

PRVI I DRUGI ZAKON TERMODINAMIKE



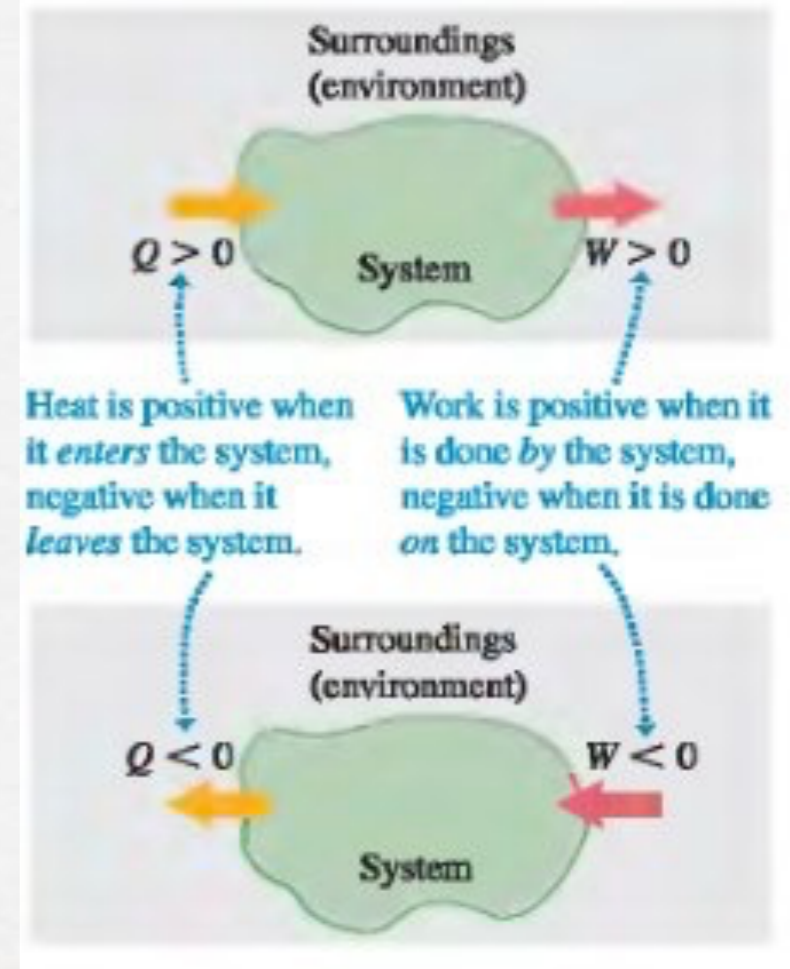
TERMODINAMIČKI SUSTAVI

- do sada smo proučavali prijenos energije kroz mehanički rad i kroz prijenos topline
- uvijek govorimo o prijenosu energije u ili iz specifičnog sustava
- sustav može biti mehanički uređaj, biološki organizam, ili određena količina materijala - npr. plin u uređajima za klimatizaciju ili para u turbini
- općenito, termodinamički sustav je skup objekata, koje možemo gledati kao cjelinu, i koji su u stanju izmjenjivati energiju s okolinom
- primjer: posuda s kokicama. Kada ju stavimo na štednjak, energija putem kondukcije topline prelazi na kokice, one pucaju i šire se, i time obavljaju rad na poklopac tako što djeluju silom prema gore i pomiču ga.
- stanje kokica se mijenja u ovom procesu, budući da im se mijenjaju obujam, temperatura i tlak
- ovakav proces, gdje dolazi do promjena stanja termodinamičkog sustava, naziva se **termodinamički proces**

PREDZNACI ZA TOPLINU I RAD U TERMODINAMICI

- odnose u vezi energije u bilo kojem termodinamičkom sustavu opisujemo pomoću količine topline Q predanu sustavu, i radom W koji je obavio sustav
- pozitivan Q predstavlja toplinu koja je ušla u sustav, a negativan Q predstavlja toplinu koja je napustila sustav
- pozitivan W predstavlja rad koji je sustav obavio na okolinu, a negativan W predstavlja rad koji je okolina obavila na sustavu

19.3 A thermodynamic system may exchange energy with its surroundings (environment) by means of heat, work, or both. Note the sign conventions for Q and W .



RAD OBAVLJEN PRILIKOM PROMJENE OBUJMA

- jednostavan primjer termodinamičkog sustava je neka količina plina u cilindru s pokretnim klipom
- motori s unutarnjim izgaranjem, parne turbine i kompresori u hladnjacima i klima-uređajima - svi koriste neku varijaciju ovog principa
- prvo ćemo promatrati rad koji obavlja sustav za vrijeme promjene obujma
- za vrijeme ekspanzije, plin djeluje silom na stijenke cilindra i klip se pomiče “prema van”
- plin koji ekspanzira obavlja pozitivan rad na okolinu
- molekulska-kinetička teorija plina: molekula se sudara sa stijenkom cilindra, trenutno djeluje silom na nju, ali budući da je stijenka nepomična ona ne obavlja rad. No, ukoliko je stijenka pomična, kao u cilindru s pomičnim klipom, onda molekula obavlja rad.

RAD OBAVLJEN PRILIKOM PROMJENE OBUJMA

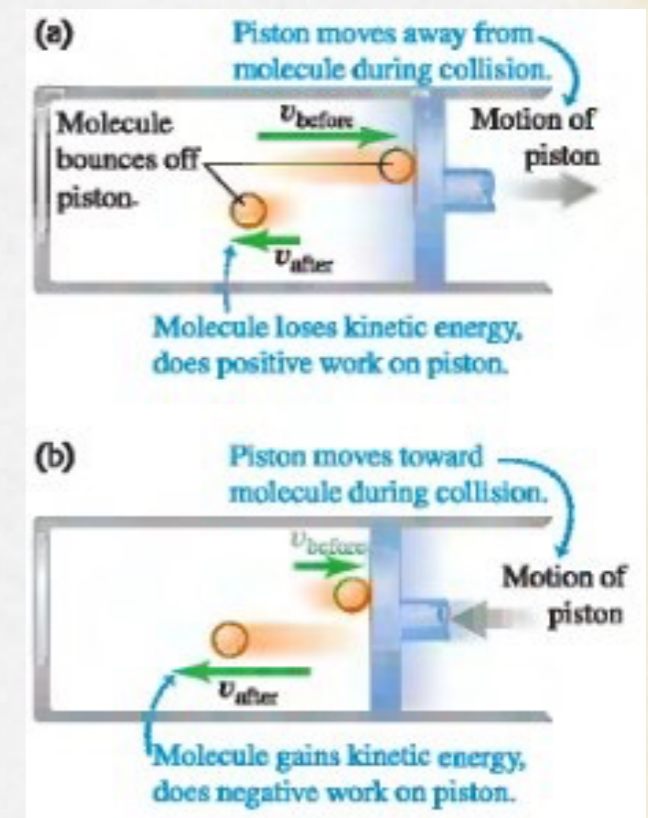
- ukoliko se klip kreće udesno, tako da se obujam plina povećava, molekule obavljaju pozitivan rad
- ukoliko se klip kreće ulijevo, obavlja se pozitivan rad na molekule plina, tj. molekule obavljaju negativan rad
- površina klipa A , tlak na klip p , ukupna sila kojom sustav djeluje na klip je $F = pA$
- klip se pomakne za dx , i rad dW sile F je:

