

**TERMODINAMIKA**, znanstveno područje koje opisuje međusobne pretvorbe topline i drugih oblika energije te s tim u vezi i zavisnosti među svojstvima tvari u ravnoteži, posebno među onima koja se mijenjaju s promjenom temperature.

### TERMODINAMIČKI SUSTAVI

Pri rješavanju termodinamičkih problema potrebno je uvijek točno odrediti promatrani termodinamički sustav, a potom ga na pogodan način izdvojiti iz njegova okoliša, i tako ga izdvojena razlikovati od susjednih sustava. Takvo se izdvajanje postiže polaganjem zamišljene granice, kojoj se onda pripisuju i posebna, pogodna svojstva. Tako postoje:

a) *izolirani termodinamički sustavi*, u kojima je zatvorena tvar nepromjenljive mase. Granici se pridaje svojstvo potpuna sprečavanja izmjene tvari i energije s okolišem. Ona je i kruta te ne dopušta promjenu obujma tvari u sustavu. Sustav je potpuno izoliran od utjecaja okolnih sustava i prepušten je samome sebi;

b) *zatvoreni termodinamički sustavi*, koji također obuhvaćaju tvar nepromjenljive mase, ali se masi može mijenjati obujam jer je granica elastična i dopušta izmjenu energije s okolnim sustavima, no potpuno sprečava izmjenu tvari;

c) *otvoreni (protočni) termodinamički sustavi*, kojima je granica elastična i propusna za protok tvari i energije. Takav sustav ima stalno otvorene granice za bilo kakvu izmjenu tvari i energije s okolišem, a može mu se mijenjati i obujam.

**Stanje tvari** nekog termodinamičkog sustava opisuje se potrebnim brojem fizikalnih svojstava (parametara) koja se mogu neposredno ili posredno mjeriti. Tako se vanjsko stanje termodinamičkog sustava određuje npr. mjerenjem njegove brzine i relativnog položaja (visine) s obzirom na promatračevo stajalište. Tako se određuju kinetička i potencijalna energija tvari sustava koji se giba.

Osim vanjskog stanja potrebno je odrediti i unutrašnje stanje tvari. U načelu bilo bi moguće i unutrašnje stanje tvari odrediti prema kinetičkoj teoriji građe tvari. Iskustvo, međutim, pokazuje da je unutrašnje stanje tvari sustava moguće jednoznačno odrediti mjerenjem ograničena broja svojstava tvari na vanjskoj graničnoj površini. Među takva se svojstva ubraja masa tvari  $m$ , njezin obujam  $V$ , tlak  $p$  kojim molekule tlače na vanjsku granicu, (Celzijeva) temperatura  $\vartheta$  i druge veličine koje se mogu neposredno ili posredno mjeriti. Svako je od tih svojstava neka veličina stanja, pa se njezinom brojčanom vrijednošću određuje stanje promatrane tvari.

**Veličine stanja** također imaju svoja obilježja, pa se mogu različito razvrstati. Tako se razlikuju *čiste* ili *nezavisne veličine stanja*, koje se ne mogu jedna iz druge izračunati pa mora, npr., biti

$$F(m, p, V, \dots) = 0. \quad (1)$$

Nasuprot tome gustoća  $\rho$  nije čista veličina stanja jer se može izračunati iz poznate mase i obujma:

$$\rho = \frac{m}{V}. \quad (2)$$

*Intenzivne veličine stanja* jesu one kojima vrijednost ne ovisi o količini tvari sustava na koji se odnose. Takve su npr. tlak (jedi-

nica Pa), temperatura (K), gustoća ( $\text{kg m}^{-3}$ ) i dr. *Ekstenzivne veličine stanja* jesu one kojima vrijednost ovisi o količini tvari sustava na koji se odnose. Takve su, npr., energija (J), toplinski kapacitet ( $\text{JK}^{-1}$ ), obujam ( $\text{m}^3$ ) i dr.

