

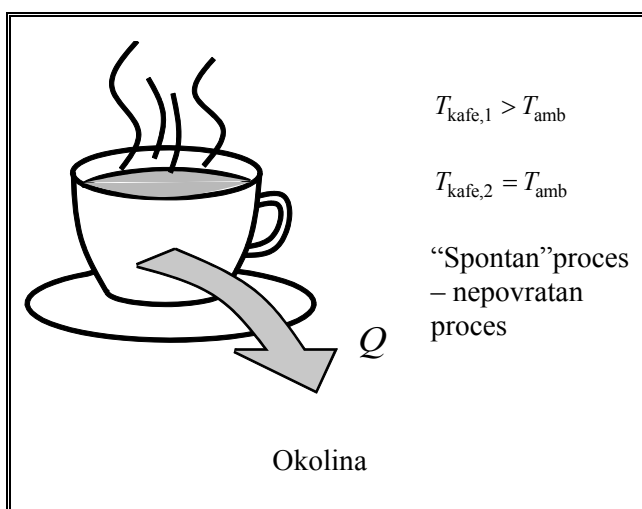
7. DRUGI PRINCIP TERMODINAMIKE ZA ZATVORENE TERMODINAMIČKE SISTEME

Pojmovi neophodni za formulisanje:

- Povratni i nepovratni procesi
- Entropija – veličina stanja
- Statističko tumačenje entropije
- Povezanost promene entropije i nepovratnosti procesa
- Veza između predate količine toplote i promene entropije
- Analitička formulacija Drugog principa termodinamike za zatvoreni (toplotno izolovan) termomehanički sistem
- Izrazi za određivanje promene entropije različitih supstancija

7.1 Povratni i nepovratni procesi u termodinamici

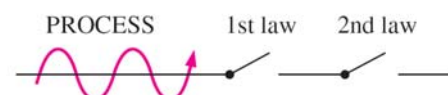
Primer 1 – Šoljica sa vrelom vodom i okolni vazduh (okolina)



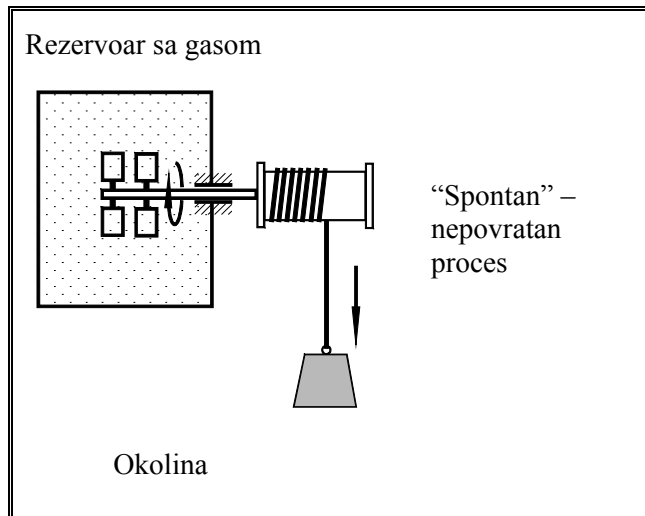
1-početno, polazno stanje

2-stanje na kraju procesa

Prvi princip TD ne govori o pravcu
odvijanja procesa



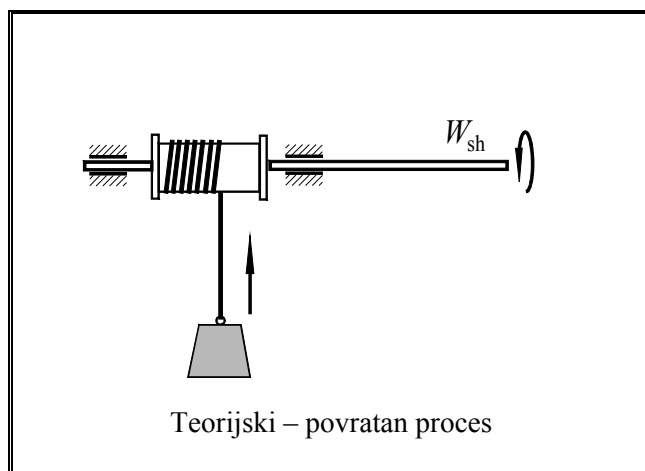
Primer 2 – Mešanje vazduha ventilatorom



Spontano, teg se može samo spuštati naniže, što za posledicu ima mešanje vazduha. Usled viskoznog trenja, mehanička energija pretvara se u unutrašnju energiju gasa u rezervoaru.

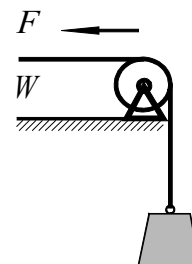
Obrnut proces, “samoorganizovanja” molekula gasa, koje će smanjujući svoju unutrašnju energiju zavrteti lopatice turbine je nemoguć.

