brzini

Tlak i kinetičke energije molekula

Očito vrijedi: $\overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$ ($v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$)

$$pV = \frac{1}{3} Nm\overline{v^2} = \frac{2}{3} N \left[\frac{1}{2} m\overline{v^2} \right]$$

$$pV = \frac{2}{3} K_{tr}, \quad K_{tr} = \text{translacijska kinetička energija svih molekula}$$

$$pV = nRT$$

Translacijska kinetička energija n molova plina

je:

$$K_{tr} = \frac{3}{2} nRT$$

Važno: kinetička energija plina izravno je proporcionalna temperaturi!

Tlak i kinetičke energije molekula

Kinetička energija jedne molekule plina:

$$\frac{K_{tr}}{N} = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3nRT}{2N},$$

$$N = nN_A$$

$$\Rightarrow \frac{K_{tr}}{N} = \frac{3}{2} \left(\frac{R}{N_A} \right) T$$

Omjer R/N_A često se pojavljuje u molekularnoj teoriji i naziva se Boltzmannova konstanta, k

$$k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J/molekula} \cdot \text{K}$$

$$pV = NkT$$

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT$$

$$N_A \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} RT$$

translacijska kinetička energija jedne molekule plina

translacijska kinetička energija jednog mola plina

Nema ovisnosti o masi!

Brzine molekula

Srednja kvadratična brzina:

$$v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

pri temperaturi T molekule plina različitih masa imaju jednaku kinetičku energiju, ali različite srednje kvadratične brzine!

u prosjeku, molekule dušika ($M = 28 \text{ g/mol}$) se u zraku gibaju brže od molekula kisika ($M = 32 \text{ g/mol}$)

molekule vodika ($M = 2 \text{ g/mol}$) su daleko najbrže molekule od svih - zbog toga u Zemljinoj atmosferi ima jako malo vodika, premda je to najčešće zastupljen element u svemiru

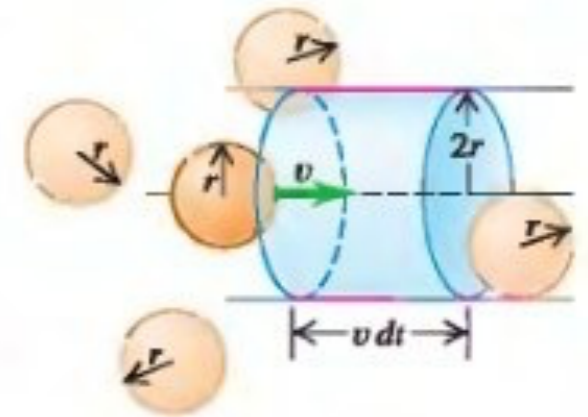
velik dio molekula vodika ima brzinu veću od potrebne da napuste Zemljinu atmosferu - $1.12 \times 10^4 \text{ m/s}$

Sudari među molekulama

- do sada zanemarivali sudare među molekulama, jer smo ih gledali u aproksimaciji točkastih tijela
- no, uzimajući u obzir konačnost dimenzija molekula situacija se mijenja
- **sljedeća aproksimacija: molekula je kruta sfera polumjera r**
- u trenutku sudara udaljenost među središtima te dvije molekule je $2r$
- zamislimo krug oko središta molekule, polumjera $2r$ - *efektivni udarni presjek*
- samo jedna molekula se giba, zamislimo cilindar kojem je baza efektivni udarni presjek te molekule, a os mu je usmjerena u smjeru gibanja molekule
- u vremenu dt , molekula će se sudariti sa svim molekulama čija središta se nalaze unutar tog cilindra, kojemu je visina $v \cdot dt$
- broj molekula čije središte se nalazi unutar cilindra je:

$$dN = 4\pi r^2 v dt \frac{N}{V}$$

18.15 In a time dt a molecule with radius r will collide with any other molecule within a cylindrical volume of radius $2r$ and length $v dt$.