$$dW = F \cdot dx = pA dx = p dV$$

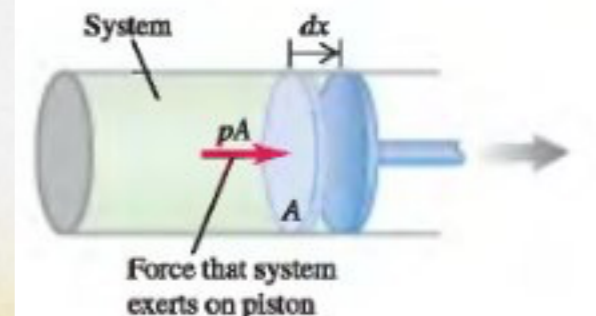
- dV je promjena obujma sustava!

Rad koji obavlja sustav prilikom infinitezimalne promjene volumena:

$$dW = p \cdot dV$$



19.5 The infinitesimal work done by the system during the small expansion dx is $dW = pA dx$.

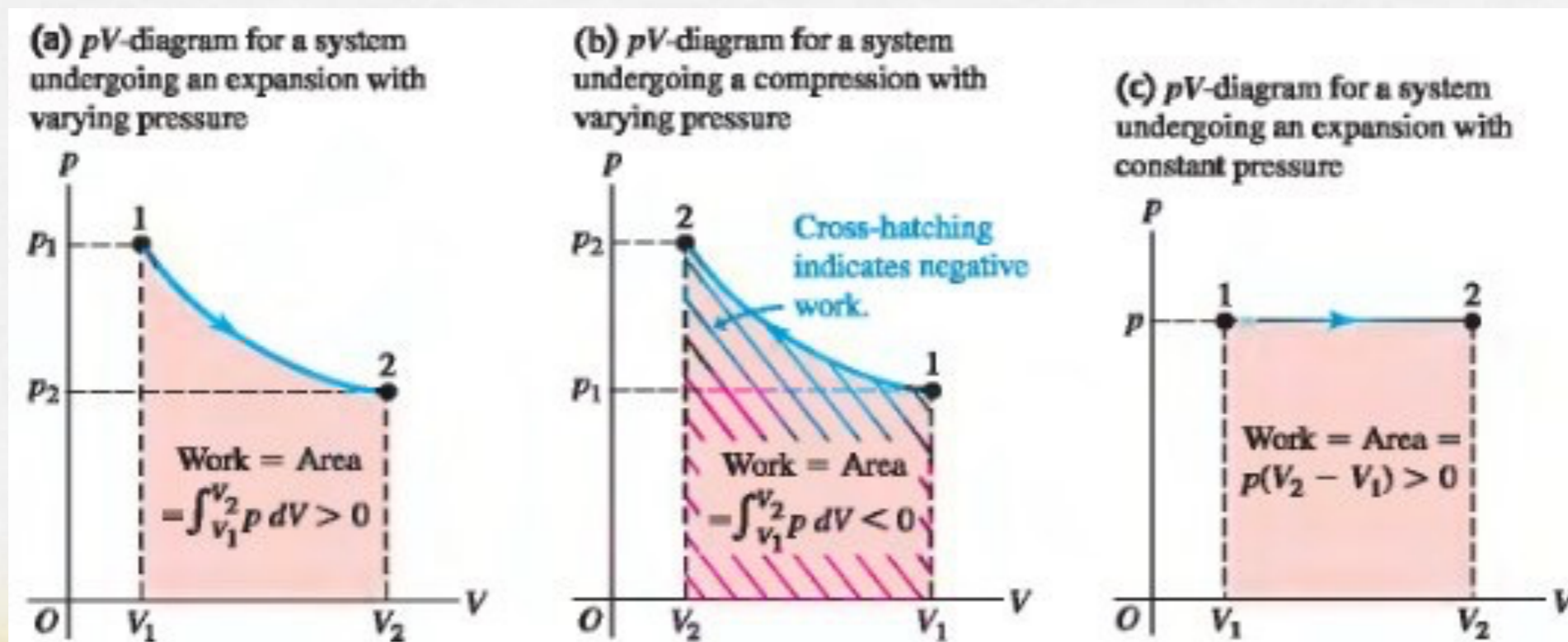


RAD OBAVLJEN PRILIKOM PROMJENE OBUJMA

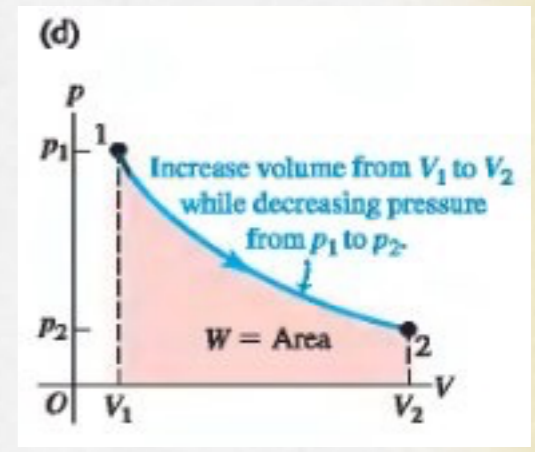
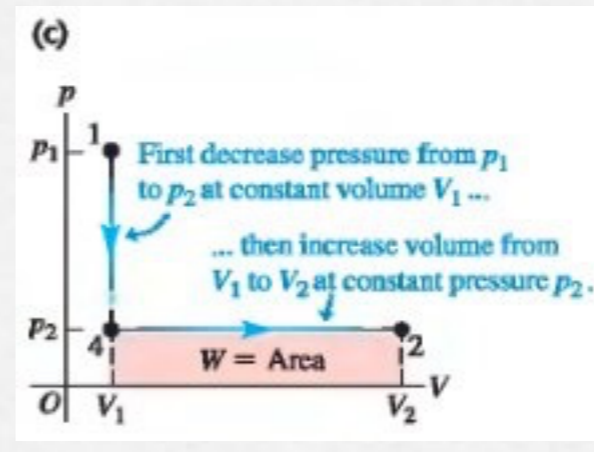
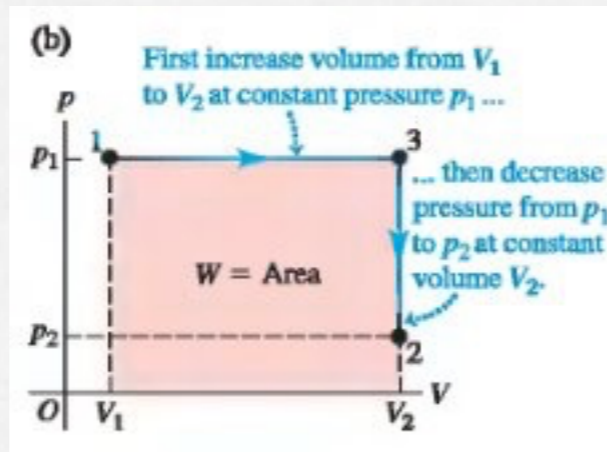
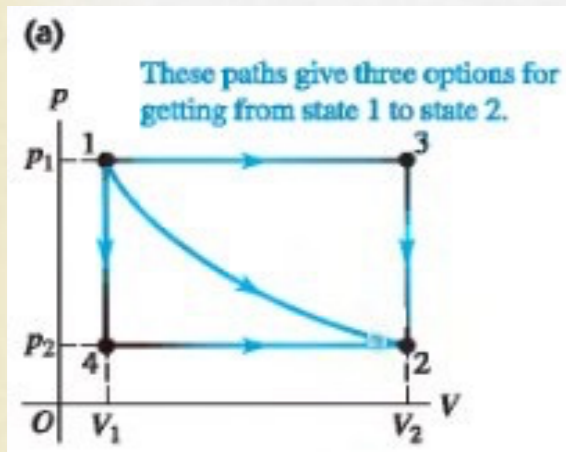
Kod promjene obujma s V_1 na V_2 :
$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