Primer 3 – Podizanje tereta bez disipativnih efekata – teorijski slučaj

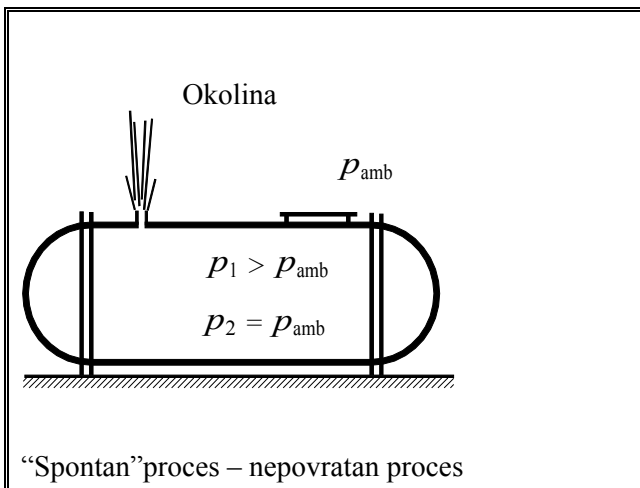


Teorijski, podizanje tereta, vršenjem mehaničkog rada (W_{sh}) moguće je ostvariti bez prisustva disipativnih efekata (nema ni suvog ni viskoznog trenja u osloncima, nema viskoznog trenja između pokretnih delova i okolnog vazduha, ne postoji rad deformacije konopca....itd.).

Jedan oblik mehaničke energije (mehaničkog energetskeg dejstva) prelazi u drugi oblik mehaničke energije



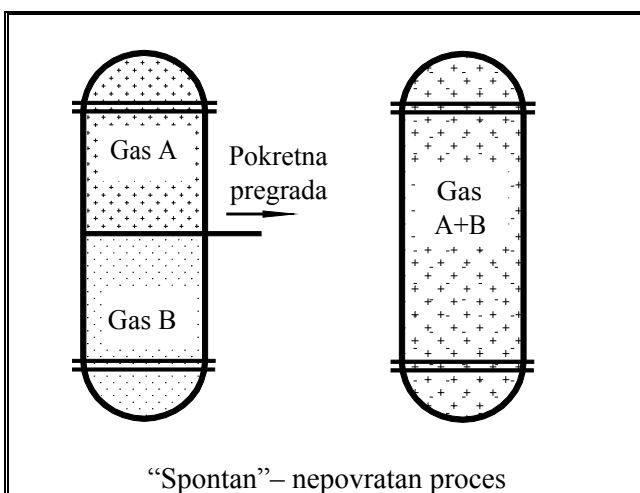
Primer 4- Isticanje gasa iz rezervoara u okolinu nižeg pritiska



Komprimovani vazduh, pritiska većeg od pritiska vazduha u okolini, koji se nalazi u rezervoaru, po otvaranju ventila će spontano izaći iz rezervoara.

Obrnut proces, "samoorganizovanja" molekula vazduha, njihovog prikupljanja u rezervoaru i postizanja lokalno veće vrednosti pritiska spontano se nikada neće ostvariti.

Primer 5 – Mešanje dva gasa



Dva gasa razdvojena pregradom nalaze se u rezervoaru. Uklanjanjem pregrade, dolazi do procesa (nepovratnog) mešanja ovih gasova

Obrnut proces, spontano razdvajanje gasova, nikada se neće ostvariti.

def. Povratni procesi su oni procesi kod kojih se termodinamički (termomehanički) sistem posle izvršenog procesa može vratiti u polazno stanje, a da pri tom ne izazove nikakve promene u okolini sistema.

- Idealizovani procesi
- Između ostalog ovi procesi se moraju odvijati u termodinamičkoj ravnoteži (ravnotežni procesi) i bez prisustva bilo kakvih disipativnih efekata

def. Nepovratni procesi su oni procesi kod kojih se sistem i okolina ne mogu vratiti u njihova polazna stanja bez dodatnog (spoljašnjeg) utroška energije

7.2 Uzroci nepovratnosti procesa

Delimo ih na;

- Mehaničke:
 - procesi koji se odvijaju u mehaničkoj neravnoteži (neuniformnost polja pritiska)
 - neravnotežno sabijanje ili širenje gasa u cilindru
 - ekspanzija gasa u vakuumu
 - procesi prigušivanja (npr. u ventili)
 - procesi pri kojima se javljaju disipativni efekti
 - suvo trenje
 - viskozno trenje
 - neelastične deformacije
- Termičke:
 - procesi koji se odvijaju u temperaturnoj neravnoteži
 - prelaženje toplote pri konačnim temperaturnim razlikama
- Hemijske
 - mešanje dva ili više gasova
 - hemijske reakcije
 - osmoza – transport materije između dveju faza u kontaktu
- Povratni i nepovratni procesi karakterišu ukupne promene u celom termodinamičkom sistemu
- Ravnotežni i neravnotežni procesi karakterišu promenu pojedine radne supstancije tokom procesa
- Šta je to čime bi matematički mogli da se opišu ovi problemi, da bi se moglo analitički predvideti u kom smeru će se odvijati procesi?