Sudari među molekulama

broj sudara po jedinici vremena je:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{4\pi r^2 v N}{V}$$

- ovaj izraz vrijedi kada se samo jedna molekula giba
- u slučaju gibanja svih molekula, izvod je kompliciraniji ali konačni ishod se razlikuje samo za faktor $\sqrt{2}$
- u tom slučaju broj sudara u jedinici vremena je:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{4\sqrt{2}\pi r^2 v N}{V}$$

- prosječno vrijeme između sudara (prosječno slobodno vrijeme) je:

$$\bar{t} = \frac{V}{4\sqrt{2}\pi r^2 v N}$$

Sudari među molekulama

- prosječan put koji molekula prijeđe između dva sudara (prosječan slobodni put):

$$\lambda = v \cdot \bar{t} = \frac{V}{4\pi\sqrt{2}r^2 N}$$

- prosječan slobodni put inverzno je proporcionalan koncentraciji molekula i efektivnom udarnom presjeku
- prosječan slobodni put može se izraziti i u ovom obliku:

$$\lambda = \frac{kT}{4\pi\sqrt{2}r^2 p}$$

- ukoliko se temperatura povećava, pri konstantnom tlaku, obujam koji plin zauzima se povećava i povećava se prosječan slobodni put
- ukoliko se tlak povećava, pri konstantnoj temperaturi, obujam koji plin zauzima se smanjuje i smanjuje se prosječan slobodni put

Cluster u San Sebastianu, Španjolska:

5000 jezgri

20 TB RAM memorije

Naši računi:

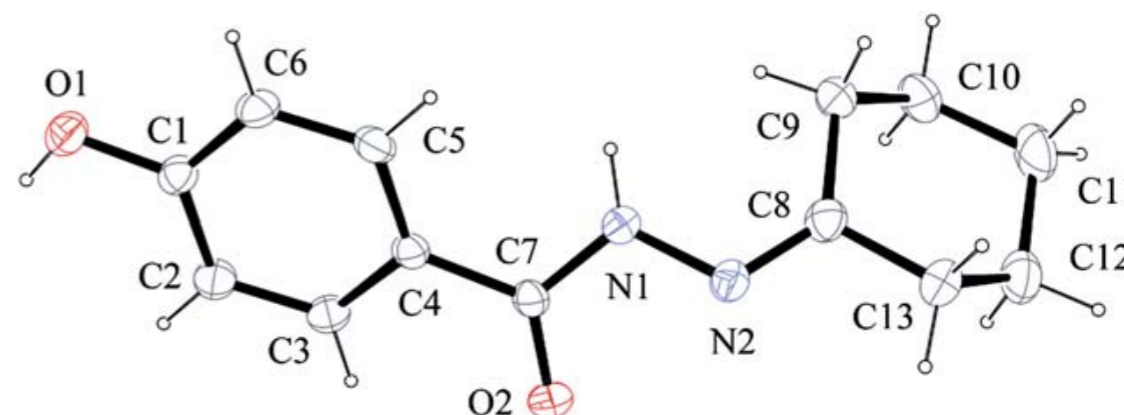
nakon optimizacije parametara

300 jezgri

više od mjesec dana računanja

cca. 0,5 milijuna CPU sati

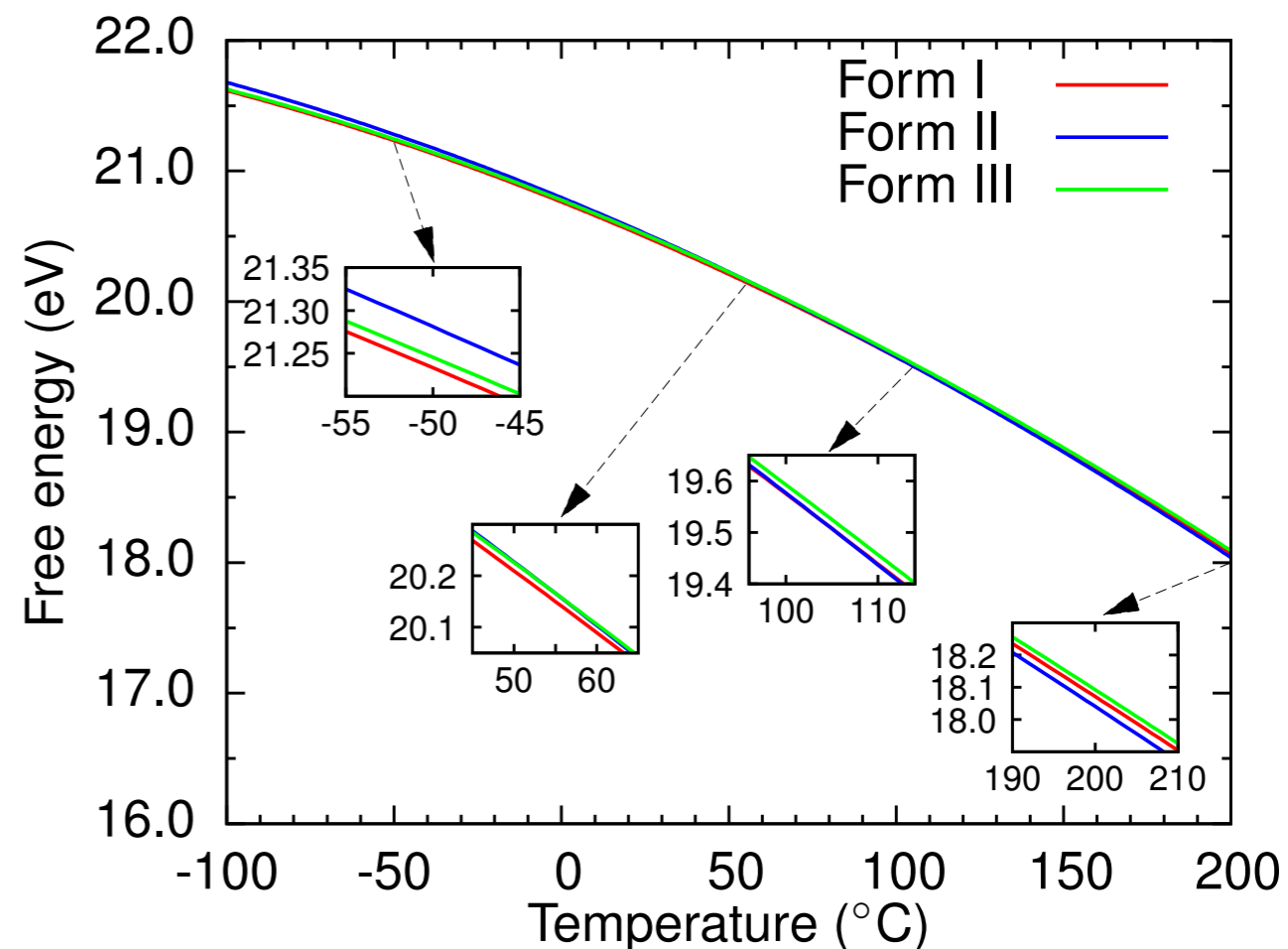
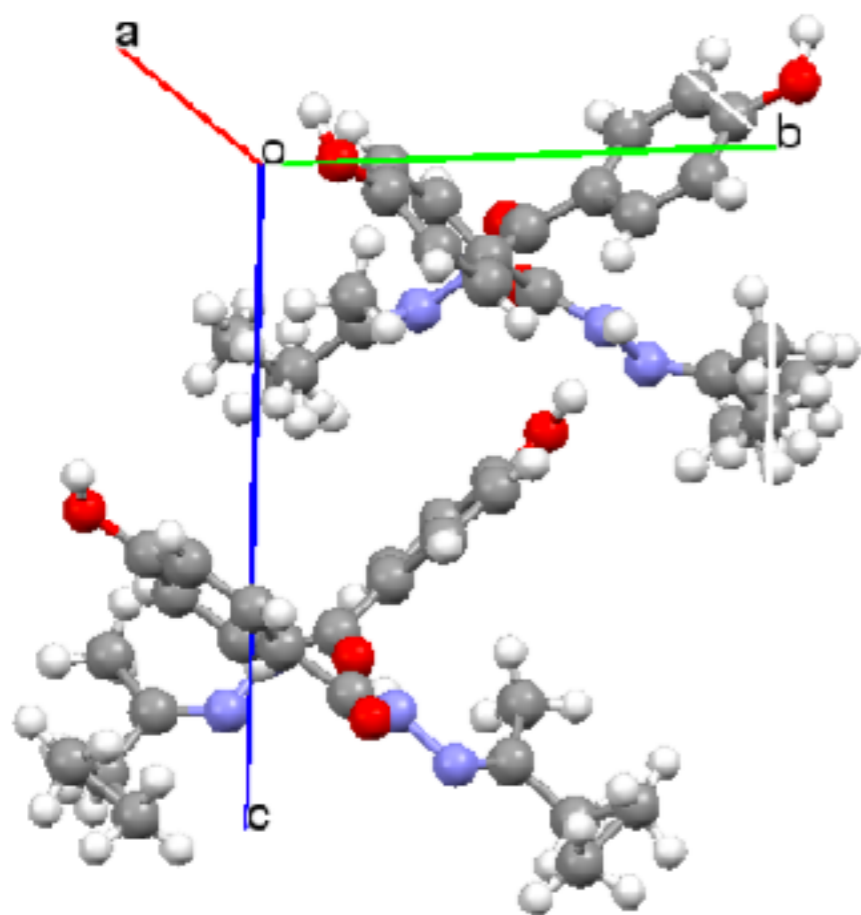
N'-2-propylidene-4-hydroxybenzohidrazide