- općenito je tlak funkcija obujma, $p = f(V)$
- tu su od koristi p - V dijagrami

ukoliko je $p = \text{const.}$
$$W = p(V_2 - V_1)$$



PUTOVI IZMEĐU TERMODINAMIČKIH STANJA



- kod promjene od početnog do konačnog stanja termodinamički sustav prolazi kroz niz međustanja
- ovaj niz međustanja naziva se **put**
- nekoliko primjera prikazano je na gornjoj slici
- površine ispod krivulja su različite za svaki primjer

Važno: rad koji obavlja sustav ovisi ne samo o početnom i konačnom stanju nego i o međustanjima - putu kojim je sustav došao iz početnog u konačno stanje!

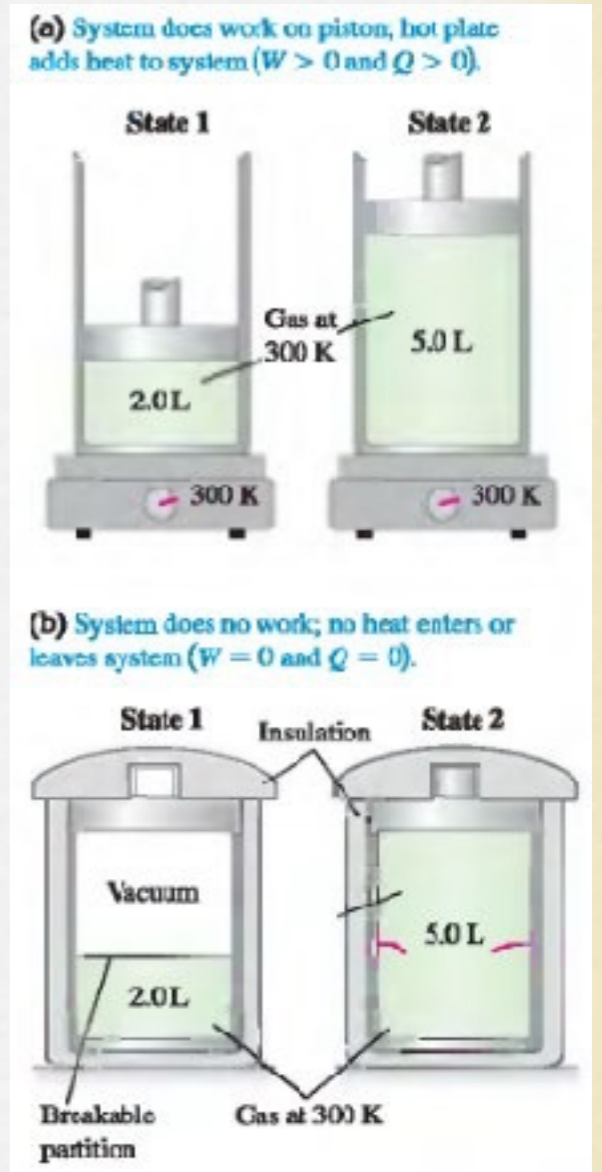
PUTOVI IZMEĐU TERMODINAMIČKIH STANJA

- toplina koja se predaje sustavu za vrijeme promjene stanja također ovisi o putu između početnog i konačnog stanja
- primjer: želimo eskpandirati obujam određene količine plina s 2 L na 5 L, pri čemu je temperatura stalna, 300 K
- prvi način: cilindar s klipom
- plin polako, kontrolirano, zagrijavamo držeći temperaturu konstantnom dok se obujam nije povećao na 5 L
- drugi način: cilindar je pregradom podijeljen na dva dijela, 2 L i 3 L, ista količina plina se nalazi u donjem dijelu
- uklanjanjem pregrade plin naglo ekspandira na 5 L, bez obavljanja rada

U oba slučaja početno i konačno stanje su identični.

U prvom slučaju postoji predaja topline, u drugom ne.

Toplina ne ovisi samo o početnom i konačnom stanju nego o putu između njih.



UNUTARNJA ENERGIJA I PRVI ZAKON TERMODINAMIKE

Unutarnja energija sustava - zbroj kinetičkih i potencijalnih energija svih jedinki koje sačinjavaju sustav

- oznaka: U
- razlika unutarnjih energija $\Delta U = U_2 - U_1$

Prvi zakon termodinamike:

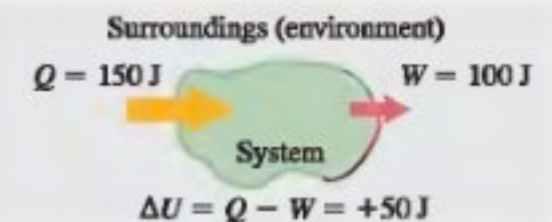
$$U_2 - U_1 = \Delta U = Q - W$$

Također možemo pisati u ovom obliku:

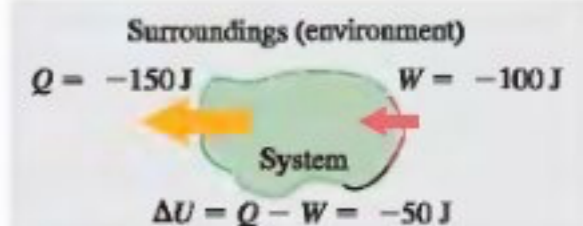
$$Q = \Delta U + W$$

Q je toplina predana sustavu, ona se dijeli na promjenu unutarnje energije, i rad koji sustav obavlja na okolinu

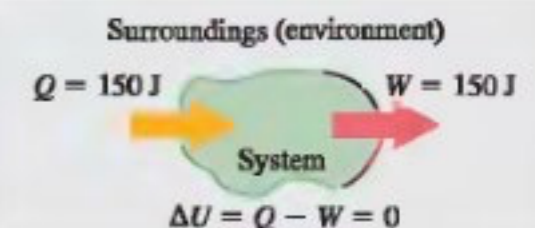
(a) More heat is added to system than system does work: Internal energy of system increases.