Ekstenzivne veličine podijeljene masom nazivaju se *specifične veličine*, npr. specifična energija ( $\text{J kg}^{-1}$ ), specifični toplinski kapacitet ( $\text{JK}^{-1} \text{kg}^{-1}$ ), specifični obujam ( $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ ) i dr., a podijeljene množinom nazivaju se *molarne veličine*, npr. molarna energija ( $\text{J mol}^{-1}$ ), molarni toplinski kapacitet ( $\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ), molarni obujam ( $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ ) i dr.

Promjena jedne ili više veličina stanja pokazuje da se stanje promatrane tvari promijenilo. Promjene se stanja tvari u prirodi događaju same od sebe, a mogu se ostvariti i različitim tehničkim postupcima ili procesima. O tome kako se takvi procesi vode ovisi koja će se veličina stanja i za koliko promijeniti, pa je uvijek važno poznavati točan tok procesa.

Ako sustav, pošavši od nekog početnog stanja, mijenja svoje stanje tako da prolazi kroz niz međustanja i napokon se vraća u početno gdje sve veličine opet poprimaju svoje prvobitne vrijednosti, kaže se da je ostvaren *zatvoreni* ili *kružni proces*. Tada za svaku veličinu stanja  $f$  posebice mora biti

$$\oint df = 0. \quad (3)$$

**Prirodni procesi i ravnoteže.** Svi se prirodni procesi zbivaju sami od sebe. Kad se prirodni procesi između podsustava nekog izoliranoga termodinamičkog sustava nakon određena vremena prestanu zbivati, kaže se da je takav izolirani sustav postigao svoju *unutrašnju ravnotežu*. Ona je postignuta kad bez zahvata izvana, jer je sustav izoliran, nije moguće ustanoviti nikakve dalje izmjerljive promjene stanja.

Ako se u takvu izoliranom sustavu zbivaju prirodni procesi razmjene topline između podsustava, postignuta se konačna ravnoteža sustava naziva *toplinskom ravnotežom*. Iz toga slijedi iskustveni zakon: sustavi ili podsustavi u toplinskoj ravnoteži imaju jednaku temperaturu. Na tom se iskustvu osniva mjerenje temperature, odnosno termometrija.

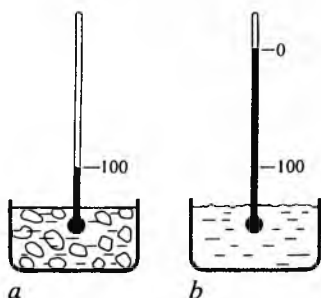
**Nulti zakon termodynamike** kaže: ako je neki sustav  $C$  u toplinskoj ravnoteži sa sustavom  $A$ , a osim toga je u toplinskoj ravnoteži i sa sustavom  $B$ , onda su i sustavi  $A$  i  $B$  međusobno također u toplinskoj ravnoteži. To je iskustveni prirodni zakon.

**Termometrija.** Za usporedbu toplinskih stanja različitih tijela  $A$  i  $B$  dovoljno je odabrati neko pogodno tijelo  $C$ , nazvano termometar, i ispitati je li ono u toplinskoj ravnoteži s promatranim tijelima  $A$  i  $B$  ili nije. Pritom treba utvrditi prema kojem se svojstvu odabranog tijela može suditi o temperaturi. Naime, mnoge veličine stanja različitih tvari više ili manje ovisi o temperaturi, ali se traži takvo svojstvo odabrane termometrijske tvari koje se s promjenom temperature mijenja jednolično i monotono, te neovisno o bilo kakvim drugim utjecajima osim o temperaturi, a pri čemu ta promjena treba biti dovoljno velika i što jednostavnija za mjerenje.

Nema takve termometrijske tvari kojoj bi odabrano svojstvo, izrazito promjenljivo s temperaturom, koje se naziva termometrijskim parametrom, imalo sve nabrojene odlike, pogotovo u svim temperaturnim područjima. Zato se prigodice biraju one termometrijske tvari koje imaju najprikladnije termometrijske parametre za određena mjerenja.