17 atoma O, C i N

~~16 atoma H~~

4 molekule = 68 atoma



Toplinski kapaciteti

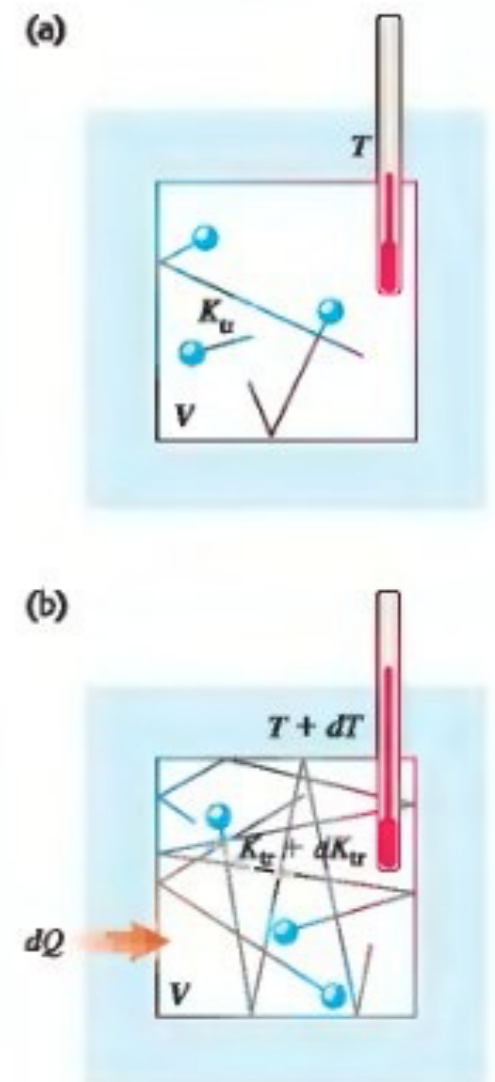
- spominjali smo da se toplinski kapacitet može mjeriti
- sada ćemo pokazati da se toplinski kapacitet može teorijski predvidjeti!
- **osnova teorije leži u činjenici da je toplina energija u prijelazu**
- obujam ostaje konstantan, gledamo toplinski kapacitet pri konstantnom obujmu, C_v
- molekule posjeduju samo translacijsku kinetičku energiju K_{tr}
- promjena temperature dT izaziva promjenu kinetičke energije:

$$dK_{tr} = \frac{3}{2} nRdT$$

- prisjetimo se definicije molnog toplinskog kapaciteta pri stalnom obujmu: $dQ = nC_v dT$
- toplina dQ izaziva promjenu temperature dT
- budući da je K_{tr} ukupna energija molekula, očito je da dK_{tr} i dQ moraju biti jednaki:

$$nC_v dT = \frac{3}{2} nRdT$$

18.17 (a) A fixed volume V of a monatomic ideal gas. (b) When an amount of heat dQ is added to the gas, the total translational kinetic energy increases by $dK_{tr} = dQ$ and the temperature increases by $dT = dQ/nC_v$.



