

Toplina

(Zagreb, 20.5.2013.)

Mladen Pavičić

pavicic@grad.hr ; Web: <http://m3k.grad.hr/pavicic>

Gradjevinski fakultet u Zagrebu

Fizikalni pristup

Energija

Fizikalni pristup

Energija

1. kao temperatura

Fizikalni pristup

Energija

1. kao temperatura
 - gibanja molekula dijela tvari
((pod)sistema)

Fizikalni pristup

Energija

1. kao temperatura

— gibanja molekula dijela tvari
((pod)sistema)

(locirana) unutarnja energija — stanje
sistema

Fizikalni pristup

Energija

1. kao temperatura

— gibanja molekula dijela tvari
((pod)sistema)

(locirana) unutarnja energija — stanje
sistema

2. kao toplina

Fizikalni pristup

Energija

1. kao temperatura

— gibanja molekula dijela tvari
((pod)sistema)

(locirana) unutarnja energija — stanje
sistema

2. kao toplina

— prenošenje gibanja molekula iz jednog dijela tvari u
drugi (iz jednog sistema u drugi)

Fizikalni pristup

Energija

1. kao temperatura

— gibanja molekula dijela tvari
((pod)sistema)

(locirana) unutarnja energija — stanje
sistema

2. kao toplina

— prenošenje gibanja molekula iz jednog dijela tvari u
drugi (iz jednog sistema u drugi)

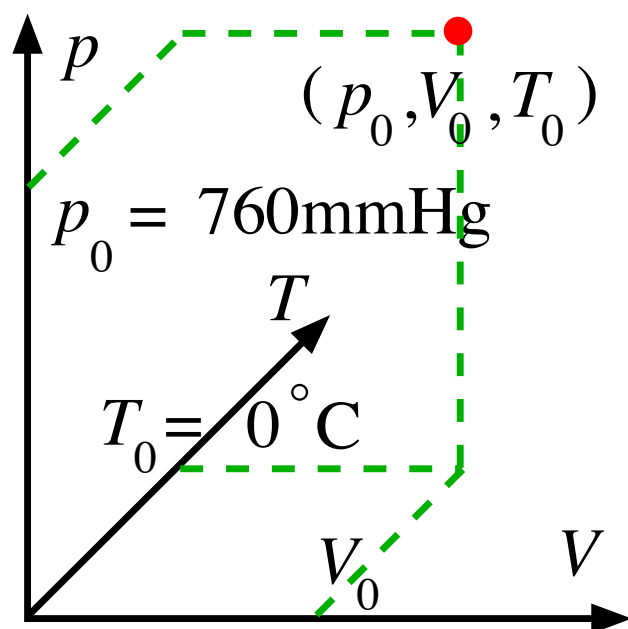
dislocirana energija u prijelazu —
proces u sistemu

Temperatura

Što je temperatura?

Misteriozna varijabla T !

● Početno stanje: $p_0 \approx 10^5 \text{ Pa}$, V_0 , $T_0 \approx 273 \text{ K}$



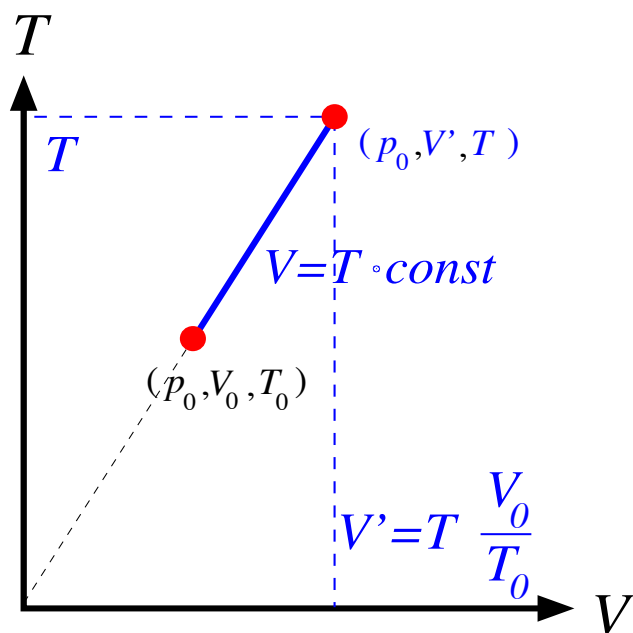
Plinu pridjeljujemo varijablu T o kojoj za sada ne možemo ništa reći osim opisno. Npr., kad balon zimi iznesemo na balkon on će se smanjiti.

Temperatura

Što je temperatura?

Misteriozna varijabla T !