(b) More heat flows out of system than work is done: Internal energy of system decreases.



(c) Heat added to system equals work done by system: Internal energy of system unchanged.



UNUTARNJA ENERGIJA I PRVI ZAKON TERMODINAMIKE

Važno: za razliku od Q i W , promjena energije $\Delta U = Q - W$ ne ovisi o putu između početnog i konačnog stanja sustava!

- ova činjenica je eksperimentalno dokazana

U je funkcija stanja!

- računanje unutarnje energije je praktički nemoguće
- s druge strane, Q i W se mogu jednostavno odrediti $\rightarrow \Delta U$ je poznato
- analogija s gravitacijskom potencijalnom energijom

KRUŽNI PROCESI I IZOLIRANI SUSTAVI

Kružni proces - svaki proces pri kojem se sustav na kraju procesa vraća u početno stanje

- budući da je konačno stanje jednako početnom, ukupna promjena unutrašnje energije je 0

$$U_2 = U_1 \text{ i } Q = W$$

Izolirani sustav - svaki sustav koji ne obavlja rad na okolinu, niti izmjenjuje toplinu s okolinom

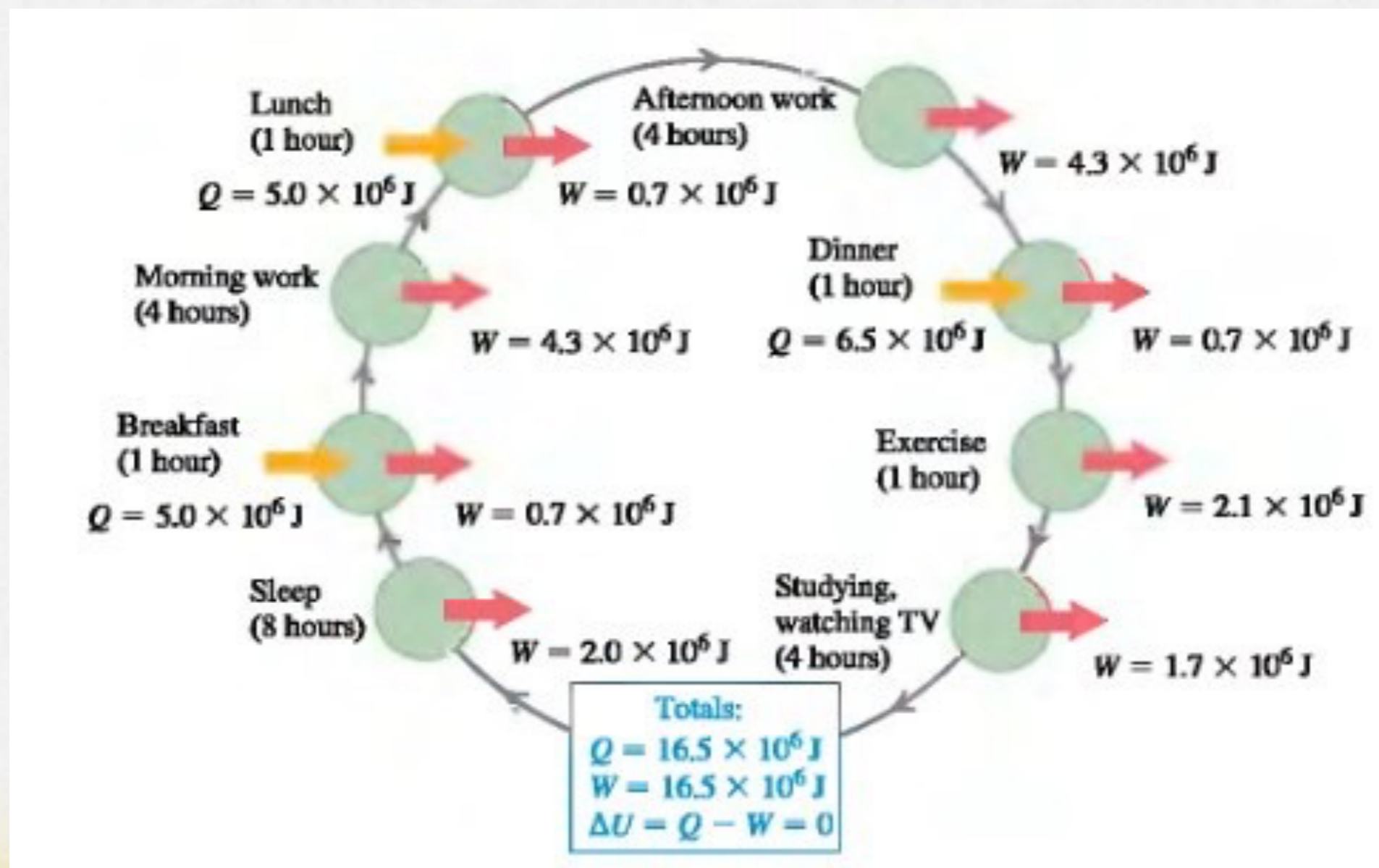
$$W = Q = 0$$

$$U_2 = U_1 = \Delta U = 0$$

Unutarnja energija izoliranog sustava je konstantna.

KRUŽNI PROCESI

Primjer:



VRSTE TERMODINAMIČKIH PROCESA

1. Adijabatski proces

- proces u kojem nema izmjene topline s okolinom; $Q = 0$

$$U_2 - U_1 = \Delta U = - W$$

- kod adijabatske ekspanzije, W je pozitivan tako da je ΔU negativno i unutarnja energija se smanjuje
- kod adijabatske kompresije, W je negativan tako da je ΔU pozitivno i unutarnja energija se povećava
- to se najčešće manifestira smanjenjem, odnosno povišenjem temperature sustava
- adijabatski proces može se realizirati termičkom izolacijom sustava ili vrlo brzim izvođenjem procesa

VRSTE TERMODINAMIČKIH PROCESA

2. Izokorni proces

- proces kod kojega je obujam konstantan
- $W = 0$ ($p dV = 0$) tako da vrijedi:

$$U_2 - U_1 = \Delta U = Q$$

- sva energija koja je predana sustavu ostaje u sustavu kao povećanje unutarnje energije