Toplinski kapaciteti

- prema tome, toplinski kapacitet pri konstantnom obujmu iznosi:

$$C_V = \frac{3}{2}R$$

- taj izraz jednak je: $C_V = \frac{3}{2} \cdot 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K} = 12.47 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$

Table 18.1 Molar Heat Capacities of Gases

Type of Gas	Gas	C_V (J/mol·K)
Monatomic	He	12.47
	Ar	12.47
Diatomic	H ₂	20.42
	N ₂	20.76
	O ₂	21.10
	CO	20.85
Polyatomic	CO ₂	28.46
	SO ₂	31.39
	H ₂ S	25.95

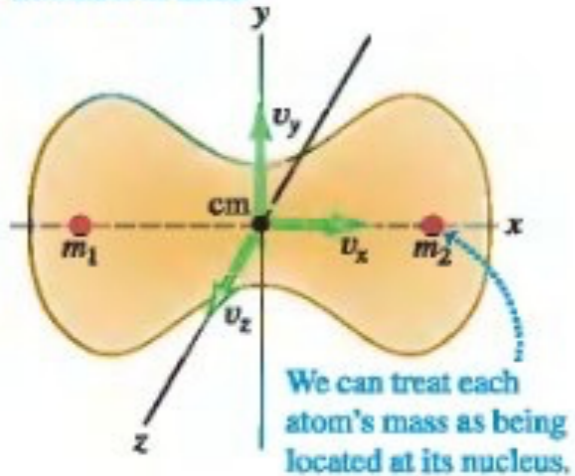
rezultat je ispravan za jednoatomne plinove

model nije dobar za dvoatomne i poliatomne plinove!

Toplinski kapaciteti

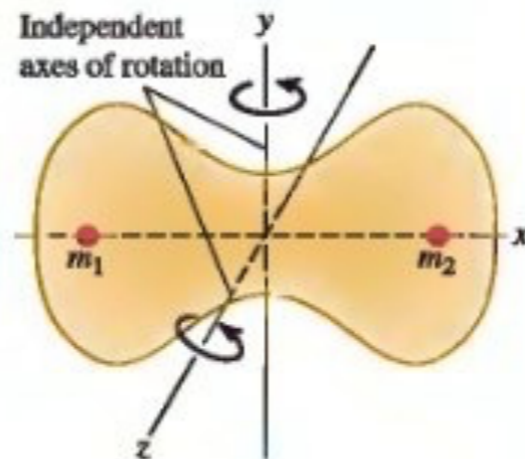
- model dvoatomne molekule: dvije točkaste mase, poput malenog elastičnog zvana, s međuatomnim interakcijama kao na slici:

(a) Translational motion. The molecule moves as a whole; its velocity may be described as the x -, y -, and z -velocity components of its center of mass.



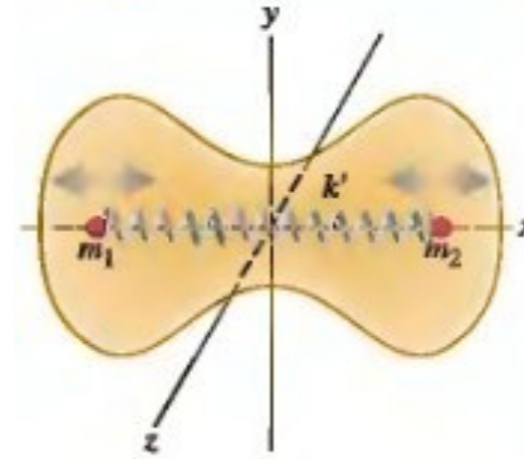
translacijsko gibanje

(b) Rotational motion. The molecule rotates about its center of mass. This molecule has two independent axes of rotation.



rotacijsko gibanje

(c) Vibrational motion. The molecule oscillates as though the nuclei were connected by a spring.



vibracijsko gibanje

- kada se toplina prenosi jednoatomnom plinu sva energija pretvara se u translacijsku kinetičku energiju

- kod dvotatomnog plina energija se dijeli na translacijsku, rotacijsku i vibracijsku

Toplinski kapaciteti

- zbog te činjenice su molni toplinski kapaciteti poliatomnih plinova veći od toplinskih kapaciteta monoatomnih plinova

Pitanje: koliko energije je povezano s pojedinim načinom gibanja?