7.3 Pojam entropije

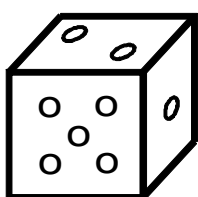
- Ekstenzivna veličina stanja

$$S \text{ [J/K]}; \quad s = \frac{S}{m} \left[\frac{\text{J}}{\text{kg K}} \right]; \quad S_m = \frac{S}{n} = (Ms) \left[\frac{\text{J}}{\text{kg K}} \right]$$

7.3.1 Statističko tumačenje entropije

1. Eksperiment – bacanje kockica za jamb

- Baca se samo jedna kockica za jamb.



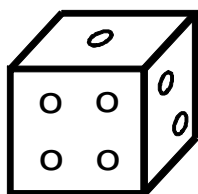
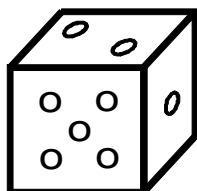
Pitanje:

Kolika je verovatnoća da padne neki od brojeva (1,2,3,4,5 ili 6), to jest da se ostvari neko stanje od tih stanja?

Odgovor:

Verovatnoća da se ostvari ma koje od ovih prostih stanja tj jest da padne jedan od šest mogućih brojeva je 1:6

- Sada se bacaju dve kockice za jamb.



Pitanje:

Koji zbiru brojeva je najverovatniji?

Uvode se pojmovi

- mikro stanje
- makro stanje
- statistička težina Ω

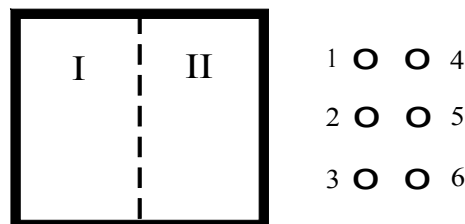
Makro stanje (zbir tačkica na obe kockice)	Mikro stanje	Statistička težina Ω - ukupan broj mikro stanja koji opisuju isto makro stanje
1	-	0
2	1+1	1
3	1+2, 2+1	2
4	1+3, 2+2, 3+1	3
5	1+4, 2+3, 3+2, 4+1	4
6	1+5, 2+4, 3+3, 4+2, 5+1	5
7	1+6, 2+5, 3+4, 4+3, 5+2, 6+1	6
8	2+6, 3+5, 4+4, 5+3, 6+2	5
9	3+6, 4+5, 5+4, 6+3	4
10	4+6, 5+5, 6+4	3
11	5+6, 6+5	2
12	6+6	1

- Zaključak – Ostvarivanje makro stanja (bacanje) koje daje zbir tačkica 7 je najverovatnije. Ono je 6 puta verovatnije od makro stanja (bacanje) koje daje zbir tačkica 2 (dve jedinice), odnosno 12 (dve šestice)
- Sa 3 kockice ove razlike su još izraženije. Ostvarivanje makro stanja (bacanje) koje daje zbir tačkica **10 ili 11** je najverovatnije. Ono je 28 puta verovatnije od makro stanja (bacanje) koje daje zbir tačkica 3 (tri jedinice), odnosno 18 (tri šestice)
- Što je veći broj kockica jedno makro stanje se izdvaja kao nejverovatnije – hiljadama, ili milionima puta verovatnije od svih ostalih, tj. zbir tačkica pri istovremenom bacanju velikog kockica je predvidiva veličina!

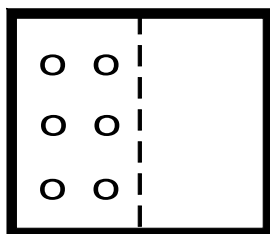
2. Eksperiment – Raspored molekula po geometrijskom prostoru

Posmatra se sud (prostor) u kome se nazi šest međusobno istih molekula. Svaki molekul označen je brojem. Molekuli se kreću i svakog trenutaka imaju drugi položaj u prostoru. Svi mogući položaji molekula u sudu su jednako verovatni. Sud je fiktivno podeljen na dva jednaka dela – levu i desnu polovinu (podprostor).

Pitanje: Koji je najverovatniji raspored molekula po prostoru (podprostorima)?



Moguća makro stanja:



N – ukupan broj molekula

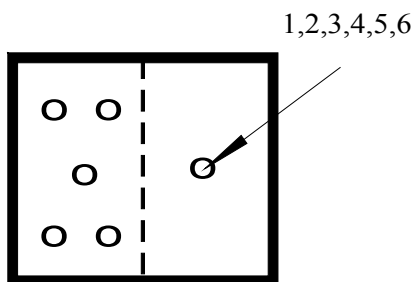
N_1 – broj molekula u prvom delu prostora

N_2 – broj molekula u prvom delu prostora

Ω – statistička težina odgovarajuće raspodele molekula po geometrijskom prostoru

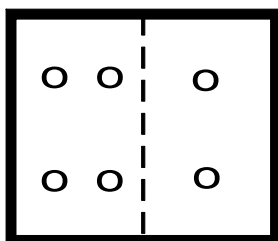
$$\Omega_{N_1, N_2} = \frac{N!}{N_1! N_2!}$$

$$\Omega_{6,0} = \frac{6!}{6! 0!} = 1$$

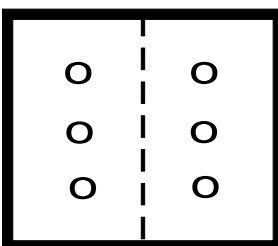


$$\Omega_{5,1} = \frac{6!}{5!1!} = 6$$

Kako su molekule iste njihov međusobni odnos u jednom podprostoru nije od značaja pri ovu analizi



$$\Omega_{4,2} = \frac{6!}{4!2!} = 15$$



$$\Omega_{3,3} = \frac{6!}{3!3!} = 20$$

Odgovor:

Ravnomerna raspodela molekula po geometrijskom prostoru ima najveću verovatnoću (statističku težinu)! Sa malim brojem molekula postoji mogućnost neravnomerne raspodele, ali to je izvan oblasti kojom se bavi tehnička termodinamika

Verovatnoća ravnomerne raspodele molekula po geometrijskom prostoru naglo raste sa povećanjem broja molekula i sa podelom prostora na veći broj delova. Ona može da se odredi iz izraza (iz teorije verovatnoće)

$$\Omega_g = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_n!}$$

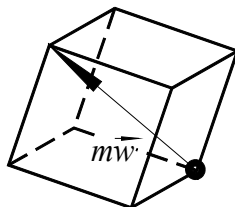
$\Omega \rightarrow \Omega_g$ g - geometrijski prostor
 n - broj podprostora

npr. $\Omega_{2,2,2} = \frac{6!}{2!2!2!} = \frac{6 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2}{8} = 90$

- Prelaskom ekstremno veliki broj molekula ($1 \text{ mol} = 6,023 \cdot 10^{23}$ molekula) i povećanjem broja podprostora, pokazuje se da ravnomerna raspodela molekula po prostoru ima tako

ogromnu statističku težinu u poređenju sa neravnomernom raspodelom da je to praktično jedino moguće stanje supstancije.

- Da li dovoljno izvršiti analizu samo po geometrijskom prostoru u energetske (termodinamičkim) sistemima? NE!
- U analizu uvrstiti i neku energetske osobinu molekula – impuls (količina kretanja)
- Uvodi se pojam **impulsnog prostora**!



- Impulsni prostor predstavlja ukupnu količinu (sumu) impulsa svih molekula.
- Na sličan način kao i za slučaj raspodele molekula po geometrijskom prostoru može se doći do zaključka da je i za impulse molekula, odnosno impulsni prostor najverovatnije stanje, stanje ravnomerne raspodele impulsa molekula i po impulsnom prostoru, tj. da svaki molekul ima isti impuls.
- Statističku težinu raspodele po impulsnom prostoru obeležavamo Ω_i
- Objedinjavanjem Ω_g i Ω_i dolazi se do pojma ukupne statističke težine ili termodinamičke verovatnoće

$$\Omega = \Omega_g \cdot \Omega_i$$

- Od čega zavise Ω_g i Ω_i ?
 - od broja čestica – fiksno-količina
 - od toga koliko sitno delimo geometrijski, odnosno impulsni prostor
 - Da li ovi prostori mogu beskonačno da se dele? NE! Ukoliko zamislamo da se geometrijski prostor sastoji od kocica stranice ε , a impulsni prostor od kocica stranica δ , postoji najmanji kvant spregnutog dejstva ova dva prostora, koji se ne može dalje deliti. Ovaj umnožak jednak je Plankovoj konstanti:

$$\varepsilon \cdot \delta = h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

- Ukupna maksimalna statistička težina (termodinamička verovatnoća) neke supstancije je jednoznačno određen, ogroman, ali konačan broj. \Rightarrow Mogla bi da bude veličina stanja

$$V_\Sigma = V_1 + V_2 \quad - \text{ekstenzivna}$$

$$\Omega_\Sigma = \Omega_1 + \Omega_2 \quad - \text{NE!!}$$

$$\Omega_\Sigma = \Omega_1 \cdot \Omega_2 \quad - \text{verovatnoća, ali je } \ln \Omega_\Sigma = \ln \Omega_1 + \ln \Omega_2$$

m_1	m_2
V_1	V_2
T_1	T_2
Ω_1	Ω_2

- Umesto maksimalne statističke težine uvodi se nova veličina stanja direktno zavisna od statističke težine – ENTROPIJA :

$$S = k \ln \Omega$$

gde je $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K, Boltzmanova konstanta

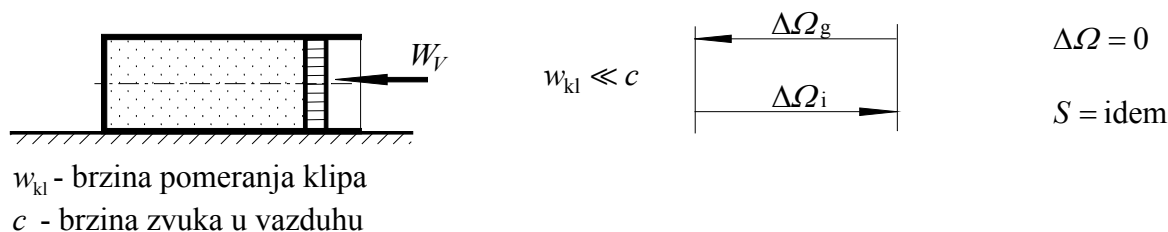
7.4 Promena entropije radne supstancije koja se nalazi u zatvorenom termodinamičkom sistemu?

