

Термодинамика Б

“Handout” 1 - предавања

(пролећни) семестар шк. 2013/2014. године

Увод

Суштина топлотних појава (и - у физици уопште) је кретање, међутим различито од кретања које се проучава у другим гранама физике. ТД проучава кретање молекула чврстих, течних и гасовитих тела, које се – услед огромног броја и изузетно малих димензија молекула - не може пратити помоћу метода својствених другим гранама физике. Од свог настанка, ТД се бави праћењем, одн. мерењем вредности топлотних величина као што су температура и количина топлоте, које су дефинисане у циљу квантификовања и бољег разумевања топлотних појава.

Термодинамика се бави процесима (и на њима заснованим уређајима) помоћу којих се постиже задовољење двеју битних човекових потреба: за радом из других извора и - за хлађењем себе и намирница, на начин који није спонтано могућ у природи.

Спонтано, механички рад се трансформише у топлоту (свуда присутним) трењем. Помоћу деснокретних циклуса одн. топлотних машина се постиже обрнуто - топлота (истина - не цела већ само делимично) се претвара у механички рад.

Спонтано, у природи се топлота предаје од топлијег тела хладнијем. Али, помоћу левокретних циклуса односно расхладних уређаја се постиже обрнуто - топлота се од хладнијег тела предаје топлијем. То се остварује улагањем механичког рада

Величина која је заједничка за све области физике је енергија.

Енергија је скаларна величина која карактерише различите видове кретања, боље рећи преображаја материје (1. дефиниција).

Енергија је квантитативна мера интензитета кретања (или могућности тј потенцијала кретања) материје у свим њеним разноликим облицима (2. дефиниција).

Постоје различити облици енергије, али је она јединствена, енергија се нити губи нити ствара, она само прелази из једног облика у други.

Материја се дели на **супстанцију** (увек поседује молекуле и масу) и **не-супстанцију** (физичко поље, електромагн. зрачење - **квант** има енергију и масу само док се креће).

Термодинамички систем (ТДС) . Међудејства ТДС и околине

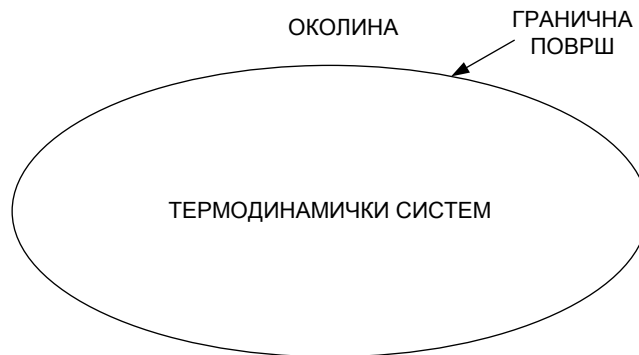
Термодинамички систем - количина супстанције, просторна област, тело, група тела изабрана за анализу.

Околина - све што није обухваћено термодинамичким системом

Гранична површ - раздваја ТДС и околину

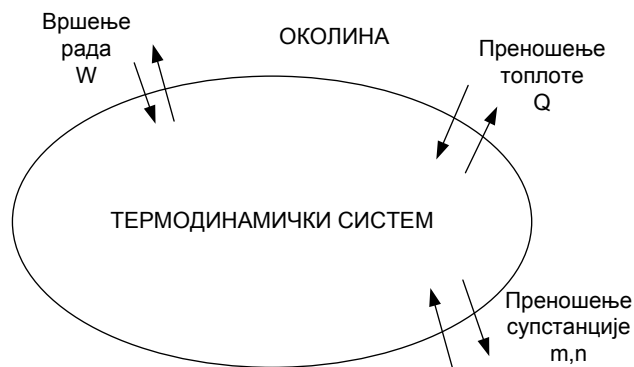
Границе ситема – реалне и апстрактне, покретне и непокретне

Између ТДС и околине постоје узајамна дејства (међудејства)



Три фундаментално различита типа међудејства:

- топлотно (преношење топлоте, количина топлоте)
- механичко (вршење рада, извршени рад)
- преношење супстанције (количина, маса)



Топлотно међудејство - услед разлике температура

Механичко међудејство (вршење рада) – енергијско међудејство које није проузроковано разликом температура. Условљено је дејством сила (које могу бити различитог порекла).

Повећање количине (масе) супстанције у систему повећава енергију система.

Термодинамичке (термомеханичке) енергијске величине стања јесу: кинетичка енергија, потенцијална енергија, унутрашња енергија и енталпија. Извршени запремински рад, рад на вратилу (технички рад) и количина топлоте су пак - величине процеса (спољашњи утицаји, енергијска међудејства).

Методе изучавања у Термодинамици

- Феноменолошки

Тела су састављена од огромног броја елементарних честица (молекули, атоми). Хаотично кретање.

Проучава се понашање целокупног система (макростање)

Стање ТДС се описује својствима макроскопске природе (p , V , T, \dots) која је лако измерити и својствима која могу бити одређена на основу познавања измерених величина.

- Статистички

Разматра се грађа супстанције ради добијања јасније физикалне слике величина и процеса
(молекуларно-кинетичка теорија)

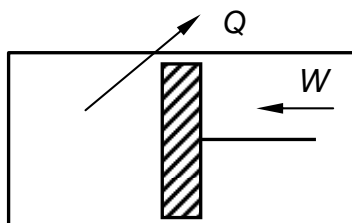
Анализа микростања

Молекуларно – кинетичку теорију гасова је у физику увео немачки научник Лудвиг Болцман, (19. век). Као рачунски алати се користе теорија вероватноће и математичка статистика.

- Квантно механички – преношење топлоте зрачењем

Подела ТДС према особинама граничних површи

1. Затворени ТДС



Он може бити са покретним и непокретним границама. Кроз њих се преноси топлота и рад, али се не преноси супстанција.

Имају смисла величине: p , $T \dots m$, V , H , S , Q , W (све "без тачке").

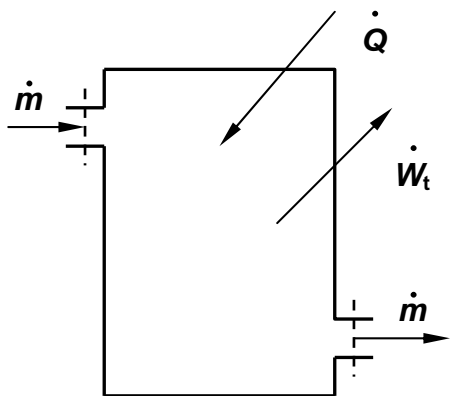
Све су границе материјалне.

Ознаке 1 и 2 представљају **разновремена** стања исте супстанције

Подврсте:

1. затворени систем у општем случају (неизоловани цилиндар са померљивим клипом)
2. адијатермни (адијабатски изолован) затворени систем, нема одвођења ни довођења топлоте, врши се запремински рад (изоловани цилиндар са померљивим клипом)
3. дијатермни - доводи се или одводи топлота али се не може вршити рад (неизолован цилиндар са укоченим клипом) ... могу се вршити само изохорски процеси
4. Изолован систем – нема размене топлоте ни вршења рада (изолован цилиндар са укоченим клипом)

2. Отворени ТДС



Кроз границе отвореног система може да се преноси и супстанција и топлота и рад.

Рад није „запремински“ него „на вратилу“ – до сада називан „технички рад“ што је као назив веома непрецизно, па се напушта.

Имају смисла величине: p , T као и \dot{m} , \dot{W} , \dot{H} , \dot{S} , \dot{Q} , \dot{W}_t .

Све су границе материјалне сем улазног и излазног пресека (замишљене).

Ознаке 1 и 2 представљају **истовремена** стања супстанције на карактеристичним местима (улаз-излаз).

Термодинамичка равнотежа

Термодинамичка (Термо – механичко – хемијска) равнотежа представља истовремено присуство термичке, механичке и хемијске равнотеже.

Термичка равнотежа – једнакост температура у свим тачкама посматраног система.

Механичка равнотежа – једнакост притисака у свим тачкама посматраног система.

Хемијска равнотежа – једнакост концентрација у свим тачкама посматраног система.

Како постоје три врсте равнотеже тако постоје и три (истоимене) врсте неравнотеже које су потенцијал или предуслов за одвијање термодинамичких процеса.