- odgovor na to daje nam **princip ekvipartitije energije**

- on glasi: svakoj komponenti gibanja (linernog ili kutnog) **jedne molekule** pridruženo je $\frac{1}{2} kT$ kinetičke energije

- broj komponenta brzine potrebnih da bi se opisalo gibanje molekule naziva se **broj stupnjeva slobode**

- kod 1-atomne molekule, broj stupnjeva slobode je 3 (v_x , v_y i v_z komponente brzine), i pripadna energija molekule je $\frac{3}{2} kT$

- kod 2-atomne molekule, broj stupnjeva slobode je 5 (tri translacijske, i 2 rotacijske komponente), i pripadna energija je $\frac{5}{2} kT$

- ukupna kinetička energija n molova 2-atomnog plina tada je $\frac{5}{2} nRT$ i toplinski kapacitet je:

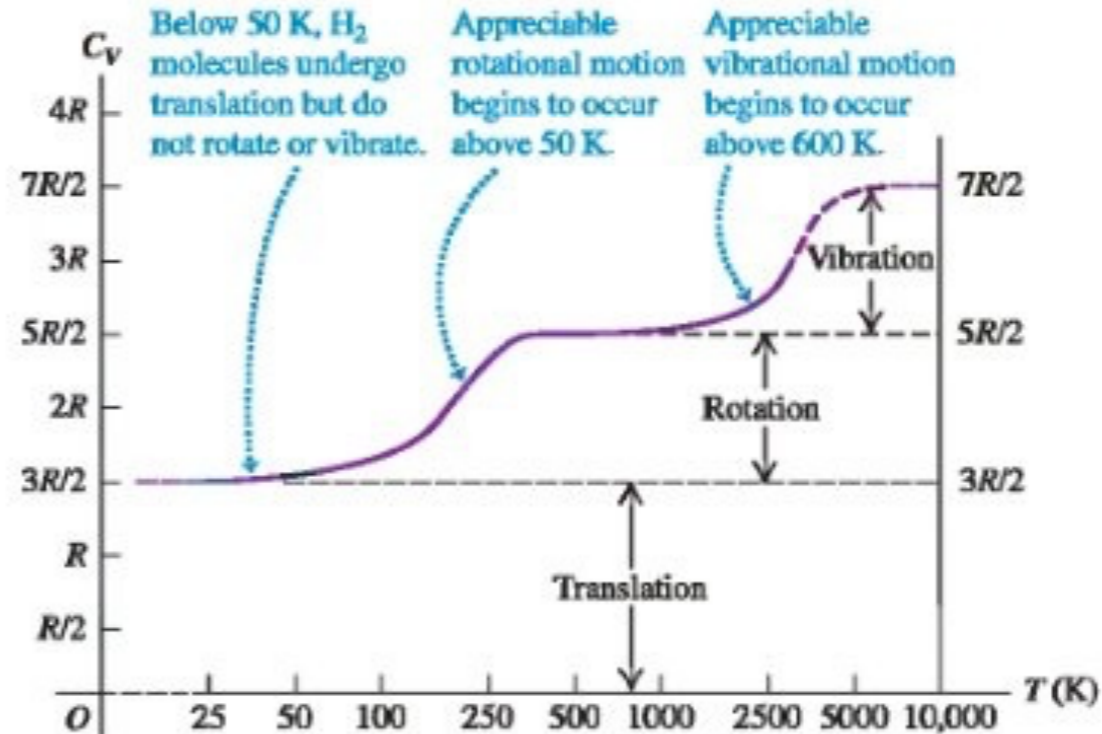
$$C_V = \frac{5}{2} R = 20.79 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

Toplinski kapaciteti

- vibracijski modovi također pridonose toplinskom kapacitetu, ali u puno manjoj mjeri pa ih stoga možemo zanemariti

temperaturna ovisnost toplinskog kapaciteta za H_2 :

18.19 Experimental values of C_v , the molar heat capacity at constant volume, for hydrogen gas (H_2). The temperature is plotted on a logarithmic scale.