- Principijelno, postoje dva moguća slučaja:
 1. Radna supstancija se nalazi u stanju termodinamičke neravnoteže (bilo koje od neravnoteža – mehaničkoj, termičkoj ili hemijskoj). U tom slučaju, ako se radna supstanca izoluje od spoljnih uticaja, te prepusti sama sebi, ona spontano prelazi iz tog termodinamički manje verovatnog stanja u stanje veće termodinamičke verovatnoće. Na taj način, entropija radne supstancije raste, sve dok ne dostigne svoj maksimum.

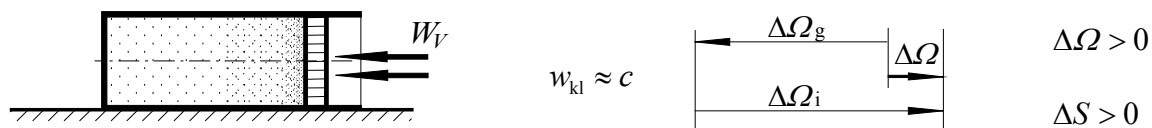
Kad entropija radne supstancije jednom dostigne svoj maksimum (kada se ostvari termodinamička ravnoteža), entropija radne supstancije se više neće menjati (sve dok se na nju ne deluje nekim od spoljnih energetske uticaja).
 2. Ako se radna supstancija nalazi u zatvorenom termodinamičkom sistemu u stanju termodinamičke ravnoteže (maksimalne statističke težine) njena entropija se može promeniti (promena geometrijskog i impulsnog prostora), energetskim dejstvima sa okolinom, i to:
 - Mehaničkim energetskim dejstvom (u nekim slučajevima)
 - Toplotnim energetskim dejstvom (uvek!)

A) Zapreminski rad

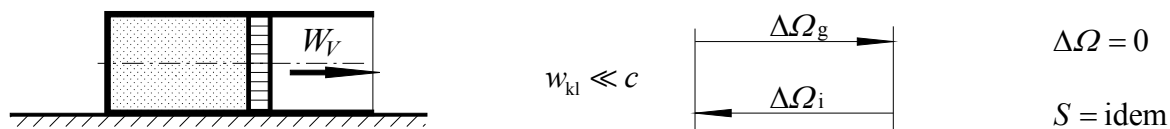
A.1) Ravnomerno (kvazistatičko) sabijanje



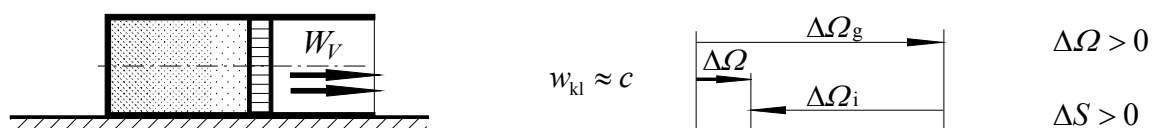
A.2) Neravnotežno (nekvazistatično) sabijanje gasa



A.3) Ravnotežno (kvazistatično) širenje gasa



A.4) Neravnotežno (nekvazistatično) širenje gasa



B) Rad vratila (bez predaje toplote; nepokretne granice sistema)



Povećanje entropije izazvano je disipativnim efektima (viskozno trenje). Mehanička energija prelazi u unutrašnju energiju gasa.

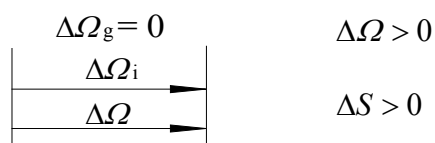
C) „Električni“ rad (bez predaje toplote; nepokretne granice sistema)

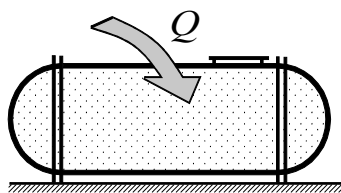


Električna energija prelazi u unutrašnju energiju gasa.

D) Predaja toplote

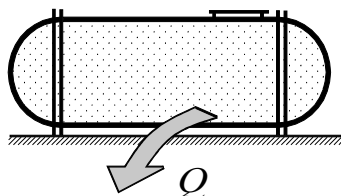
D.1) Predajom toplote radnoj supstanciji, granice sistema nepokretne





Predajom toplote gasu povećava mu se i unutrašnja energija i raste entropija.

D.2) Radna supstancija predaje toplotu, granice sistema nepokretne



$\Delta Q_g = 0$	$\Delta Q < 0$
ΔQ_i	$\Delta S < 0$
ΔQ	

Predajom toplote okolini, gas smanjuje svoju unutrašnju energiju, kao i entropiju.

Važno! Između količine toplote predate radnoj supstanci i promene entropije radne supstance postoji direktna zavisnost. Predajom toplote radnoj supstanci uvećava se njena entropija i obrnuto, ukoliko radna supstancija predaje toplotu njena entropija se smanjuje!!