Разлика температура	је предуслов за	преношење топлоте.
Разлика притисака	је предуслов за	вршење рада.
Разлика концентрација	је предуслов за	преношење супстанције.

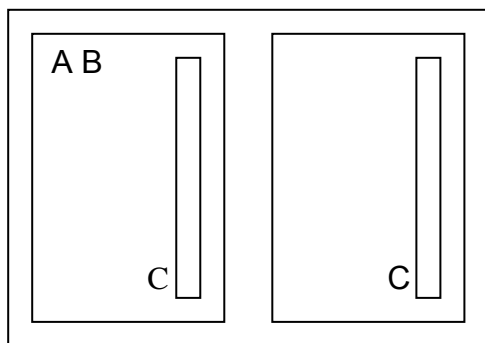
Постулати у термодинамици

1. постулат: популарно “*све тежи равнотежи*” или како званично гласи:

Иzolовани ТМС (*термомеханички систем*), без спољашњих утицаја (*јер је изолован*), а уколико је у стању неравнотеже, ће монотонно (тј *једносмерно*) после одређеног времена спонтано доћи у стање равнотеже.

2. постулат: (који је уједно и Нулти закон термодинамике):

Уколико је тело А у топлотној равнотежи са телом Ц и уколико је тело Б такође у топлотној равнотежи са телом Ц, онда су тела А и Б у топлотној равнотежи међу собом (увођење “на мала врата” термометрије тј. мерења температуре и = дефинисање температуре).



Величине у термодинамици

класификујемо у три групе:

1. Величине стања

2. Величине процеса (спољни утицаји)

3. Карактеристике радне материје

У величине стања спадају: p , T и V , U , H , S

Спољни утицаји су: Q и W

Карактеристике радне материје су (за идеалан гас): моларна маса гаса M_g , гасна константа R_g , специфични топлотни капацитети c_p , c_v .

Радна материја, радна супстанција, радно тело – супстанција или тело чије понашање проучавамо. Термодинамика проучава појаве у којима је р.м. углавном гас - идеалан или реалан. Код реалних гасова посматрамо и процесе кондензације и испаравања и одговарајућа стања течности.

Промена вредности (одн. разлика) величина стања зависи само од почетног и крајњег стања, а никако од врсте процеса којим се прелази из почетног у крајње стање (као ни од тога да ли је процес равнотежан или не).

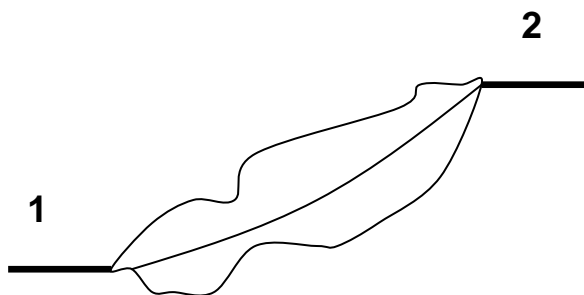
Величине процеса (спољни утицаји) су величине које су узрок или последица процеса и које се никако не могу (и не смеју) дефинисати за неко стање (равнотежно или не).

- нема означавања W_1 , W_2 , Q_1 , Q_2 постоје само величине са ознакама W_{12} и Q_{12}

Да би променили стање радне супстанције мора да се промени нека величина стања. Промена величина стања карактерише промену стања радне супстанције.

Пример: стање 1 = у згради МФ, величина стања је надморска висина 111м,
стање 2 = на врху Авале, величина стања је надморска висина 511м.

Разлика надморских висина је у сваком случају 400м, а од тога какав је процес тј. да ли возимо преко Аутокоманде, Винче или Обреновца, зависи колико се бензина (дизела) потроши. Гориво сагорева и даје топлоту, која даје рад (у мотору СУС). Дакле Q_{12} , W_{12} .



пут од стања 1 до стања 2 – не утиче на разлику величина стања (утиче само на вредност величина процеса) !!!

Величине топлотног стања радне супстанције (РС)

1. Интензивне величине стања – не зависе од димензија (маса, одн. количине) радне супстанције и имају исту вредност за произвољно изабрани део хомогеног ТМС (тј. РС.), међутим, који мора бити у равнотежи што је услов за њихово дефинисање.

Интензивне величине су p , T (притисак и температура) - оне се не могу дефинисати за неравнотежно стање гаса.

За дефинисање притиска се захтева механичка равнотежа (једнак притисак у свим тачкама суда). За дефинисање температуре се захтева термичка равнотежа (да у суду влада свуда иста температура). Када су притисак и температура гаса у свакој тачки суда једнаки, тај гас је у – термомеханичкој равнотежи.

2. Екстензивне величине стања – зависе од и пропорционалне су количини (запремини, маси) радне супстанције коју посматрамо и оне су адитивне (сабирљиве).

Екстензивне величине стања су: V - запремина, U - унутрашња енергија, H - енталпија,

S - ентропија, E_p - потенцијална енергија, E_k - кинетичка енергија.

Екстензивне величине зависе од димензија РС. Пропорционалне су маси и количини радне супстанције. То што зависе од масе, односно димензија донеке отежава прорачун, али то да су адитивне је велика предност јер се могу дефинисати и за неравнотежна стања.

3. Привидно интензивне величине стања– добијају се тако што се екстензивне поделе са масом (m) или количином материје (број молова, n). Оне су:

$$\begin{array}{lll} \frac{V}{m} = v, \dots, u, h, s & v \left[\frac{m^3}{kg} \right] & V_m \left[\frac{m^3}{mol} \right] \\ \frac{V}{n} = V_m, \frac{U}{n} = U_m, \dots, H_m, S_m & u, h \left[\frac{J}{kg} \right] & U_m, H_m \left[\frac{J}{mol} \right] \\ v, u, h, s - \text{специфичне величине стања} & s \left[\frac{J}{kgK} \right] & S_m \left[\frac{J}{molK} \right] \\ V_m, U_m, H_m, S_m - \text{моларне величине стања} & & \end{array}$$

Основна јединица за количину супстанције је 1 структурна честица (један молекул).

N – број молекула mol – је количина супстанције која има N_A молекула

$N_A = 6,022 \times 10^{23}$ – Авогадров број

$$m = M \cdot n$$

m – маса

M – моларна маса

n – број молова (количина супстанције)

Притисак

$$p(=) [\text{Pa} = \text{N/m}^2 = \text{J/m}^3]$$

$$1 \text{ mbar}$$

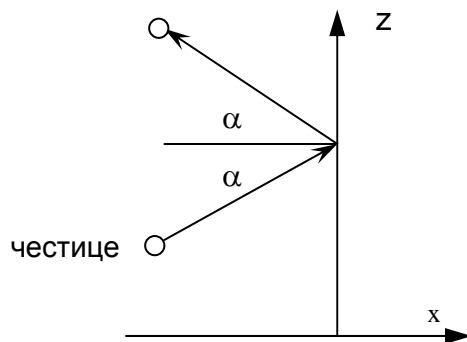
$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$= 100 \text{ Pa}$$

У термодинамици бирамо да радну супстанцију третирамо или као реалну супстанцију или (ако се изврши њена идеализација) као идеалан гас (полуидеалан гас није "средина" између реалног и идеалног већ "скоро" идеалан гас

Реална супстанција се може апроксимирати као идеалан гас уколико је на довољно високој Т и ниском р, односно довољно далеко од процеса кондензације.

За идеалан гас важе апроксимације да су молекули материјалне тачке (коначне масе, без димензија), да су њихови судари централни, еластични и крећу се увек праволинијски до судара, па и после судара настављају праволинијски, дакле цик-цак.



посматрајмо количину кретања

$$\vec{K} = m \cdot \vec{w}$$

$$\Delta K_z = m \cdot w_z - m \cdot w_z = 0$$

$$\Delta K_x = -m \cdot w_x - m \cdot w_x = -2 \cdot m \cdot w_x$$

$$F = m \cdot a = m \cdot \frac{\Delta w}{\Delta t} \quad \left(\sum_{i=1}^n \frac{m \cdot \Delta w_x}{\Delta t} = F_p \right) \quad \frac{F_p}{A} = p$$

Да бисмо користили математички апарат вршимо идеализацију сва три основна појма (стања, процеса, радне супстанције).