Toplinski kapacitet krutih tijela

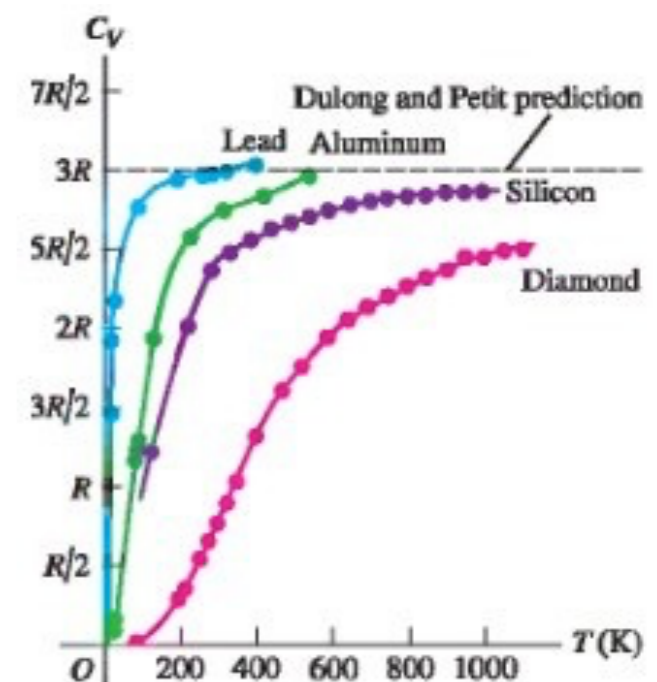
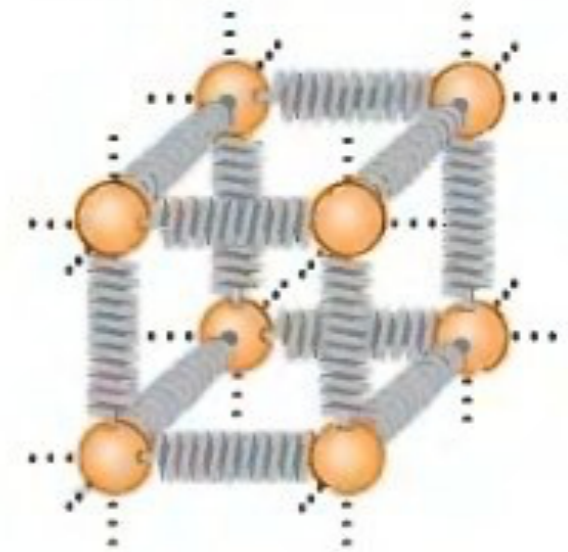
- gledamo kristal koji se sastoji od N atoma
- atomi se nalaze na fiksnim položajima zbog međuatomnih sila
- atomi mogu titrati oko svojih ravnotežnih položaja
- osim kinetičke energije, atomi posjeduju i elastičnu potencijalnu energiju (model opruge)
- elastična potencijalna energija jednaka je po iznosu kinetičkoj enegiji (model harmonijskog oscilatora)
- tri translacijska stupnja slobode i tri vibracijska stupnja slobode

- ukupna energija je
$$N \left(\frac{3}{2} kT + \frac{3}{2} kT \right) = 3NkT$$

- molni toplinski kapacitet kristala je $C_V = 3R = 24.9 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$

- **Dulong-Petitovo pravilo**
- ne vrijedi pri niskim temperaturama!

18.20 To visualize the forces between neighboring atoms in a crystal, envision every atom as being attached to its neighbors by springs.