3. Izobarni proces

- proces kod kojega je tlak konstantan
- ΔU , Q i W su općenito različiti od 0

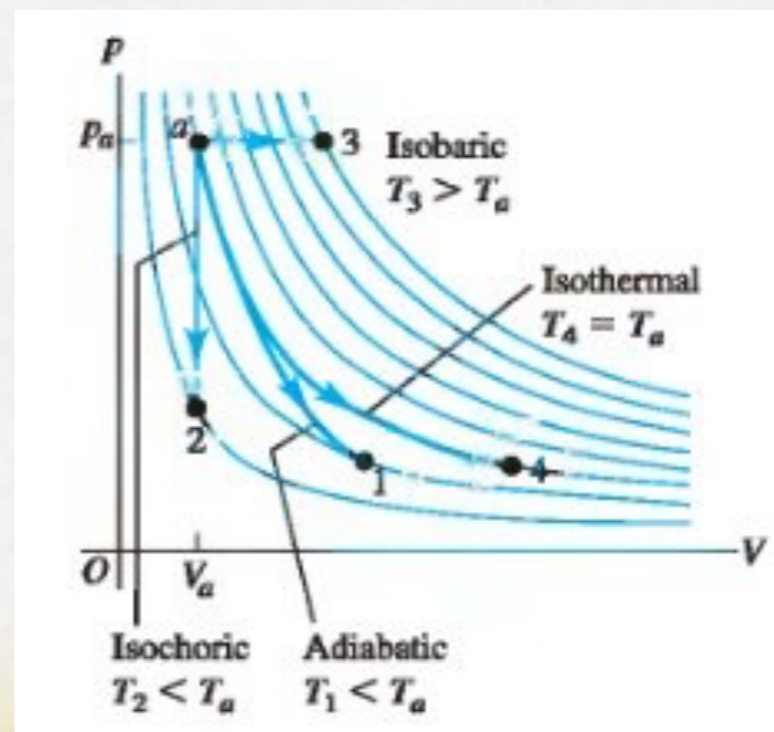
$$W = p(V_2 - V_1)$$

VRSTE TERMODINAMIČKIH PROCESA

4. Izotermni proces

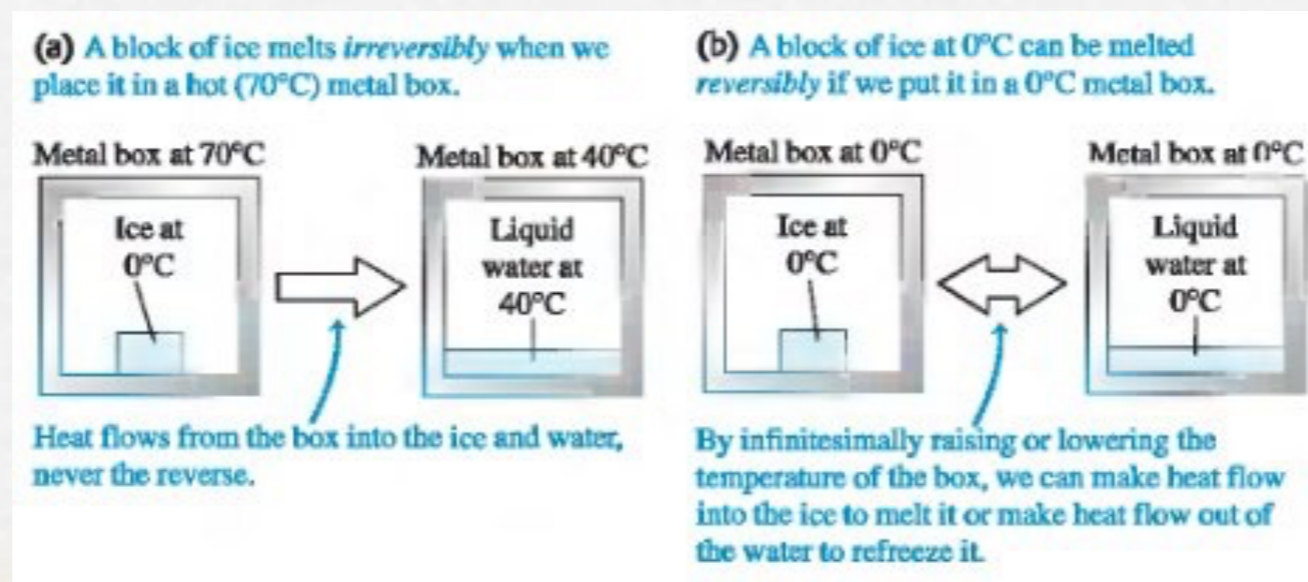
- proces kod kojega je temperatura konstantna
- vrlo spora izmjena topline da ne bi došlo do promjene temperature
- ΔU , Q i W su općenito različiti od 0
- kod idealnog plina $U = f(T)$, pa je $\Delta U = 0$

Primjer sva četiri termodinamička procesa:



SMJER TERMODINAMIČKIH PROCESA

- termodinamički procesi koji se pojavljuju u prirodi su **ireverzibilni procesi**
- to su procesi koji se dešavaju spontano u jednom smjeru, ali ne u drugom
- prijenos topline s vrućeg tijela na hladno je ireverzibilan proces, kao i što je slobodna ekspanzija plina
- klizanje knjige po stolu pretvara mehaničku energiju u toplinu pomoću trenja; opet ireverzibilan proces



SMJER TERMODINAMIČKIH PROCESA

- postoji klasa idealiziranih procesa koji su reverzibilni
- sustav koji prolazi kroz idealizirani proces je uvijek u gotovo ravnotežnom stanju sa samim sobom i s okolinom
- svaka promjena stanja koja se dešava može se tada invertirati (pokrenuti u drugom smjeru) uvođenjem infinitezimalnih promjena u sustavu
- npr. dva tijela koja čije se temperature razlikuju infinitezimalno; smjer prijenosa topline može se promijeniti vrlo malenom promjenom temperature jednog tijela
- reverzibilni procesi su ravnotežni procesi, pri čemu su sustavi u termodinamičkoj ravnoteži
- naravno, to je idealizacija - ukoliko bi uistinu bili u TD ravnoteži, svaka promjena stanja bila bi nemoguća
- u stvarnosti, tome se možemo približiti ukoliko temperaturne gradijente i razlike u tlakovima držimo vrlo malenima
- reverzibilni procesi su uistinu *kvazi-ravnotežni* procesi