- идеализација **стања** је = равнотежно стање
- идеализација **процеса**:
 1. равнотежни (квазистатички) процеси
 2. повратни процеси
- идеализација **радне супстанције** (гаса) је = идеалан (полуидеалан) гас

$$p = \frac{2}{3} \cdot \frac{N}{V} \cdot \frac{m \cdot w_{sr}^2}{2} \left[\frac{N}{m^2} \right] \quad - \quad \text{основна једначина кинетичко-молекуларне теорије}$$

N – укупан број молекула

N/V – број молекула у јединици запремине (концентрација)

m – маса молекула

$$w_{sr} = \frac{1}{N} \sqrt{w_1^2 + w_2^2 + \dots + w_n^2} \quad - \quad \text{средња квадратна брзина}$$

$$\frac{m \cdot w_{sr}^2}{2} \quad - \quad \text{средња кинетичка енергија транслације једног молекула}$$

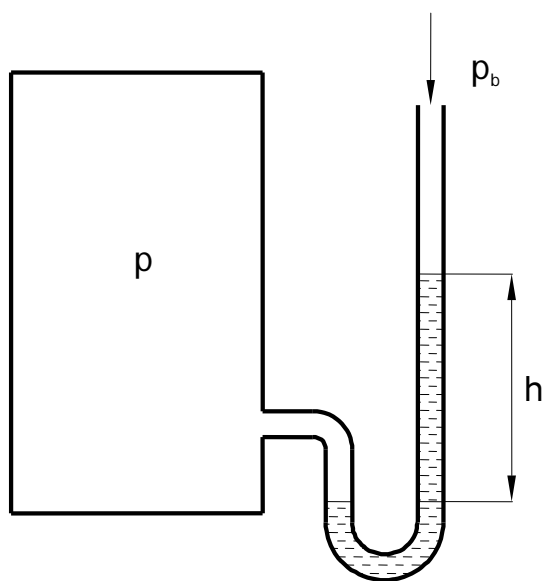
Притисак гаса је бројно једнак $2/3$ кинетичке енергије транслације свих молекула који се налазе у јединици запремине (апсолутни притисак).

$$p = p_b + p_e = p_b + \rho g h$$

$$\begin{pmatrix} +p_m \\ -p_v \end{pmatrix} \quad \begin{matrix} p_e > 0 \\ p_e < 0 \end{matrix}$$

$$p = p_b + p_m$$

$$p = p_b - p_v$$



Запремина:

$$V \quad [m^3]$$

Специфична запремина

Моларна запремина

$$V_m = \frac{V}{n} \quad \left[\frac{m^3}{mol} \right]$$

Густина

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{1}{v} \quad \left[\frac{kg}{m^3} \right]$$

Температура:

је макроскопска интензивна величина стања термомеханичког система пропорционална интензитету кретања молекула; са повишењем температуре молекули су покретљивији.

- на апсолутној нули нема кретања молекула
- на 20°C просечна брзина једног молекула је 500 m/s.

Према кинетичко молекуларној теорији гасова, температура је сразмерна средњој кинетичкој енергији транслаторног кретања великог броја молекула.

$$T = B \frac{m \cdot w_{sr}^2}{2}$$

Температура се мери само посредно – мерењем промена других величина које зависе од температуре (дужина живиног штапића или напон термopара).

Температуре очвршћавања и кључања H₂O су на константним притисцима (па тако и на притиску од 1 атм = 101325 Pa) константне. Постоје различите скале:

°C	°R	K	°F
100 80		373,15	211
0 0 273,15			32
-273,15 -218,52	0		-459,67

Унутрашња енергија система U [J]

Унутрашња енергија се састоји од енергије различитих облика кретања честица које сачињавају макроскопски систем, као и енергије њихових међусобних дејстава. Унутрашња енергија се састоји од транслаторног и ротационог кретања молекула, енергије осцилаторног кретања атома унутар молекула, потенцијалне енергије услед деловања међумолекулских сила, енергије честица унутар молекула и атома итд.

Унутрашња енергија је **термички (топлотни) потенцијал**.

$$U = U_0 + U_T(T)$$

U_0 – нулта унутрашња енергија (и на апсолутној нули електрони се окрећу око језгра)

$U_T(T)$ – део унутрашње енергије пропорционалан порасту температуре (сразмеран)

За све величине стања значајна је промена температуре ΔT – одатле и ΔU .

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \cancel{U_{Q_2}} + U_{T_2} - \cancel{U_{Q_1}} - U_{T_1} = U_{T_2} - U_{T_1}$$

Код идеалних и полуидеалних гасова унутрашња енергија је функција температуре –

$$U = U(T).$$

Код реалних гасова U је функција од температуре и запремине $U=U(T, V)$.

Разликујемо макроскопске кинетичке и потенцијалне енергије и микроскопске кинетичке и потенцијалне енергије гаса. Макроскопске улазе у састав укупне енергије док микроскопске улазе у састав унутрашње енергије и са њом и у састав укупне енергије.

$$E = U + E_K + E_P + \dots$$

E_K – кинетичка енергија,

E_P – потенцијална енергија,

$$\Delta E = \Delta U + \Delta E_K + \Delta E_P$$

У термодинамици је често не постоји промена или је могуће занемарити промену кинетичке и потенцијалне енергије. Тада је

$$\Delta E \approx \Delta U$$

Једначина стања

Термичка једначина стања

$$f(p, V, T) = 0$$

$$p = f(V, T)$$

$$T = f(p, V)$$

$$V = f(p, T)$$

Енергијска (калоричка) једначина стања

$$f(U, V, T) = 0$$

$$f(H, T, p) = 0$$

Термичка једначина стања идеалног гаса

$$1. p \cdot V \cdot m = m \cdot R_g \cdot T \quad / : m$$

$$2. p \cdot V = R_g \cdot T \quad R_g = \frac{R}{M_g} \quad R = 8315 \frac{J}{kmol}$$

$$3. p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad M_{O_2} = 32 \frac{kg}{mol} \quad R_{O_2} = 287 \frac{J}{kg}$$

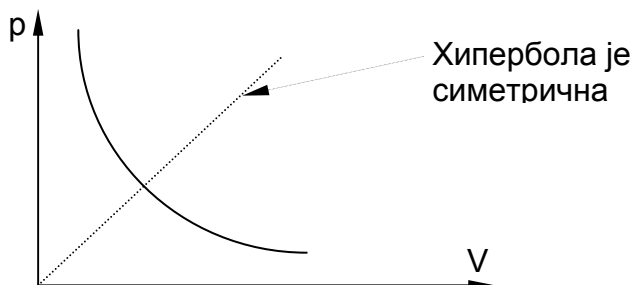
$$4. p = \rho \cdot R_g \cdot T$$

Гасни закони (идеални гас)

Boyle – Mariotte (енглески физичар Бојл и француски Мариот)

$$T = \text{idem}$$

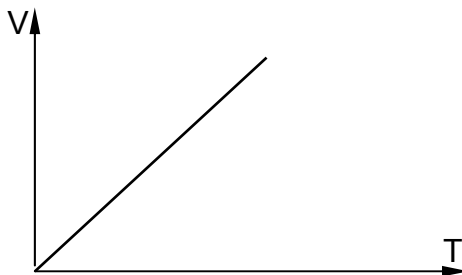
$$pV = \text{idem} \quad (\text{за } m = \text{idem} \rightarrow p\nu = \text{idem})$$



Gay – Lussac (француски научник Ге Лусак)

$$p = \text{idem}$$

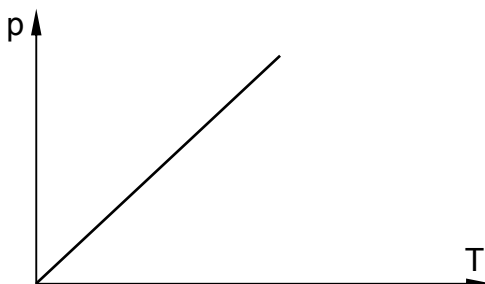
$$\frac{V}{T} = \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \text{idem}$$



Charles (Шарл – фра.)

$$V = \text{idem}$$

$$\frac{p}{T} = \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} = \text{idem}$$



Clapeyron !!!