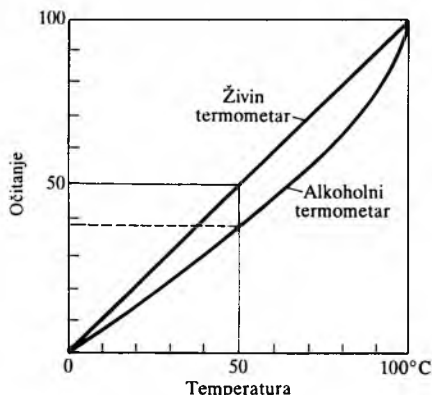
U svakodnevnoj upotrebi jedan je od najčešćih svakako živin termometar, u kojem je termometrijska tvar živa zatvorena u pomno kalibriranoj kapilarnoj cjevčici. Termometrijski je parametar živin obujam koji se vrlo pravilno mijenja s temperaturom.

Osnovni interval termometarske skale (stupanj) utvrđuje se pomoću dvaju odabranih toplinskih stanja termometrijske tvari. A. Celsius objavio je svoju termometarsku skalu 1742. godine. On je najprije živu, u posebno oblikovanoj staklenoj cjevčici, doveo u toplinsko ravnotežno stanje s ledom koji se otapa, a postignuti živin obujam označio na cjevčici brojkom 100 (sl. 1a). Zatim je to isto ponovio, ali s vodom koja vri (sve pri atmosferskom tlaku), a povećani je živin obujam označio znakom 0 (sl. 1b). Celsius je razmak na cjevčici svojeg termometra između znakova 100 i 0 podijelio na 100 jednakih dijelova i nazvao ih stupnjevima. Takvu je jednoličnu podjelu nastavio ispod oznaka 100 i iznad oznaka 0. Dobivena linearna temperaturna skala, iako po volji određena, omogućivala je uspoređivanje toplinskih stanja, odnosno temperatura različitih tijela. Današnje oznake  $0^{\circ}\text{C}$  za ledište i  $100^{\circ}\text{C}$  za vrelište potječu od C. Linnea i O. Ch. Strömera.



Sl. 1. Čvrste točke osnovne Celzijske skale. a određivanje ledišta vode, b određivanje vrelišta vode

Termometri s kojom drugom termometrijskom tvari, npr. punjeni alkoholom ili pentanom, poklapaju se u pokazivanju temperature sa živinim termometrom u osnovnim stanjima  $0^{\circ}\text{C}$  i  $100^{\circ}\text{C}$ , ali nemaju linearnu ljestvicu jer se obujam termometrijskoj tvari s promjenom temperature mijenja nelinearno (sl. 2).



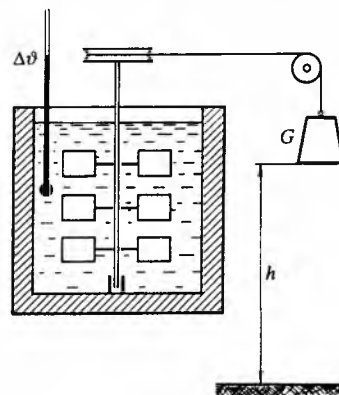
Sl. 2. Osnovna skala živina termometra i nelinearna skala alkoholnog termometra

Najprecizniji su plinski termometri, gdje se kao termometrijska tvar upotrebljava plin koji se s porastom temperature vrlo pravilno širi te omogućuje gotovo linearnu termometarsku skalu. Kao termometrijski plinovi najčešće služe helij, dušik i argon. Termometarska skala plinskog termometra u određenom se temperaturnom području gotovo savršeno poklapa s termodinamičkom temperaturom  $T$ , koja ne ovisi o termometrijskoj tvari. Potanje o mjerenju temperature i međunarodnoj temperaturnoj skali v. *Temperaturna mjerenja, temeljna*, TE 12, str. 677.