7.5 Količina toplote i promena entropije

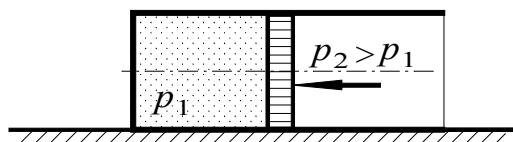
- Analogija sa izrazom za zapreminski rad pri ravnotežnoj promeni stanja

$$\delta w_v = -p dV$$

1. Da bi se ostvario zapreminski rad mora postojati promena zapremine radne supstance – tzv. koordinate

$$\delta w_v \propto dV$$

2. Da bi se obavio zapreminski rad mora da postoji razlika pritisaka, ili bar potencijalna razlika pritisaka → pritisak je tzv. potencijal za vršenje zapreminskog rada



- Toplota – izraz za izračunavanje predate količine toplote

1. Već je konstatovana direktna povezanost između predate količine toplote i promene entropije radne supstance

$$\delta Q \propto dS$$

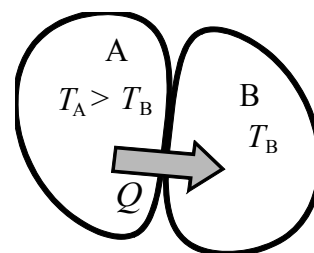
2. Da bi se ostvarila pojava prenošenja energije toplotom mora postojati ili razlika temperatura u jednom telu (tremička neravnoteža) ili da postoje dva tela sa različitim temperaturama.

Temperatura, analogno pritisku kod zapreminskog rada, je „potencijal” za predaju toplote

iz (1) i (2) \Rightarrow Za RAVNOTEŽNE PROMENE

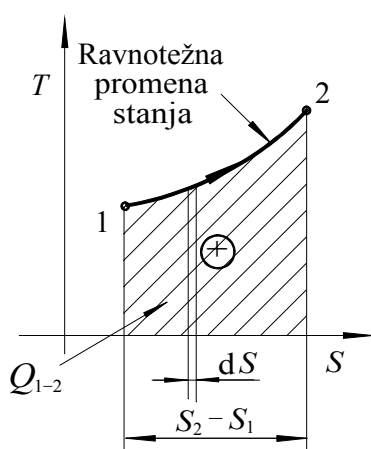
$$\delta Q = TdS$$

$$Q_{1-2} = \int_1^2 \delta Q = \int_1^2 T ds$$



• Toplotni dijagram - Belper- ova (Belpaire) ravan

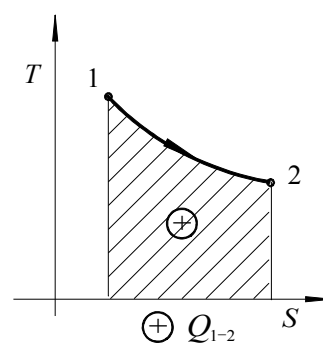
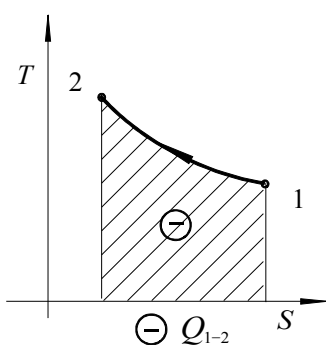
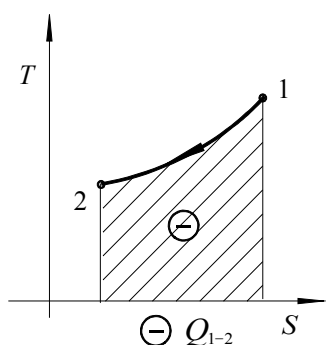
Za ravnotežne promene



$$Q_{1-2} = \int_1^2 TdS$$

- Površina ispod linije koja predstavlja ravnotežnu promenu stanja u $T-S$ koordinatnom sistemu, „predstavlja” predatu količinu toplote Q_{1-2} tokom procesa 1-2.

- Promena temperature radne supstancije i predata količina toplote



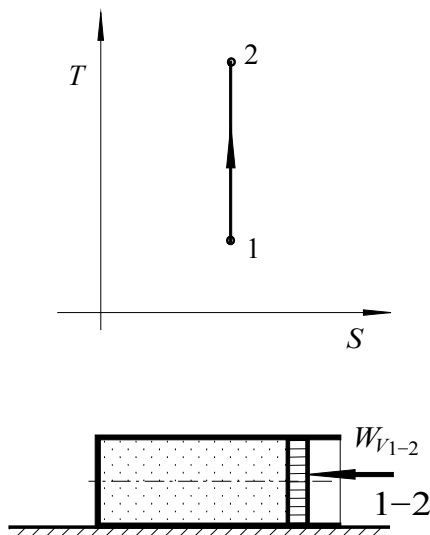
- Za ravnotežnu promenu stanja, na osnovu promene temperature radne supstancije ne može se zaključiti da li se toplota predaje radnoj supstanciji ili radna supstancija predaje toplotu. Do ispravnog zaključka moguće je doći samo na osnovu promene entropije radne supstancije (ds)!
- Očigledno postoji i neka promena – izentropa (ili izentropska promena stanja), pri kojoj nema promene entropije ($ds = 0$, $s = \text{idem}$)
- Ako se ta promena odvija (prividno) ravnotežno

$$\delta Q = m T ds \text{ i } ds = 0 \Rightarrow \delta Q = 0 \Rightarrow Q_{1-2} = 0$$