● Početno stanje: $p_0 \approx 10^5 \text{ Pa}$, V_0 , $T_0 \approx 273 \text{ K}$



Gay-Lussac

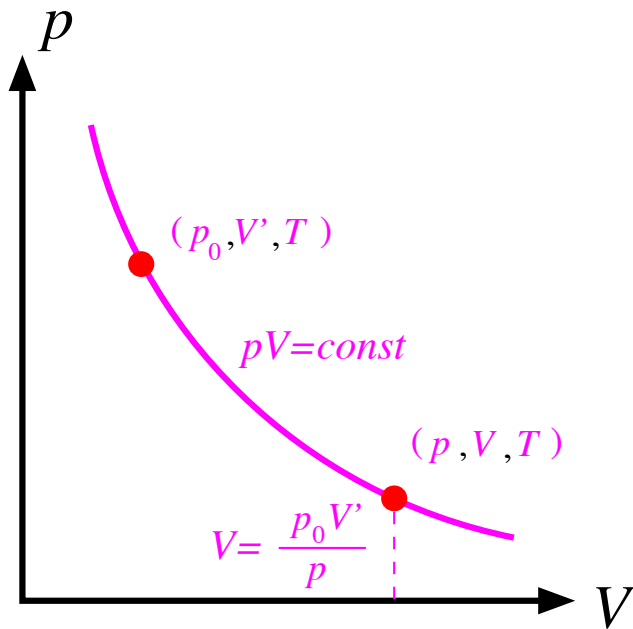
● Izobarni proces (npr., zagrijavanje): $V' = T \frac{V_0}{T_0}$

Temperatura

Što je temperatura?

Misteriozna varijabla T !

● Početno stanje: $p_0 \approx 10^5 \text{ Pa}$, V_0 , $T_0 \approx 273 \text{ K}$



Boyle-Marriott

● Izobarni proces (npr., zagrijavanje): $V' = T \frac{V_0}{T_0}$

● Izotermni proces (npr., ekspanzija): $pV = \frac{p_0 V_0}{T_0} T$

Konačno stanje: p, V, T

Temperatura=rastezanje?

Dakle, temperatura je mjera rastezanja plinova?

Temperatura=rastezanje?

Dakle, temperatura je mjera rastezanja plinova?

Možemo li tu definiciju primijeniti na krute i tekuće materijale?

Temperatura=rastezanje?

Dakle, temperatura je mjera rastezanja plinova?

Možemo li tu definiciju primijeniti na krute i tekuće materijale?

— Možemo! Uzmimo npr. zakon o rastezanju krutih tijela: $V = V_0(1 + \gamma\Delta t)$

Temperatura=rastezanje?

Dakle, temperatura je mjera rastezanja plinova?

Možemo li tu definiciju primijeniti na krute i tekuće materijale?

— Možemo! Uzmimo npr. zakon o rastezanju krutih tijela: $V = V_0(1 + \gamma\Delta t)$

$$\text{Slijedi: } T = \frac{1}{\gamma V_0}[V + V_0(273.15\gamma - 1)]$$

Temperatura=rastezanje?

Dakle, temperatura je mjera rastezanja plinova?

Možemo li tu definiciju primijeniti na krute i tekuće materijale?

— Možemo! Uzmimo npr. zakon o rastezanju krutih tijela: $V = V_0(1 + \gamma\Delta t)$

$$\text{Slijedi: } T = \frac{1}{\gamma V_0}[V + V_0(273.15\gamma - 1)]$$

No, to je problem!

Temperatura=rastezanje?

Dakle, temperatura je mjera rastezanja plinova?

Možemo li tu definiciju primijeniti na krute i tekuće materijale?

— Možemo! Uzmimo npr. zakon o rastezanju krutih tijela: $V = V_0(1 + \gamma\Delta t)$

$$\text{Slijedi: } T = \frac{1}{\gamma V_0}[V + V_0(273.15\gamma - 1)]$$

No, to je problem!

Svako tijelo ima drugi γ , svaki plin drugi V_0 , ali najveći problem je u tome što nismo doznali zašto se zapravo tijela rastežu i stežu.

Temperatura=rastezanje?

Dakle, temperatura je mjera rastezanja plinova?

Možemo li tu definiciju primijeniti na krute i tekuće materijale?

— Možemo! Uzmimo npr. zakon o rastezanju krutih tijela: $V = V_0(1 + \gamma\Delta t)$

$$\text{Slijedi: } T = \frac{1}{\gamma V_0}[V + V_0(273.15\gamma - 1)]$$

No, to je problem!