## PRVI GLAVNI STAVAK TERMODINAMIKE

Fenomen topline poznat je od davnine i čovjek ga je pokušao rastumačiti na različite načine. Ipak, tek sredinom XIX. st. javlja se uvjerenje da je toplina samo jedan od oblika energije. Tako je J. R. Mayer ustvrdio (1842) postojanje mehaničkog ekvivalenta

toplina i pokušao ga izračunati. Njegov je suvremenik J. P. Joule utvrdio, izvodeći različite eksperimente, da određeni mehanički rad uvijek proizvodi i određenu količinu topline. On bi spuštanjem utega težine  $G$  s visine  $h$  utrošio potencijalnu energiju  $Gh$  za okretanje lopatičnoga kola i vrtloženje vode u izoliranoj posudi (sl. 3). Mjerenjem porasta temperature termometrom, uzevši u obzir ondašnje mogućnosti mjerne tehnike, Joule je utvrdio neobično točnu vrijednost tog ekvivalenta:  $4,18 \cdot 10^7 \text{ erg} = 1 \text{ cal}$ .



Sl. 3. Jouleov pokus

Iako je Joule objavio opis i rezultate svojih eksperimenata 1847. (time i zakon o održanju energije), a A. Mayer već 1842, dakle, još prije njega, ipak je prvu preciznu i eksplicitnu formulaciju zakona održanja energije objavio 1847. godine H. Helmholtz. Taj zakon glasi: energija se ne može stvoriti ni iz čega, niti se može uništiti ni u što, jedino se može jedan oblik energije pretvarati u neki drugi oblik. To je jedna od najvažnijih generalizacija mogućih događaja u prirodi, a danas se naziva *prvi glavni stavak termodinamike*. Prirodni je to zakon koji ne dopušta nikakve izuzetke. Prema tome zakonu nije moguće izraditi *perpetuum mobile* 1. vrste, napravu koja bi sama od sebe ni iz čega proizvodila energiju.

U čast Jouleu nazvan je iznos mehaničkog rada od  $10^7$  erga džulom (joule, J), tj.  $10^7 \text{ erg} = 1 \text{ J}$ , pa je prema tome Jouleov mehanički ekvivalent topline iznosio  $4,18 \text{ J} = 1 \text{ cal}$ .

Poslije su se mjerenja toplinskog ekvivalenta mehaničkog rada odnosila na kilokaloriju petnaestog stupnja ( $\text{kcal}_{15}$ ), definiranu kao toplina potrebna da se 1 kg čiste destilirane vode zagrije za  $1^{\circ}\text{C}$ , i to od  $14,5^{\circ}\text{C}$  na  $15,5^{\circ}\text{C}$ . To se trebalo navesti jer se potrebna toplina za zagrijavanje 1 kg vode za  $1^{\circ}\text{C}$  mijenja s promjenom temperature. Izmjereni je ekvivalent iznosio

$$\text{kcal}_{15} = 426,8 \text{ kp m} = 426,8 \cdot 9,80665 \text{ J} = 4185,478 \text{ J} \quad (4)$$

Toplinski ekvivalent još je točnije određen električnim mjerenjima pa je 1956. prihvaćena definicija za međunarodnu kaloriju:

$$\text{cal}_{\text{IT}} = 4,1868 \text{ J}, \text{ odnosno } \text{Mcal}_{\text{IT}} = 1,163 \text{ kWh (točno)}. \quad (5)$$

Iako je energija jedinstven pojam, ipak se u tehnici iskazuje različitim jedinicama. Tako se u sustavu SI mehanički rad iskazuje njutnmetrima (Nm), toplinska energija džulima (J), a električna energija vatskundama (Ws). To su jednakovrijedne jedinice, pa je

$$\text{Nm} = \text{J} = \text{Ws}. \quad (6)$$

## Prvi glavni stavak zatvorenoga termodinamičkog sustava

**Unutrašnja energija.** Masa vode u posudi Jouleova pokusa (sl. 3) predstavlja zatvoreni termodinamički sustav. Prema zakonu održanja energije utrošena se potencijalna energija  $E_p = Gh$  nije mogla izgubiti, već je njezin ekvivalent utrošen na povećanje unutrašnje energije vode. Temperatura je vode pritom porasla za  $\Delta\vartheta$ , što je mjera povećanja unutrašnje energije vode. Kako unutrašnja energija vode ovisi samo o temperaturi, to znači da porast temperature znači i porast njezine unutrašnje energije, odnosno toplinskog stanja vode u kalorimetru Jouleova eksperimenta. Tako i druga tijela, slično kao i voda, sadrže određenu unutrašnju