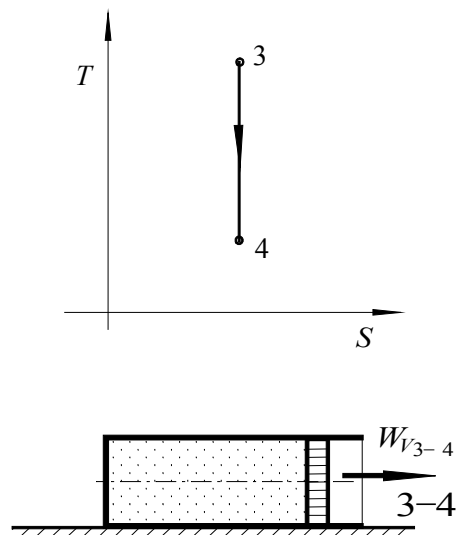
\Rightarrow ta promena stanja je istovremeno adijabatska promena stanja ili adijabata.

- Kako ova promena izgleda i gde se ostvaruje?
 - Gas smešten u toplotno izolovan cilindar, zatvoren klipom, (toplotno izolovan termomehanički sistem)
 - Proces ravnotežnog adijabatskog sabijanja 1-2 (kompresije), odnosno ravnotežnog adijabatskog širenja 3-4 (ekspanzije) gasa

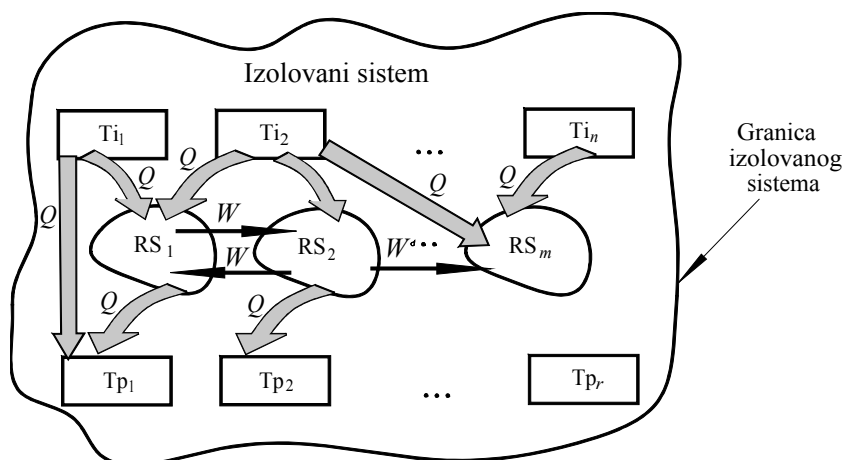
Ravnotežno adijabatsko sabijanje



Ravnotežno adijabatsko širenje



7.6 Analitička formulacija Drugog principa termodinamike za zatvoreni (izolovani) termodinamički sistem

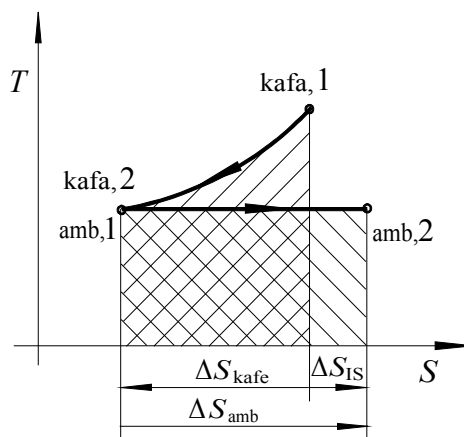
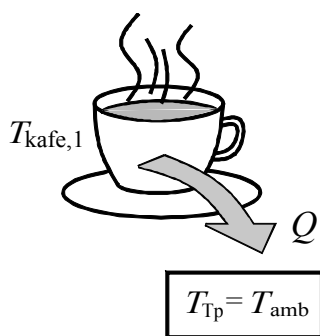


$$\Delta S_{IS} = \sum_1^n \Delta S_{Ti,i} + \sum_1^m \Delta S_{RS,j} + \sum_1^r \Delta S_{Tp,k} \geq 0$$

$\Delta S_{IS} > 0$ realni - nepovratni procesi

$\Delta S_{IS} = 0$ teorijski - povratni procesi

$\Delta S_{IS} < 0$ NEMOGUĆI procesi!!



- Da li postoji povratni proces predaje toplote?

Teorijski da - ako bi se predaja toplote odvijala pri beskonačno malim temperaturnim razlikama (dT)

- Kada je to moguće ?