TOPLINSKI STROJEVI

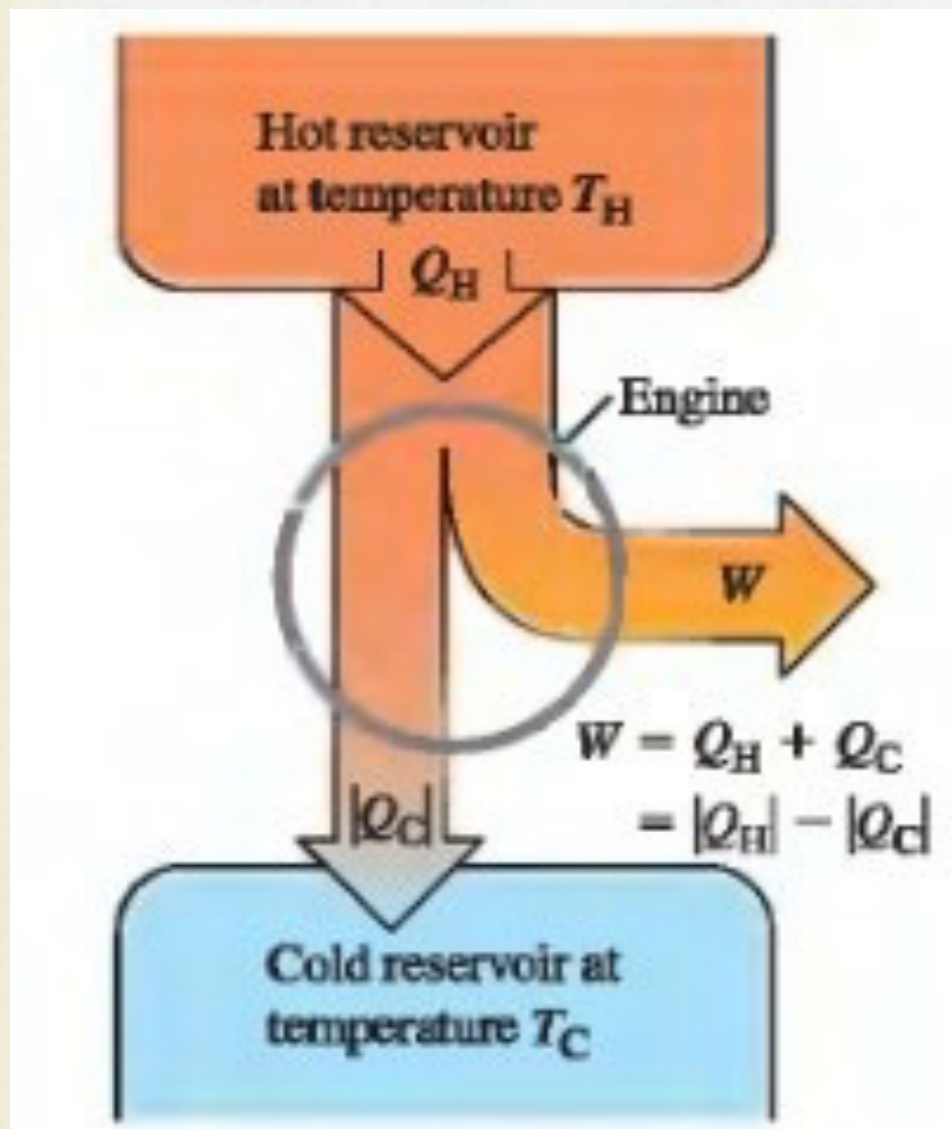
- toplinski stroj: svaki uređaj koji pretvara toplinu djelomično u rad ili mehaničku energiju
- najčešća izvedba je takva da unutar stroja imamo neku tvar - radnu substancu - kojoj predajemo i odvodimo toplinu, pri čemu dolazi do njene ekspanzije i kompresije (neki puta i fazne pretvorbe)
- radna substanca kod automobila je mješavina zraka i goriva, kod parne turbine je to voda
- najjednostavniji primjer je stroj kod kojeg radna substanca prolazi kroz kružni proces

TOPLI I HLADNI REZERVOARI

- svi toplinski strojevi absorbiraju toplinu iz izvora koji je relativno visoke temperature, obavljaju neki oblik mehaničkog rada i predaju određenu toplinu nekom spremniku koji je na relativno niskoj temperaturi
- kod kružnih procesa, početna i konačna energija je jednaka
- za svaki kružni proces vrijedi:

$$U_2 - U_1 = 0 = Q - W, \text{ tj. } Q = W$$

DIJAGRAMI TOKA ENERGIJE



$$Q = Q_H + Q_C = |Q_H| - |Q_C|$$

Rad koji stroj obavlja:

$$W = Q = Q_H + Q_C = |Q_H| - |Q_C|$$

Q_C je uvijek različito od 0!

Def.: Toplinska iskoristivost stroja definira se kao:

$$e = \frac{W}{Q_H}$$

TOPLINSKA ISKORISTIVOST

Toplinska iskoristivost = dio topline predane toplinskom stroju koji je pretvoren u koristan rad!

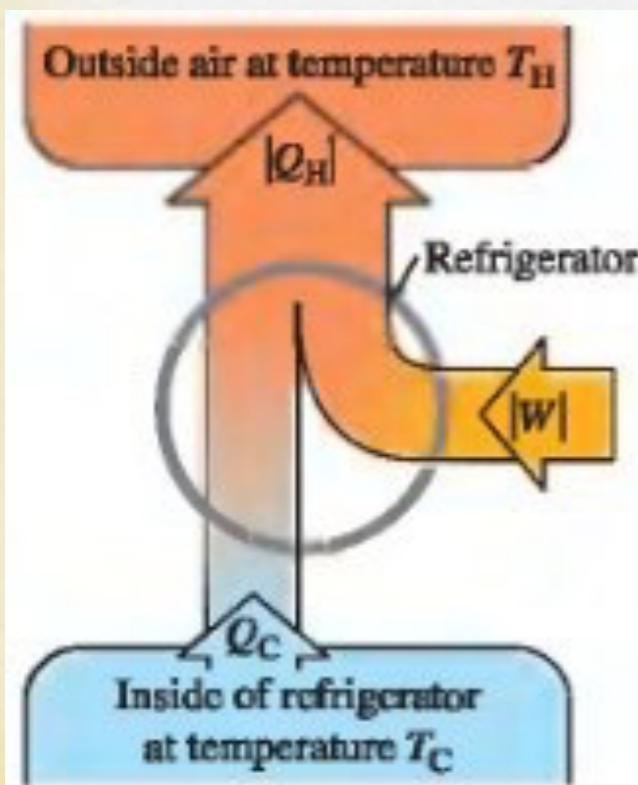
$$e = \frac{W}{Q_H} = 1 - \frac{Q_C}{Q_H} = 1 - \left| \frac{Q_C}{Q_H} \right|$$

HLADNJACI

Hladnjak - toplinski stroj koji radi u suprotnom smjeru

Toplinski stroj uzima toplinu od hladnog spremnika i predaje ju toplom spremniku

Hladnjak uzima toplinu od hladnog spremnika (unutrašnjosti hladnjaka) i predaje ju toplom spremniku (okolini)