- објединио ове емпиријски добијене законе кроз једну формулу која их уопштава – Клапејронову једначину стања идеалног (полуидеалног) гаса –
- иако хронолошки старији, гасни закони су такође њени специјални случајеви,

$$p \cdot \nu = R_g \cdot T$$

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{молекул} \cdot \text{K}} \quad - \text{Болцманова константа } (10^{-23} \text{ – честице су јако мале})$$

$$p = \frac{2}{3} \cdot \frac{N}{V} \cdot \frac{m \cdot w_{sr}^2}{2} = \frac{2}{3} \cdot \frac{N}{V} \cdot \frac{3}{2} \cdot k \cdot T \quad \Rightarrow \quad p \cdot V = N \cdot k \cdot T$$

$$N = n \cdot N_A \quad - \text{ број молекула} \quad N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \frac{\text{молекула}}{\text{mol}}$$

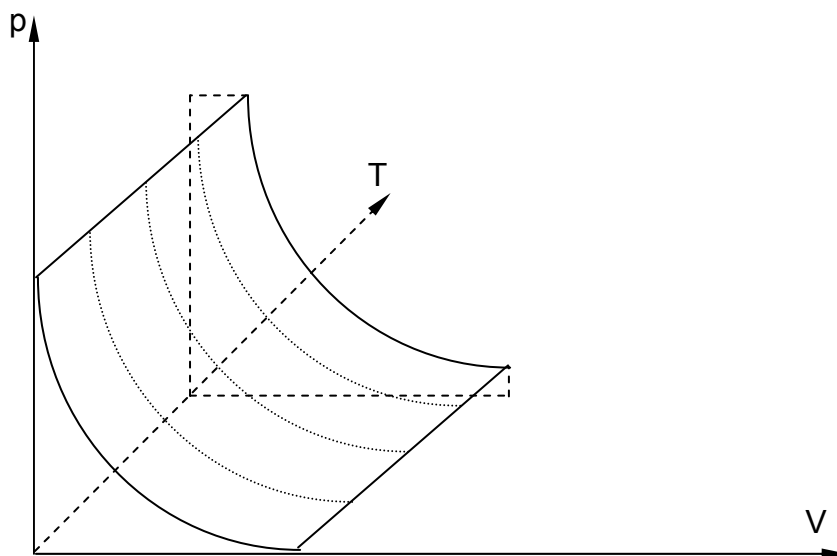
$$\Rightarrow p \cdot V = n \cdot N_A \cdot k \cdot T = n \cdot R \cdot T$$

$$R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad - \text{ универзална гасна константа}$$

$$R = N_A \cdot k$$

Овај израз је значајан јер је потврда чињенице да ТД (феноменологија топлотних појава) постоји само на макронивоу и да проучава процесе система са огромним бројем изузетно малих честица (молекула) чије се „чисто механичко“ кретање – топлотно манифестује.

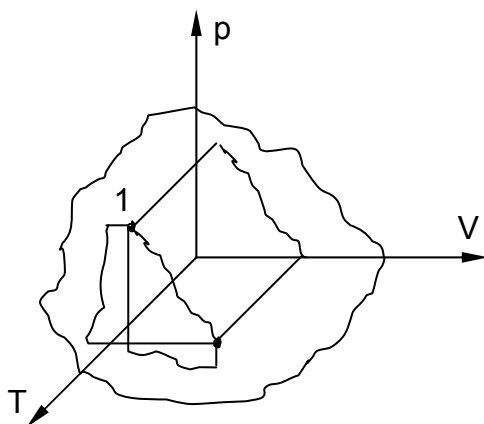
хиперболоидна површ



Што је стање реалног гаса више удаљено од услова испаравања (кондензације) он је по својим особинама ближи особинама идеалног гаса.

Површи које представљају термичке једначине стања за реалне гасове имају сложенији облик од хиперболоида у подручјима промене фазе (агрегатног стања).

Једначина стања за неки конкретан гас је површ у просторном (p, T, V) систему. Сва стања тог гаса леже искључиво на тој површи !!! Ако се рачуном или коришћењем табела добије стање изнад или испод те површи значи да је - направљена грешка.



Површи за различите гасове се не поклапају већ су просторно померене.

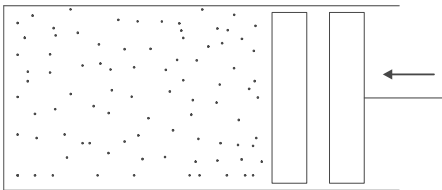
С обзиром да је процес = промена стања (1-2) ГМТ (геометријско место тачака) - низ узастопних стања – дакле: линија процеса такође лежи на тој површи

Равнотежни и неравнотежни процеси

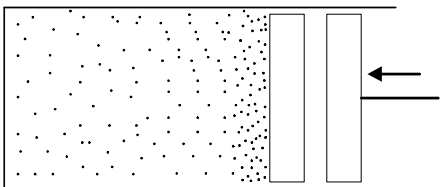
Квазистатички и неквазистатички процеси (исти појам, стари назив).

Процеси се могу одвијати различитом брзином. Подразумева се да су – почетно стање и крајње стање = стања равнотеже (механичке, термичке и хемијске).

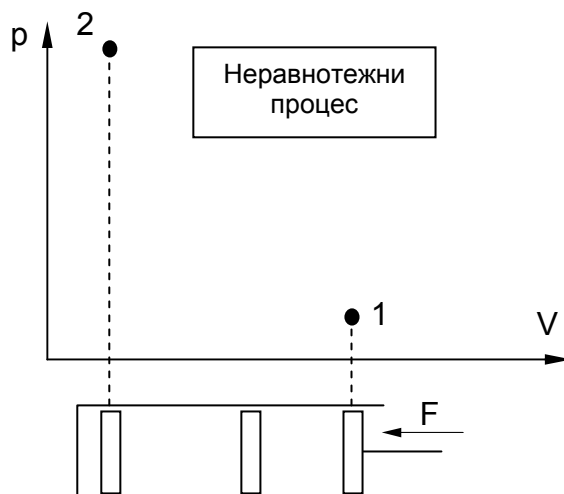
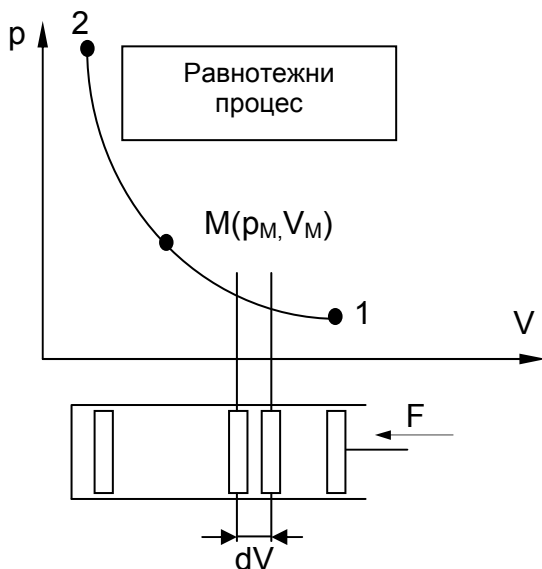
Зависно од брзине процеса (пр. сабијање гаса клипом у цилиндру) молекули гаса ће имати (или неће имати) времена да у сваком новом међустању успоставе равнотежу.



- ако се клип креће споро честице ће имати времена да се хомогено прераспореде ($w \ll w_{zvuka}$)
(низ равнотежних стања = равнотежни процес)



- $w \approx w_{zvuka} \rightarrow$ клип се креће пребрзо и честице немају времена да се хомогено прераспореде
(низ неравнотежних стања = неравнотежни процес)



Запремина као и остале екстензивне величине стања јесте адитивна (сабирљива) величина и има своју вредност чак и за неравнотежно стање. Али, код интензивних величина стања – притиска (и температуре) – то није случај.

Линија процеса се црта само када је процес равнотежан - тада тачке имају обе координате.