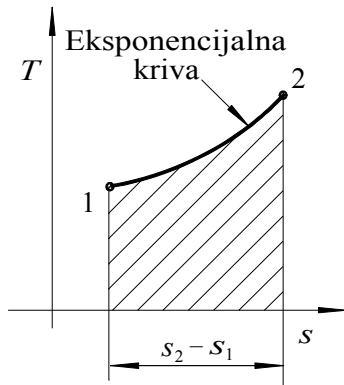
Ili kada bi i postojalo beskonačno mnogo toplotnih izvora (ponora) stalne temperature, a proces se odvijao (beskonačno) sporo ili jedan izvor toplote promenljive temperature

7.7 Određivanje promene entropije radnih supstancija

7.7.1 Čvrsta tela i tečnosti

- Idealne tečnosti i čvrsta tela (nestišljive supstancije, čiji je specifični toplotni kapacitet ima stalnu vrednost

$$c_p = c_V = c, \quad c = \text{idem}$$



$$\left. \begin{array}{l} \delta q = Tds \\ \delta q = c dT \end{array} \right\} \Rightarrow Tds = c dT \Rightarrow \int_{s_1}^{s_2} ds = \int_{T_1}^{T_2} c \frac{dT}{T} \Rightarrow$$

$$s_2 - s_1 = c \ln \frac{T_2}{T_1}$$

ili

$$T_2 = T_1 \exp \left[\frac{s_2 - s_1}{c} \right]$$

- Poluidealne tečnosti i čvrsta tela (nestišljive supstancije, čiji je specifični toplotni kapacitet zavisi od temperature)

$$c_p = c_V = c, \quad c = c(T)$$

$$\left. \begin{array}{l} \delta q = Tds \\ \delta q = c dT \end{array} \right\} \Rightarrow Tds = c dT \Rightarrow \int_{s_1}^{s_2} ds = \int_{T_1}^{T_2} c \frac{dT}{T} \Rightarrow$$

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{c(T)}{T} dT$$

- Izotermiski (ili izotemperaturni) procesi

$$T = \text{idem} \Rightarrow c = \pm \infty$$

$$\delta q = Tds \Rightarrow \int_{s_1}^{s_2} ds = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta q}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta q$$

$$s_2 - s_1 = \frac{q_{1-2}}{T}$$

$$S_2 - S_1 = \frac{Q_{1-2}}{T} = \frac{m q_{1-2}}{T}$$



Izotemske promene stanja tipične su za toplotne izvore i toplotne ponore, ali i za realne radne supstancije pri promeni agregatnog stanja (ključanje i kondenzacija pri $p = \text{idem} \Rightarrow T = \text{idem}$, topljenje i očvršćavanje $T = \text{idem}$).

7.7.2 Gasovi

- Ukoliko je poznato $c = \text{idem}$

$$s_2 - s_1 = c \ln \frac{T_2}{T_1}$$

ili $c = c(T)$

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{c(T)}{T} dT$$

- Kod gasova postoji i druga mogućnost (idealni i poluidealni)

a) Idealni gasovi

$$p v = R T, \quad c_p = \text{idem}, \quad c_v = \text{idem}, \quad dh = c_p dT, \quad du = c_v dT,$$

$$c_p - c_v = R, \quad \kappa = \frac{c_p}{c_v} = \text{idem}$$

Upotrebom Prvog principa termodinamike za prost zatvoren termodinamički sistem

$$\delta q + \delta w_v = du \quad (\delta q + \delta w_{\text{teh}} = dh)$$

za prividno ravnotežnu promenu stanja

$$T ds - p dv = c_v dT$$

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dv$$

uz jednačinu stanja

$$p v = R T \rightarrow p = \frac{R T}{v}$$

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v}$$

$$\int_{s_1}^{s_2} ds = c_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + R \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v}$$

veličina stanja preko drugih veličina stanja

$$s_2 - s_1 = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1}.$$

Korišćenjem Majerove relacije

$$s_2 - s_1 = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + \cancel{c_v \ln \frac{v_2}{v_1}} + (c_p - \cancel{c_v}) \ln \frac{v_2}{v_1}$$

i jednačine stanja idealnog gasa

$$\left. \begin{array}{l} p_1 v_1 = R T_1 \\ p_2 v_2 = R T_2 \end{array} \right\} \Rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \frac{p_2}{p_1} + \ln \frac{v_2}{v_1}$$

$$\boxed{s_2 - s_1 = c_v \ln \frac{p_2}{p_1} + c_p \ln \frac{v_2}{v_1}}$$

$$s_2 - s_1 = c_v \ln \frac{p_2}{p_1} + c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - c_p \ln \frac{p_2}{p_1} + c_p \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\boxed{s_2 - s_1 = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}}$$

b) Poluidealni gasovi

$$p v = R T, \quad c_p = c_p(T), \quad c_v = c_v(T), \quad dh = c_p(T) dT, \quad du = c_v(T) dT,$$

$$c_p(T) - c_v(T) = R. \quad \kappa = \frac{c_p(T)}{c_v(T)}$$

slično

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_v(T)}{T} dT + R \ln \frac{v_2}{v_1}$$

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p(T)}{T} dT - R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

c) Realni gasovi

— tabele i dijagrami