- toplinski stroj *daje* mehanički rad
- hladnjaku se *predaje* mehanički rad

$$Q_C > 0, \quad W, Q_H < 0$$

$$|W| = -W, \quad |Q_H| = -Q_H$$

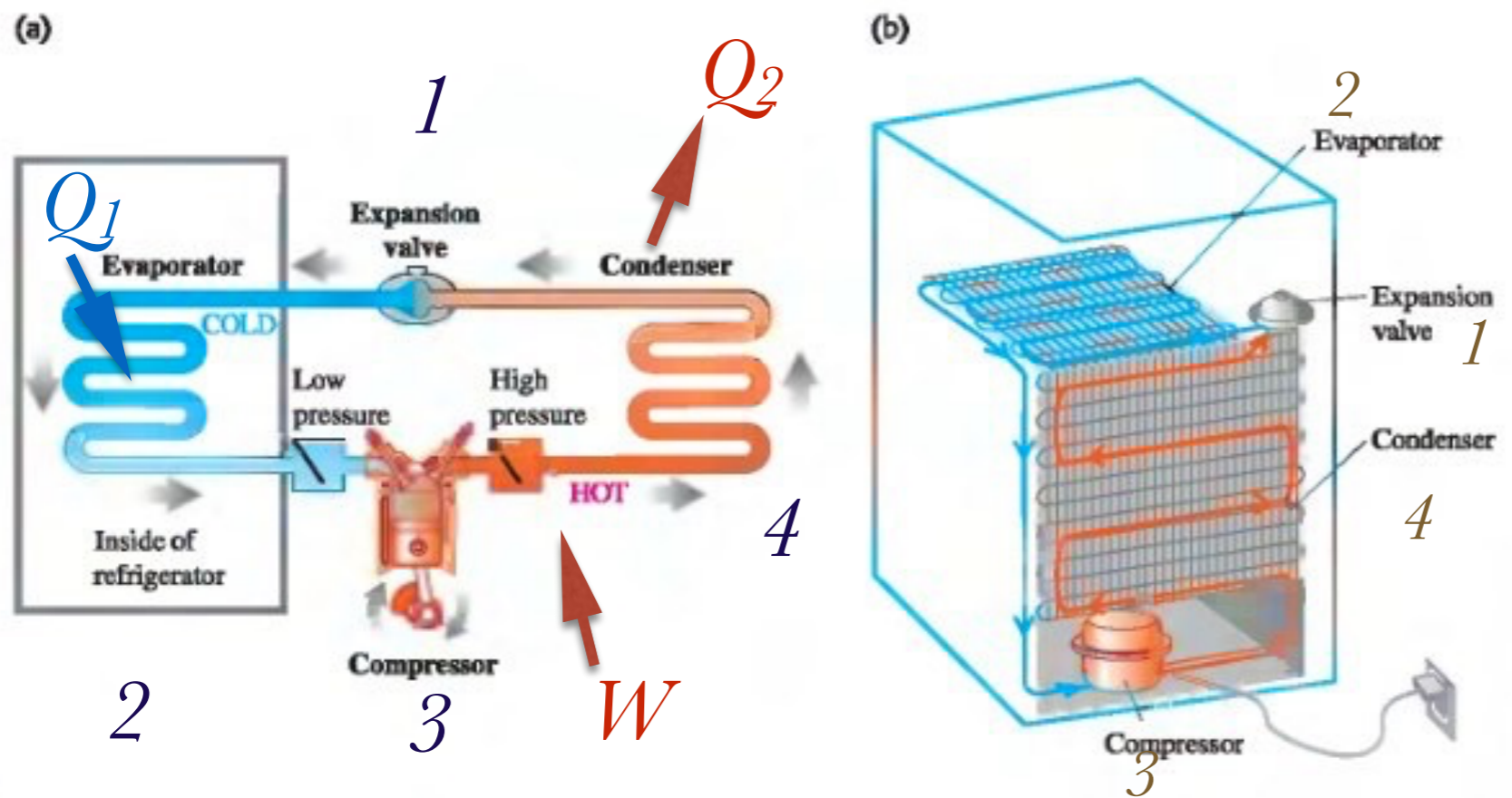
$$1. \text{ Z.T.: } Q_H + Q_C - W = 0, \quad -Q_H = Q_C - W$$

$$\Rightarrow \quad |Q_H| = Q_C + |W|$$

HLADNJACI

Koeficijent hlađenja:

$$K = \frac{|Q_C|}{|W|} = \frac{|Q_C|}{|Q_H| - |Q_C|}$$



1. tekućina dolazi do ekspanzijske komore, naglo se smanjuje tlak, T naglo pada (djelomična pretvorba u plin)
2. odvlačenje topline iz unutrašnjosti, tekućina se pretvara u plin
3. kompresor-komprimira plin, T raste
4. kondenzor-odvlači toplinu, kondenzira u tekućinu

DRUGI ZAKON TERMODINAMIKE

Eksperiment pokazuje da je *nemoguće* konstruirati takav toplinski stroj koji bi toplinu u potpunosti pretvorio u rad, tj. čija bi iskoristivost bila 100%

2. zakon termodinamike:

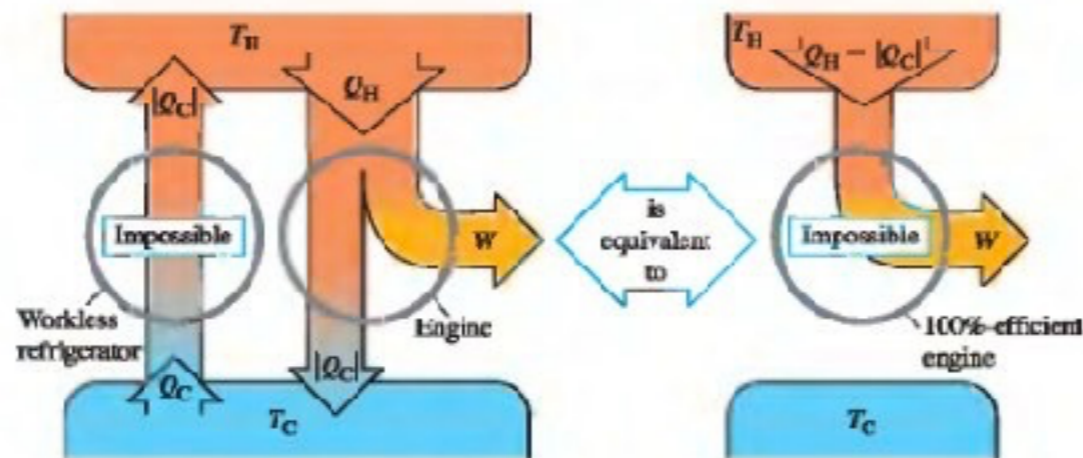
Niti jedan sustav ne može prolaziti kroz proces čiji bi učinak bio taj da uzima toplinu od jednog spremnika i pretvara tu toplinu u potpunosti u rad

Druge formulacije:

- toplina ne može sama od sebe prelaziti s tijela više temperature na tijelo niže temperature
- perpetuum mobile 2. vrste nije moguć
- entropija svemira uvijek raste

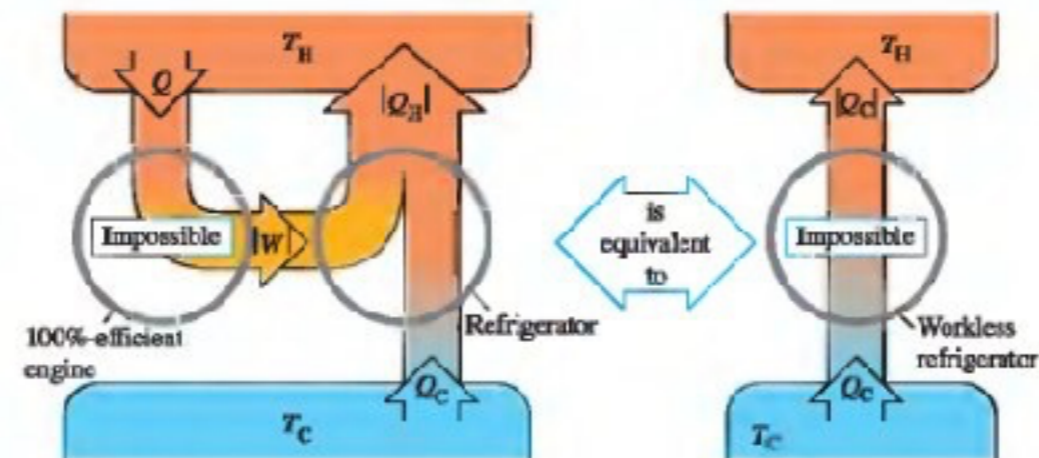
DRUGI ZAKON TERMODINAMIKE

(a) The "engine" statement of the second law of thermodynamics



If a workless refrigerator were possible, it could be used in conjunction with an ordinary heat engine to form a 100%-efficient engine, converting heat $Q_H - |Q_C|$ completely to work.