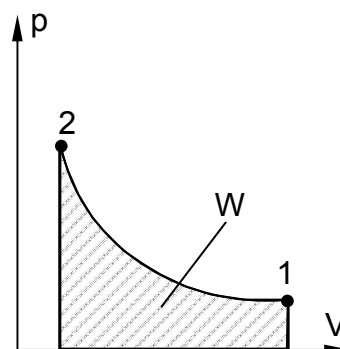
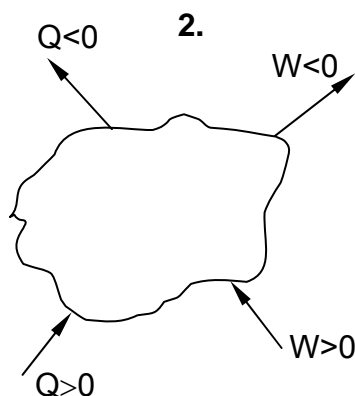
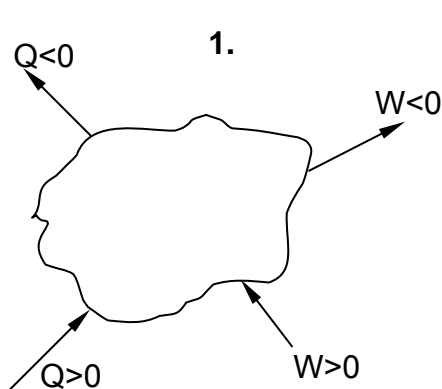
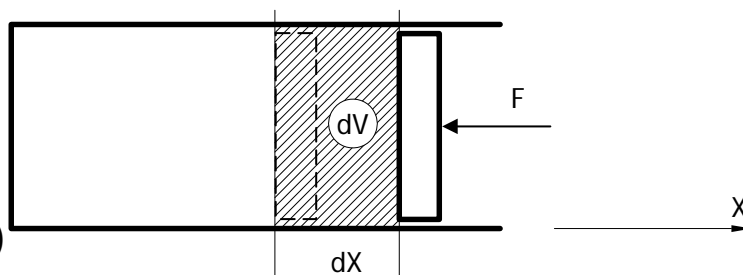
У супротном линија процеса не може да се црта, тачније: ниједна њена тачка не може да се учрта јер има само вредност на апсциси а не и на ординати.

Запремински рад

δW – елементарни рад

$$\delta W = F \times dx = p \times A \times dx = p \times dV \quad (-)$$

$$\left(p = \frac{F}{A} \right) = -p \times dV \quad (→) \quad \text{знак зависи од оријентисаности осе}$$



Рад се графички представља као површина испод линије процеса у p-V систему. Али, код неравнотежних процеса немамо линију процеса, рад се не може графички представити.

Рад δW је производ величине чија разлика доводи до рада и диференцијала величине чија разлика је последица рада.

$$W = -\int_1^2 p \cdot dV \quad w = -\int_1^2 p \cdot dv \quad \delta w = -p \cdot dv$$

Значај израза $\delta W = -p \cdot dV$ је у томе што нам он служи за израчунавање једне величине процеса (спољашњег утицаја) уколико познајемо вредности притиска и запремине током процеса (а оне су величине стања - њих меримо).

За топлоту је постулирано $\delta Q = T \cdot dS^*$
формуле

Клаузијус је интуитивно дошао до ове

(али није докучио суштину величине „ес“).

- узрок простирања топлоте \rightarrow разлика температура.

Бесконечно мале разлике су диференцијали

$$\Delta V \rightarrow dV, \Delta p \rightarrow dp, \Delta T \rightarrow dT, \Delta U \rightarrow dU, \Delta H \rightarrow dH, \Delta S \rightarrow dS,$$

$$W_{12} = \int_1^2 \delta W \quad w_{12} = \int_1^2 \delta w$$

$$Q_{12} = \int_1^2 \delta Q \quad q_{12} = \int_1^2 \delta q$$

$\delta Q, \delta W$ – диференцијално мали (нису диференцијали) !

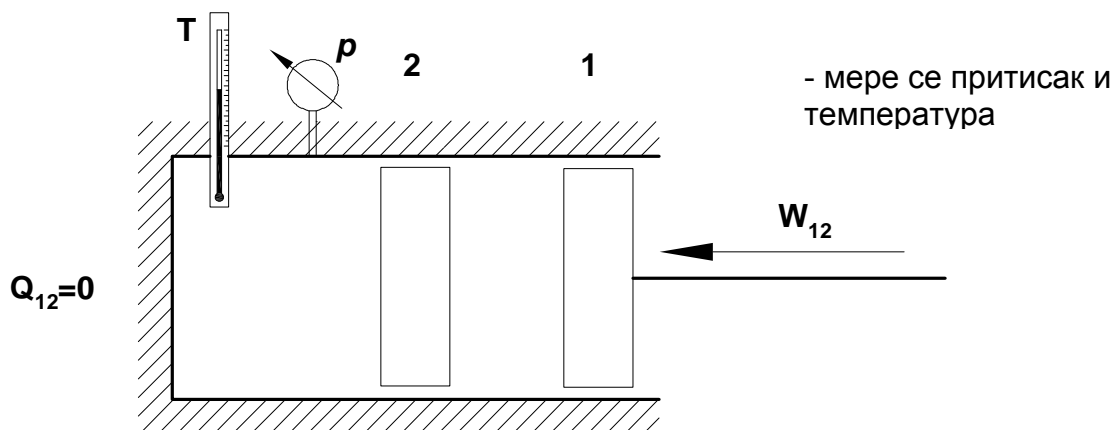
Код топлоте и рада нема говора ни о каквим разликама, Q_{12} и W_{12} немају вредност у стању.

Они постоје само ако постоји процес 1-2 : гасу (пари) се доведе / одведе топлота или рад.

ПРВИ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКЕ

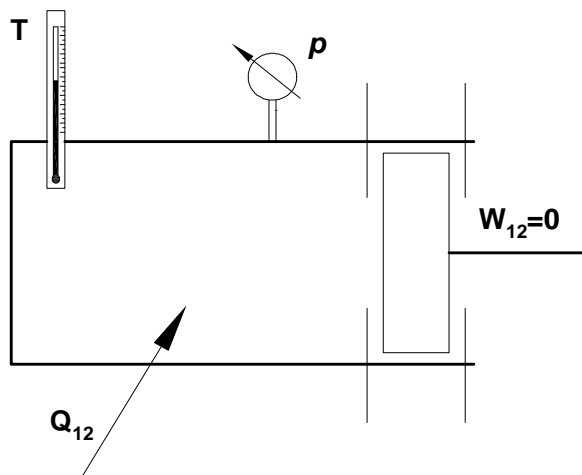
Први закон термодинамике за затворени ТДС

Адијатермни (адијабатски изолован) систем



доводи се рад $(W_{12}) \Rightarrow p \nearrow, T \nearrow \Rightarrow U \nearrow \rightarrow W_{12} = U_2 - U_1$

Дијатермни систем



доводи се топлота (Q_{12}) $\Rightarrow p \nearrow, T \nearrow \Rightarrow U \nearrow \rightarrow Q_{12} = U_2 - U_1$

Општи случај

ако се $W \nearrow, Q \nearrow \Rightarrow Q_{12} + W_{12} = U_2 - U_1 = E_2 - E_1 \rightarrow$ **први закон термодинамике**

$$Q_{12} + W_{12} = U_2 - U_1 = E_2 - E_1 \quad / : m$$

$$\Rightarrow q_{12} + w_{12} = u_2 - u_1$$

$$\delta Q + \delta W = dU$$

$$\delta q + \delta w = du$$

- за равнотежне процесе

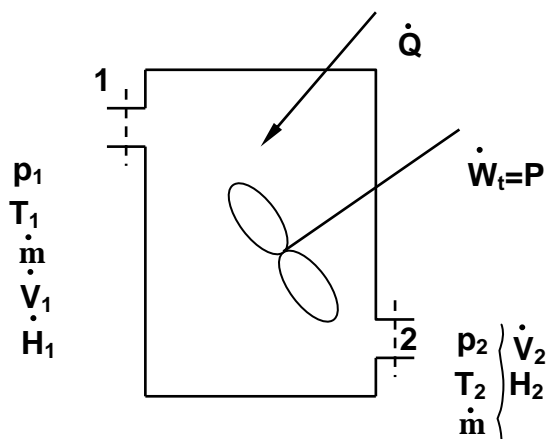
$$\delta Q - p dV = dU \quad Q_{12} - \int_1^2 p dV = \int_1^2 dU$$

$$\delta q - p dv = du \quad q_{12} - \int_1^2 p dv = \int_1^2 du$$

Први закон термодинамике за отворени ТДС

Енталпија и технички рад

- код отворених система појава се посматра у кратком временском интервалу (тренутку).