Faze tvari

Tipičan fazni dijagram:

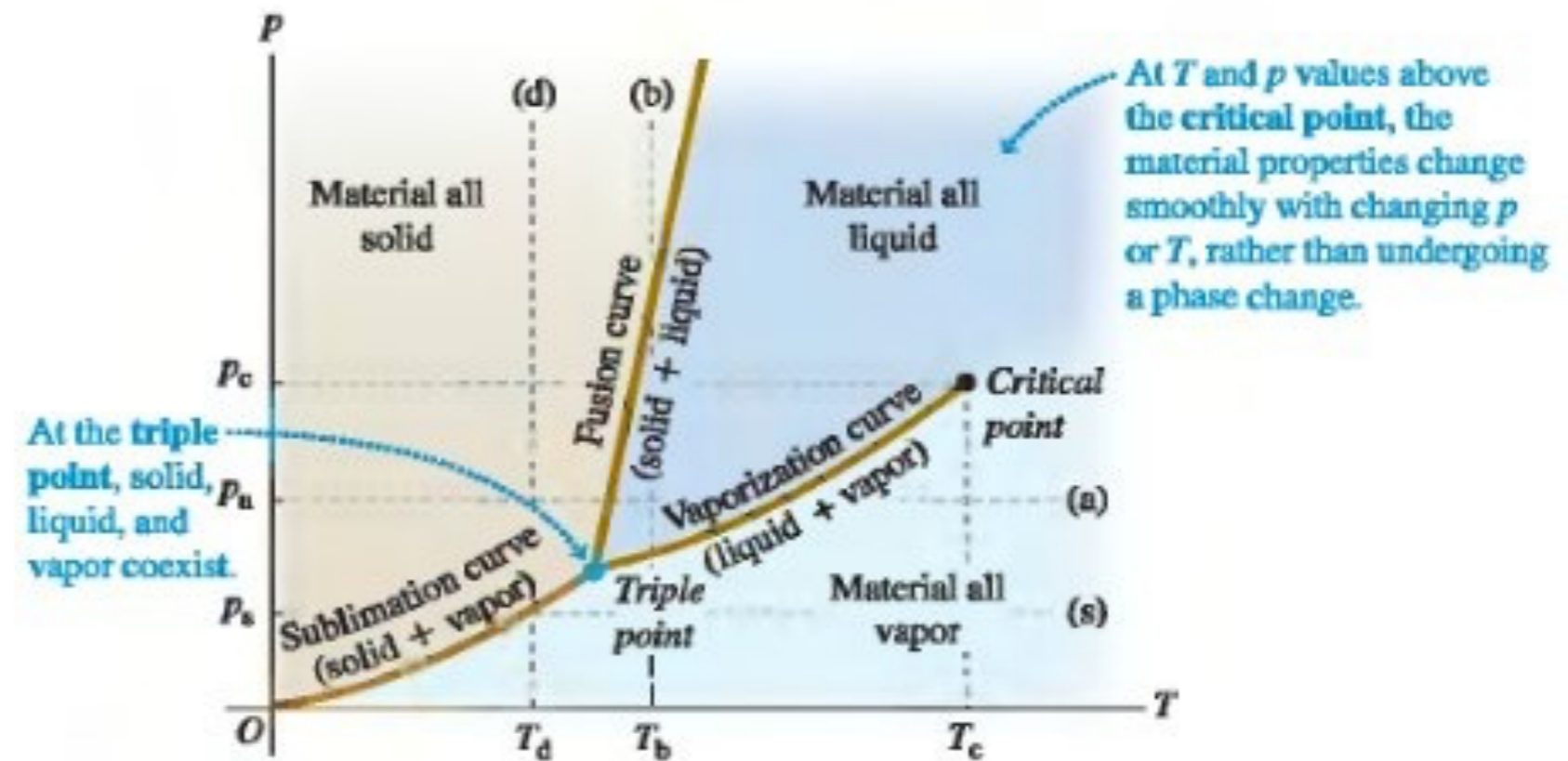


Table 18.3 Triple-Point Data

Substance	Temperature (K)	Pressure (Pa)
Hydrogen	13.80	0.0704×10^5
Deuterium	18.63	0.171×10^5
Neon	24.56	0.432×10^5
Nitrogen	63.18	0.125×10^5
Oxygen	54.36	0.00152×10^5
Ammonia	195.40	0.0607×10^5
Carbon dioxide	216.55	5.17×10^5
Sulfur dioxide	197.68	0.00167×10^5
Water	273.16	0.00610×10^5

Važno: fazni ekvilibrijum, trostruka točka, kritična točka!