(b) The "refrigerator" statement of the second law of thermodynamics



If a 100%-efficient engine were possible, it could be used in conjunction with an ordinary refrigerator to form a workless refrigerator, transferring heat Q_C from the cold to the hot reservoir with no input of work.

CARNOTOV PROCES

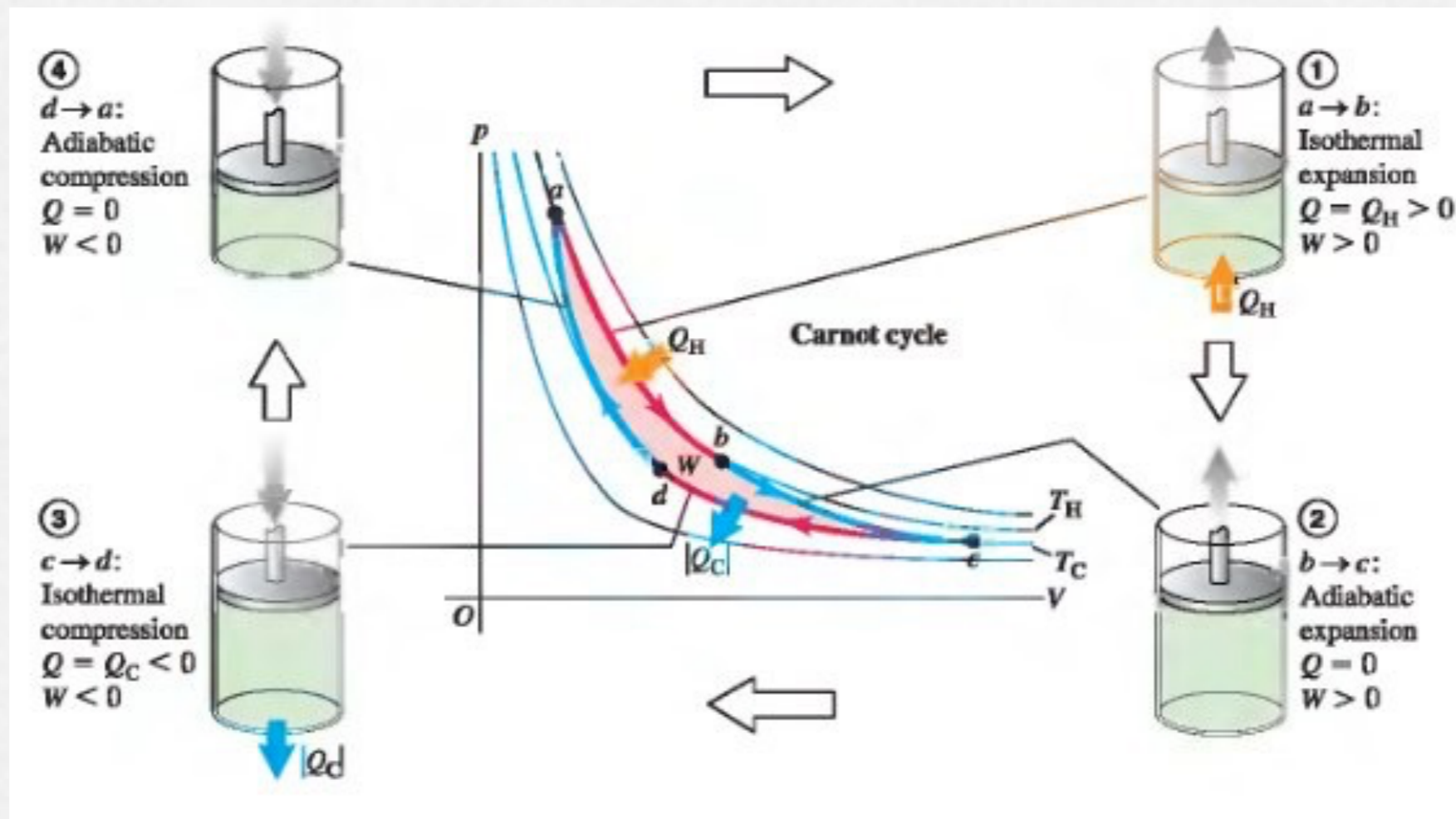
Carnotov proces je idealiziran proces s največim koeficijentom iskoristivosti!

- sastoji se od dva reverzibilna izotermna i dva reverzibilna adijabatska procesa

Carnotov proces:

1. izotermna ekspanzija plina pri T_H , absorpcija topline Q_H
2. adijabatska ekspanzija pri čemu temperatura pada na T_C
3. izotermna kompresija pri T_C , predaja topline Q_C
4. adijabatska kompresija na početno stanje pri temperaturi T_H

CARNOTOV PROCES



Korisnost Carnotovog procesa:

$$e_{Carnot} = 1 - \frac{T_C}{T_H} = \frac{T_H - T_C}{T_H}$$

carnotov proces

ENTROPIJA I NERED

Entropija = kvantitativna mjera nereda

Pogledajmo izotermnu ekspanziju idealnog plina:

$$dQ = dW = pdV = \frac{nRT}{V}dV \Rightarrow \frac{dV}{V} = \frac{dQ}{nRT}$$

- nered se manifestira u promjeni obujma, molekule imaju veći prostor na raspolaganju i veću neodređenost položaja

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

- promjena entropije pri inifinitezimalnom reverzibilnom procesu

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q}{T}$$

ENTROPIJA PRI REVERZIBILNIM PROCESIMA

Za bilo koji reverzibilni proces vrijedi:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

Ukupna promjena entropije u bilo kojem reverzibilnom **kružnom** procesu je 0!

$$\int \frac{dQ}{T} = 0 \quad (\text{za bilo koji reverzibilni kružni proces})$$

ENTROPIJA PRI IREVERZIBILNIM PROCESIMA

Ukupna promjena entropije u bilo kojem ireverzibilnom kružnom procesu je veća od 0!

$$\int \frac{dQ}{T} > 0 \quad (\text{za bilo koji ireverzibilni kružni proces})$$

Drugi zakon termodinamike:

Proces u kojem se ukupna entropija smanjuje je nemoguć!

$$\int \frac{dQ}{T} \geq 0$$