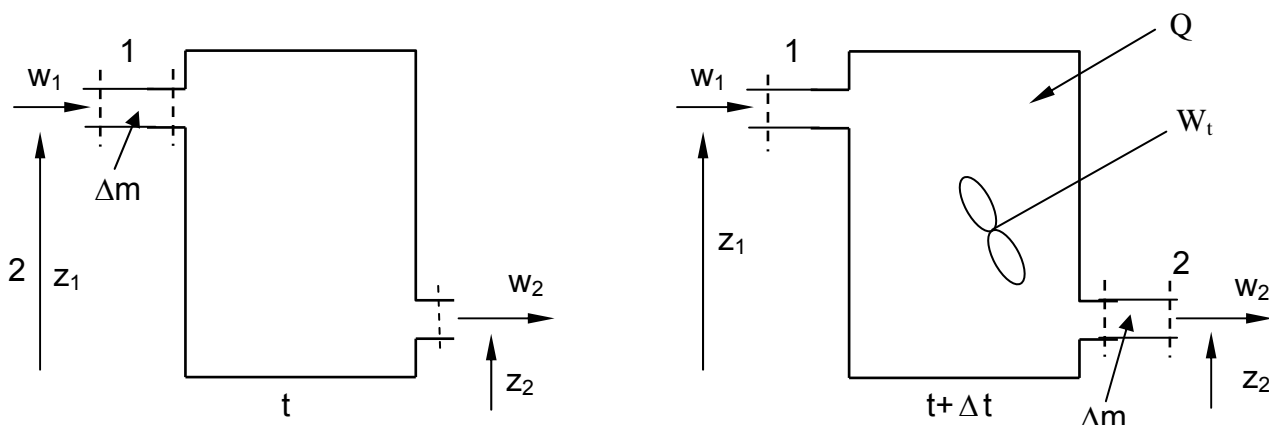


\dot{m} - масени проток

\dot{W}_t - снага на вратилу

Технички рад (рад на вратилу) је рад који се доводи (одводи) преко вратила струјне машине. Доводи се радној супстанцији (гасу, пари или течности) помоћу пумпе и компресора, а од ње се одводи путем турбине. Код отвореног система има смисла рад на вратилу (технички рад), а код затвореног система (цилиндар са клипом) има смисла само запремински рад.

Извођење Првог закона ТД за отворени систем



Проточни (отворени) систем само за тренутак посматрамо као - затворен систем и - замислимо као да у пресецима 1 и 2 имамо клип који утискује (1) и истискује (2) Δm .

$$Q + W_{uk} = E_{uk}^{izl} - E_{uk}^{ul}$$

$$\dot{Q} = \frac{\delta Q}{dt} \left(= \frac{Q}{\Delta t} \right)$$

$$W_{uk} = W_t + W_{protiskivanja} = W_t + p_{ul} \cdot \Delta V_{ul} - p_{izl} \cdot \Delta V_{izl}$$

$$\delta W = p \cdot dV$$

$$W = \int p \cdot dV = p \int dV = p \Delta V \quad (p = idem)$$

$$E_{uk} = U + E_k + E_p \quad \Rightarrow \quad m \cdot e_{uk} = m(u + e_k + e_p)$$

$$\Delta V_{ul} = v_1 \cdot \Delta m_{ul} \quad \Delta V_{izl} = v_2 \cdot \Delta m_{izl}$$

$$\Delta m_{ul} = \Delta m_{izl} = \Delta m$$

$$Q + W_t + (p_1 \cdot v_1) \cdot \Delta m - (p_2 \cdot v_2) \cdot \Delta m = \Delta m(u_2 + e_{k2} + e_{p2} - u_1 - e_{k1} - e_{p1})$$

$$H = U + pV \quad h = u + pv \quad H^m = \frac{H}{n} \quad h = \frac{H}{m}$$

$$Q + W_t = \Delta m(h_2 + e_{k2} + e_{p2} - h_1 - e_{k1} - e_{p1})$$

$$\Delta t \Rightarrow dt \quad \Rightarrow \quad \Delta m \Rightarrow dm$$

$$Q \Rightarrow \dot{Q} \quad W_t \Rightarrow \dot{W}_t$$

$$\dot{Q} + \dot{W}_t = \dot{m}(h_2 - h_1 + e_{k2} - e_{k1} + e_{p2} - e_{p1})$$

први закон термодинамике за отворени (струјни, проточни) систем при устаљеним (стационарним) условима

Енталпија (H) није пуки формални збир U и (pV) - енталпија је величина стања.

Код отвореног система ове величине се посматрају као „протоци“ тих величина кроз границе ТМС јер у овом случају то једино има смисла, као што је већ објашњено.

$$\dot{H} = \dot{U} + p \dot{V}, h = \frac{\dot{H}}{\dot{m}}, \dot{m} = \frac{dm}{dt}, \dot{n} = \frac{dn}{dt}$$

Јасно је да поред унутрашње енергије – коју поседује гас када се не креће макроскопски (затворени систем) – гас који протиче кроз цевовод (тј у отвореном систему) мора да има још неку енергију а то је управо енергија (рад) протискивања.

Унутрашња енергија је термички (топлотни) потенцијал. Рад протискивања је механички потенцијал. Енталпија као њихов збир је термомеханички потенцијал.

$$\left. \begin{aligned} \delta W &= -p \cdot dV, \delta \dot{W}_t = \dot{V} dp \\ \delta W_{prot.} &= -d(pV) \end{aligned} \right\} \text{ за равнотежне (квазистатичке) процесе}$$

$$W_{prot.} = E_{prot.}$$

У цилиндру затвореном клипом, гас поседује само U - над њим може да се врши само W (његова H може да се израчуна али нема никакав физички смисао, а W_t чак и не постоји)

Гас који струји кроз цевовод или струјну машину поседује H (термомеханички потенцијал) и може да изврши или прими технички рад (рад на вратилу, W_t). Ту запремински рад и не постоји, а U представља само један део H а други део је енергија протискивања ($p \cdot V$).

Веза I закона ТД за затворен систем и I закона ТД за отворен систем

- код квазистатичких (равнотежних) процеса -

- посматрамо диференцијално кратак процес

$$dE_k \approx 0; dE_p \approx 0$$

али не зато што је процес кратак него

$$\delta Q + \delta W = dU \underbrace{(+dE_k + dE_p)}_0 \Bigg/ \cdot \frac{1}{m}$$

$$\delta q + \delta w = du; \delta w = -p \cdot dv$$

$$\delta q - p \cdot dv = du - p \cdot dv + p \cdot dv - v \cdot dp + v \cdot dp$$

$$p \cdot dv + v \cdot dp = d(pv)$$

$$\delta q = du + d(pv) - v \cdot dp$$

$$\delta q = d(u + pv) - v \cdot dp$$

$$(u + p \cdot v) = h$$

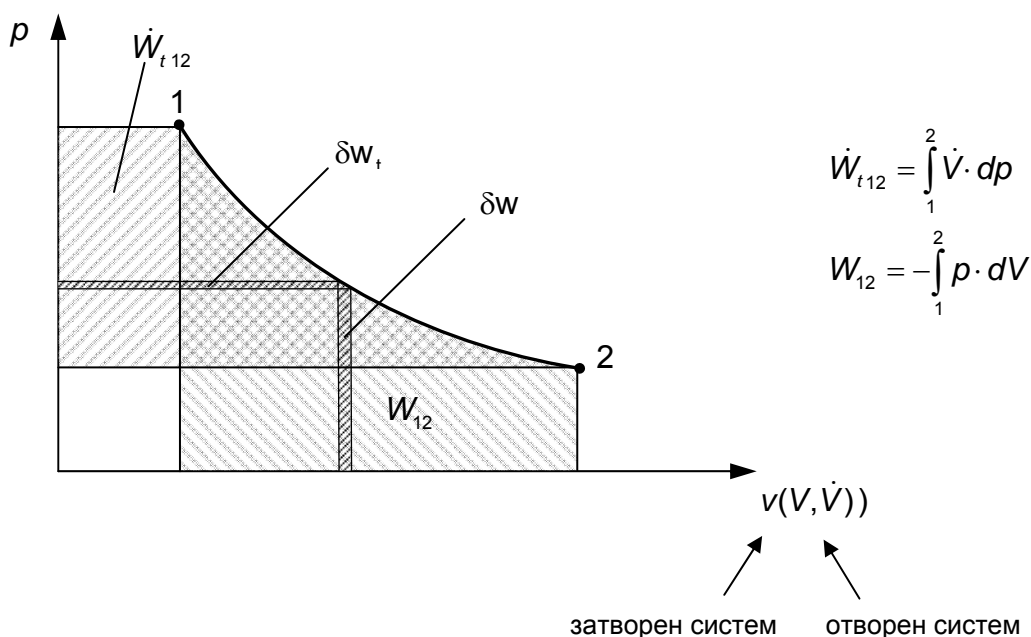
$$\delta q + v \cdot dp = dh$$

$$v \cdot dp = \delta w_t$$

$$\delta q + \delta w_t = dh / \dot{m}$$

$$\delta \dot{Q} + \delta \dot{W}_t = d\dot{H} \left(+d\dot{E}_k + d\dot{E}_p \right)$$

Треба имати у виду да у пракси увек имамо или затворен или отворен систем. Значај овог извођења је у томе да из формуле коју не можемо користити добијемо ону која нам треба.



ТОПЛОТНИ КАПАЦИТЕТ

У изразу за запремински рад (W) код равнотежних процеса, унутар интеграла стоји $(-)p \cdot dV$.

Прво стоји величина чија је разлика - узрок запреминског рада, остатак израза представља последицу запреминског рада (ΔV се јавља после извршеног W).

Код $W_t \rightarrow dp$ је последица техничког рада (пумпа диже притисак). Све остаје повезано са искуством - праксом $\rightarrow \dot{V}$ јесте реално узрочник техничког рада.

Клаузијус је успео да добије тражени израз за Q . $\rightarrow Q = \int T \cdot dS$ задовољава начело.

Неуспешан покушај дефинисања топлоте \rightarrow француз Лавоазје; он је само исказао оно што се у 17. и 18. веку сматрало, тј. да је топлота посебан провидни гас без боје мириса и укуса.

(пример – испод отвореног прозора се јавља варљив осећај да је "хладноћа" гас који улази)

Ако је топлота гас (gaz calorique – газ калорик) - онда мора да постоји и топлотни капацитет.

Топлотни капацитет је количина топлоте коју радна супстанција (гас, пара, течност) може да прими, а да се при томе њена температура промени (повећа или смањи) за 1 степен.

$$\boxed{C = \frac{\delta Q}{dT}} ; C \begin{cases} > 0 \\ = 0 \\ < 0 \end{cases}$$

$$\bar{C}_{12} = \frac{Q_{12}}{T_2 - T_1} \quad - \text{средњи топлотни капацитет}$$

Постоје процеси где се (мимо очекивања) топлота доводи, а температура пада; и процеси где се топлота одводи, а температура повећава, за разлику од „уобичајеног“ понашања.

Постојање таквих процеса (техничке политропе) је оправдано са становишта I закона ТД. Суштина је да велики рад супротног знака може да преокрене утицај количине топлоте.

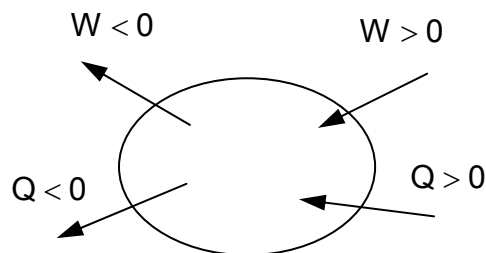
$$Q + W = \Delta U \sim \Delta T \quad \left(\begin{array}{l} \text{пример – аутомобил :} \\ T \nearrow \\ Q \searrow \end{array} \quad \leftarrow W \text{ је велики } \right\} C < 0$$

Запреминског рада (W) нема код изохорских процеса, стога код њих важи да ако се доводи топлота и температура расте. $\Rightarrow C > 0$ јер су количина топлоте и ΔU истог знака.

Код техничких политропа рад је супротног знака од ΔU - а већи је по интензитету те зато и долази до поменутог „неочекиваног“ ефекта.

$$C = \frac{\delta Q}{dT}; \quad c = \frac{C}{m} = \frac{\delta Q}{m \cdot dT} - \text{специфични топлотни капацитет [J/(kg \cdot K)]}$$

$$Q + W = \Delta U \sim \Delta T; \quad C^m = \frac{C}{n} = \frac{\delta Q}{n \cdot dT} - \text{моларни топлотни капацитет [J/(kmol \cdot K)]}$$



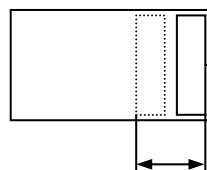
из једначине стања рачунамо p, V

$$\delta W = -p \cdot dV$$

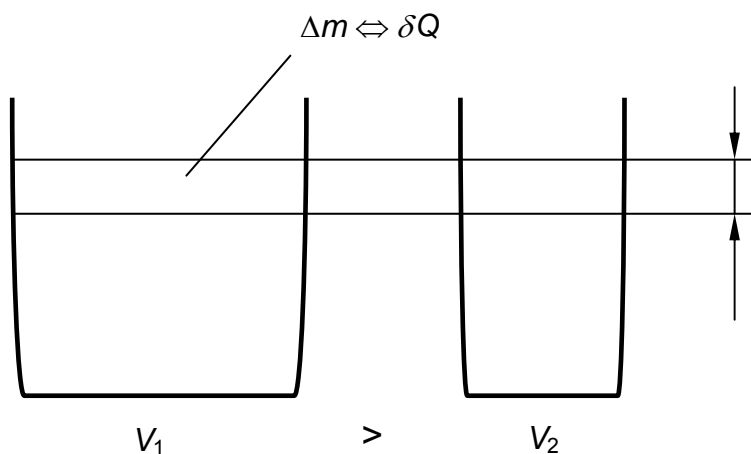
$$(p \cdot V = m \cdot R_g \cdot T)$$

$$\delta W = * \cdot \Delta \square$$

Интен. велич. стања; њена разлика = узрок процеса



$$dx \cdot A = dV$$



$$\Delta z (\Delta b) \sim dT$$

достигнут ниво $b \Leftrightarrow T$
укуто (унето) $V \Leftrightarrow S$

Француски научници 18. века су извршили уопштење процеса: изохоре, изобаре, изотерме, адијабате и назвали тај процес **ПОЛИТРОПА** (основна карактеристика је да код идеалних гасова он има константан топлотни капацитет). Поменути процеси су = посебни случајеви.

$$\left(\frac{\delta q}{dT}\right)_{v=idem} = c_v (= const \text{ за идеалне гасове}) \quad [= c_v(T) \text{ за полуидеалне гасове}]$$

$$\left(\frac{\delta q}{dT}\right)_{p=idem} = c_p \quad \text{важи исто што и за } c_v; \quad \left(\frac{\delta q}{dT}\right)_{q=0} = 0$$

$$\left(\frac{\delta q}{dT}\right)_{T=idem} = \pm\infty; \quad \text{Ово је везано за радне супстанције у великим количинама}$$

код којих
се може занемарити промена њихове температуре =
термостати

$$Q + W = \Delta U$$

$$\delta Q + \delta W = dU$$

За равнотежне (квазистатичке) процесе

$$\rightarrow \delta Q - pdV = dU$$

$$\delta q - pdv = du$$

$$c_v = \left(\frac{\delta q}{dT}\right)_v \quad c_v = \left(\frac{du + pdv}{dT}\right)_v = \left(\frac{du}{dT}\right)_v + \left(\frac{pdv}{dT}\right)_v = \left(\frac{du}{dT}\right)_v = \frac{du}{dT}$$

Прва калоричка (енергијска) једначина стања идеалног гаса $\boxed{du = c_v \cdot dT}$

примена – на затворени систем где је битно знати вредност унутрашње енергије

$$\delta q + vdp = dh$$

$$c_p = \left(\frac{\delta q}{dT}\right)_p = \left(\frac{dh - vdp}{dT}\right)_p = \left(\frac{\delta h}{dT}\right)_p - \left(\frac{vdp}{dT}\right)_p = \left(\frac{\delta h}{dT}\right)_p = \frac{\delta h}{dT}$$

Друга калоричка (енергијска) једначина стања идеалног гаса $\boxed{dh = c_p \cdot dT}$

примена – на отворени систем где је важно знати вредност енталпије

За полуидеални гас:

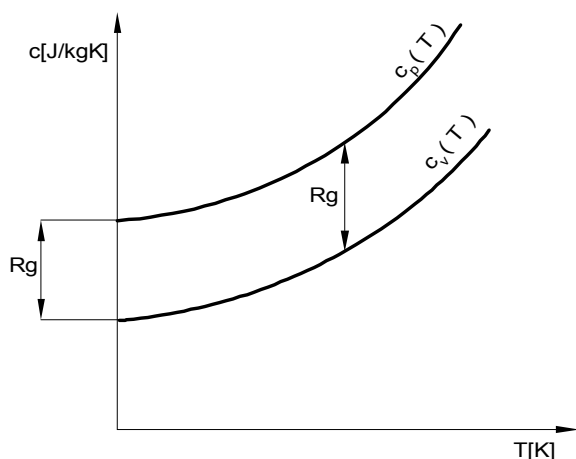
Прва калоричка (енергијска) једначина $\boxed{du = c_v(T) \cdot dT}$

Друга калоричка (енергијска) једначина $\boxed{dh = c_p(T) \cdot dT}$

За реалан гас:

$$\boxed{c_v = c_v(v, T)}$$

$$\boxed{c_p = c_p(p, T)}$$



$c_p > c_v$ јер код изобарског процеса ($p = \text{idem}$) доведена топлота се троши на повишење унутрашње енергије + рад експанзије
 c_p – топлотни капацитет изобарског процеса

$$h = u + pv \quad h = u + R_g \cdot T \quad / \quad (\text{диференцирамо - замислимо бесконачно кратак процес})$$

$$dh = du + R_g \cdot dT \rightarrow \text{калоријска (енергијска) једначина} \quad \rightarrow \quad c_p \cdot dT = c_v \cdot dT + R_g \cdot dT \quad / \quad dT$$

$$\boxed{c_p = c_v + R_g} \quad \text{Мајерова једначина за идеални гас} \quad \left[\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right] \quad c_p = c_v + R_g \quad / \quad M_g$$

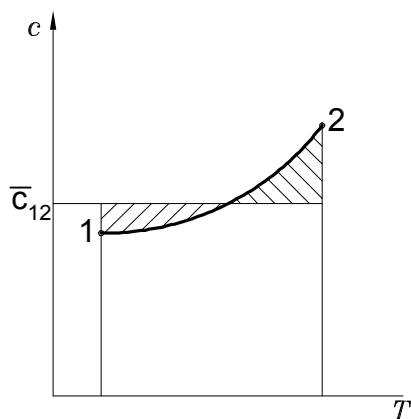
$$\text{добе се моларни облик} \quad \rightarrow \quad C_p^m = C_v^m + R \quad \left[\frac{\text{J}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \right] \quad \text{важи и за полуидеални гас}$$

(C_p^m, C_v^m) не зависе од температуре

$$c_\pi = \frac{C_\pi}{m} = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_{\pi = \text{idem}} \quad - \quad \text{специфични топлотни капацитет}$$

$$C_\pi^m = \frac{C_\pi}{n} \quad - \quad \text{моларни топлотни капацитет} \quad \kappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{C_p^m}{C_v^m} = \text{const}$$

претпоставља се да је гас идеалан - или полуидеалан - зависно од величине $T_2 - T_1$; за мањи опсег температура C се може сматрати константним (а за већи опсег - не може)



$$\bar{c}_{12} = \bar{c} \Big|_{T_1}^{T_2} \quad c(T) = \frac{\delta q}{dT}$$

$$\delta q = c(T) dT$$

$$q_{12} = \int_{T_1}^{T_2} C(T) dT$$

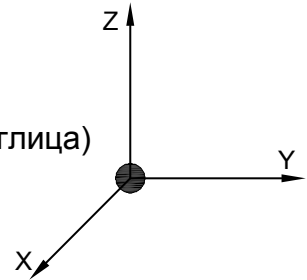
$$\bar{c}_{12} = \frac{q_{12}}{T_2 - T_1} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} c(T) dT$$

Унутрашња енергија гаса, као збир кинетичких енергија: транслације, ротације и осцилације свих молекула (и потенцијалних енергија међумолекуларне гравитације), је пропорционална управо = броју степени слободе свих врста кретања, а број степени слободе (БСС) је према дефиницији = број значајних (уочљивих) праваца / врста кретања.

Количина топлоте Q која се доведе радној супстанцији (гасу) се унутар тог гаса равномерно распореди на све степене слободе кретања (збир којих чини U), па се свако од тих кретања подигне на подједнако виши енергетски ниво, дакле (у макросвету) запажамо вишу T .

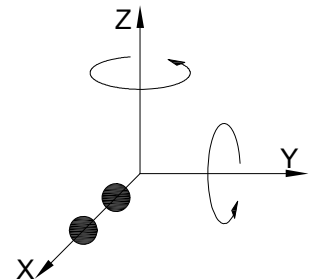
1-атомни (једноатомни) идеални гасови (He, Ne, Ar, ...)

- имају 3 степена слободе кретања (3 транслације - x, y, z)
- нема степени слободе ротације (пример: метална куглица)
- њена ротација око било које осе није значајна не "види" се



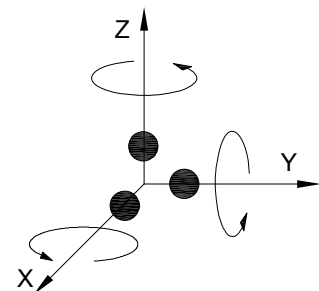
2-атомни идеални гасови (O₂, N₂, CO, ...) и 3-атомни идеални гасови с линеарним распоредом атома у молекулу

- имају 5 степени слободе кретања који прихватају енергију
- 3 транслације у правцима: x, y, z + 2 "видљиве" ротације
- ротација око осе на коју су атоми "нанизани" се не "види"



3-и више-атомни гасови (CO₂, H₂O, SO₂, NH₃, CH₄, C₂H₆, ...)

- **defacto** имају 6 степени слободе (3 транслације + 3 ротације)
- да би се модел сложио са експериментом "узима се" да ови гасови имају 7 степени слободе; 6 + 1 осцилација, свесно се занемарује факт да и у прва два случаја постоје осцилације.



Експерименти су показали да код 1-атомних гасова фигурише број 3, код 2-атомних гасова број 5, а код 3- и вишеатомних гасова - број 7, те су модели прилагођени тим резултатима.

$$C_v^m \sim f_{ss} \cdot \left(\frac{m\bar{w}^2}{2} \right) \quad f_{ss} - \text{број степени слободе}$$

$$3 \cdot N_A \frac{m\bar{w}^2}{2} = \frac{3kT}{2} N_A = \frac{3RT}{2}$$

$$1 \text{ атомни гас} \rightarrow C_v^m = \frac{3}{2} R \rightarrow C_p^m = C_v^m + R = \frac{5}{2} R$$

	C_V^m	C_p^m	\mathbb{R}	$\kappa = \frac{C_p^m}{C_V^m} = \frac{c_p}{c_v}$
1-атомни идеални гас	$\frac{3}{2} \mathbb{R}$	$\frac{5}{2} \mathbb{R}$	1,66	
2-атомни идеални гас	$\frac{5}{2} \mathbb{R}$	$\frac{7}{2} \mathbb{R}$	$8314 \frac{J}{kmol \cdot K}$	1,4
3- и вишеатомни и.гас	$\frac{7}{2} \mathbb{R}$	$\frac{9}{2} \mathbb{R}$	1,28	

Треба нагласити да је топлотни капацитет комплексна величина, он је карактеристика радне супстанције која истовремено зависи и од врсте процеса, јер:

$$C_{pO_2} \neq C_{pN_2} \dots\dots \text{али и} \dots\dots C_{pO_2} \neq C_{vO_2}$$