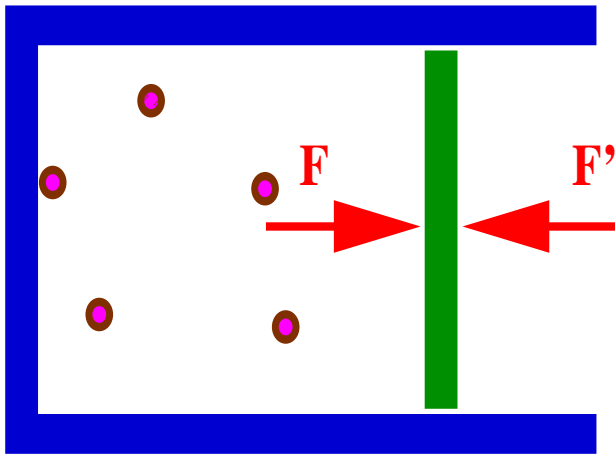
Svako tijelo ima drugi γ , svaki plin drugi V_0 , ali najveći problem je u tome što nismo doznali zašto se zapravo tijela rastežu i stežu.

Rješenje je u molekularnom pristupu!

Temperatura i molekule

Promatrajmo idealni plin uz slijedeće pretpostavke za molekule:

- One su materijalne točke = nemaju volumen

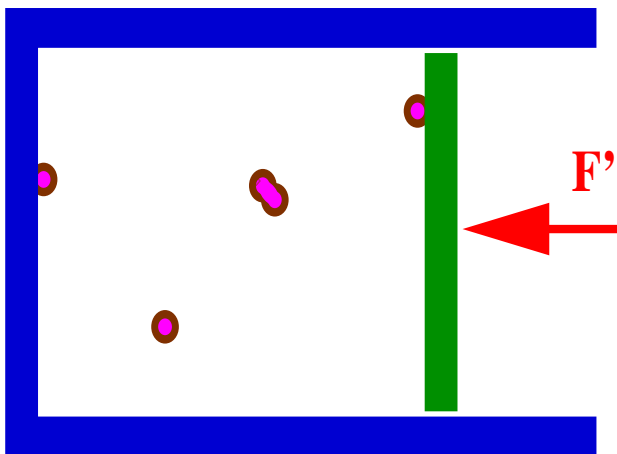


$$F' = -F$$

Temperatura i molekule

Promatrajmo idealni plin uz slijedeće pretpostavke za molekule:

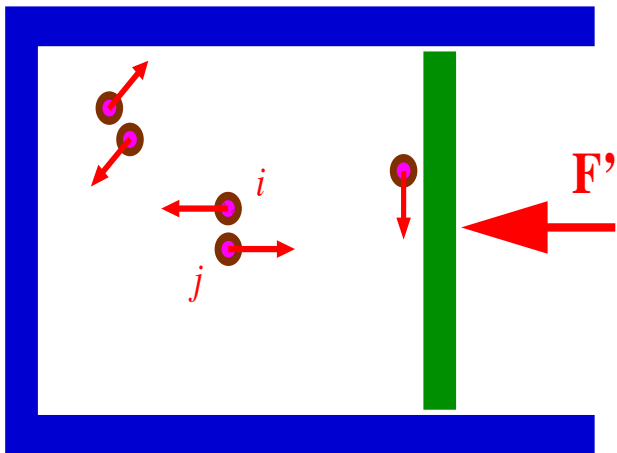
- One su materijalne točke = nemaju volumen
- Sudari su im savršeno elastični = nema gubitaka energije



Temperatura i molekule

Promatrajmo idealni plin uz slijedeće pretpostavke za molekule:

- One su materijalne točke = nemaju volumen
- Sudari su im savršeno elastični = nema gubitaka energije
- Nema sila među njima

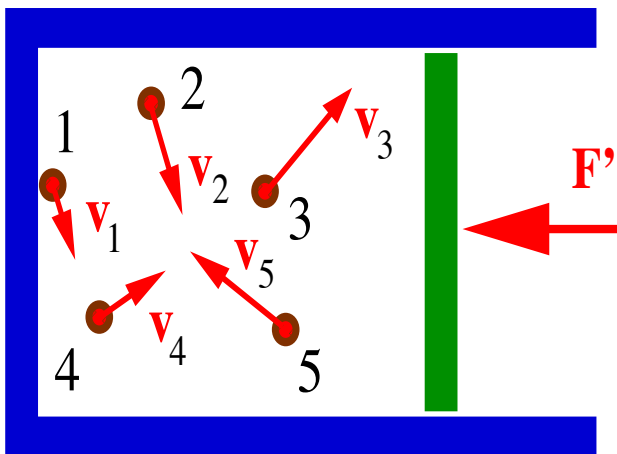


$$F_{ij} = 0$$

Temperatura i molekule

Promatrajmo idealni plin uz slijedeće pretpostavke za molekule:

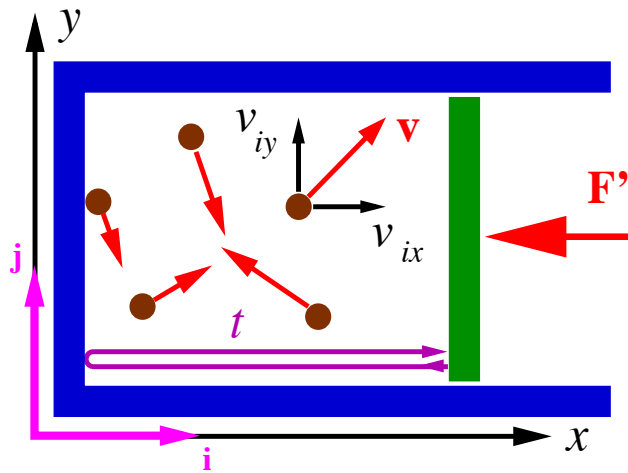
- One su materijalne točke = nemaju volumen
- Sudari su im savršeno elastični = nema gubitaka energije
- Nema sila među njima
- Gibanja su potpuno klasična = kinetička energija je $E_k = \frac{mv^2}{2}$



Temperatura $\leftrightarrow$ Molekule

Brzina i -te čestice: $\mathbf{v}_i = v_{ix}\mathbf{i} + v_{iy}\mathbf{j} + v_{iz}\mathbf{k}$

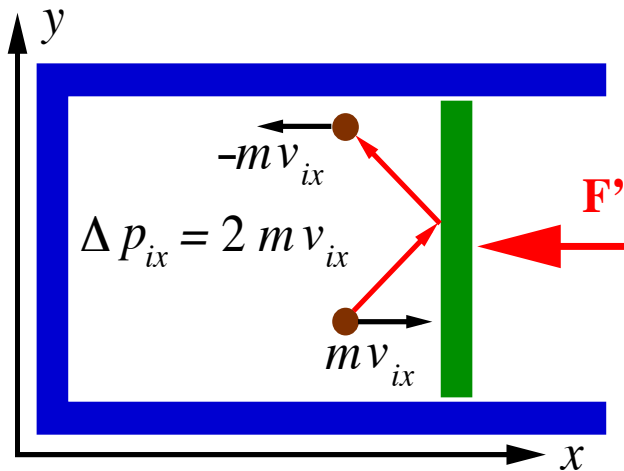
● Promatrajmo prvo samo projekcije na x -os.



Temperatura $\leftrightarrow$ Molekule

Brzina i -te čestice: $\mathbf{v}_i = v_{ix}\mathbf{i} + v_{iy}\mathbf{j} + v_{iz}\mathbf{k}$

- Promatrajmo prvo samo projekcije na x -os.
- Promjena količine gib.

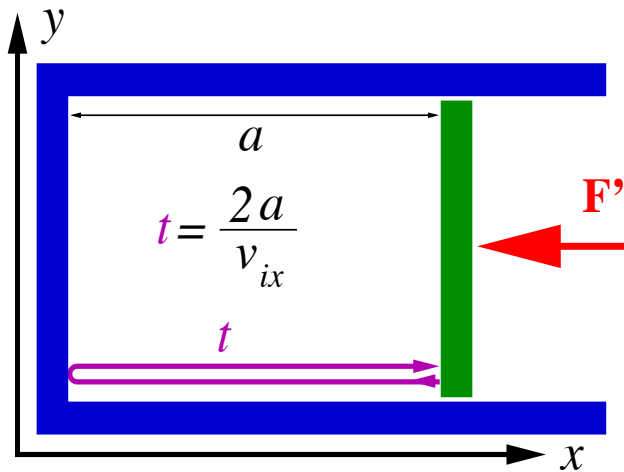


$$\Delta p_{ix} = mv_{ix} - (-mv_{ix})$$

Temperatura $\leftrightarrow$ Molekule

Brzina i -te čestice: $\mathbf{v}_i = v_{ix}\mathbf{i} + v_{iy}\mathbf{j} + v_{iz}\mathbf{k}$

- Promatrajmo prvo samo projekcije na x -os.
- Promjena količine gib.



$$\Delta p_{ix} = mv_{ix} - (-mv_{ix})$$

- Vrijeme t između dva udara molekule
Broj udara u 1s u x smjeru: $n_{ix} = \frac{1}{t} = \frac{v_{ix}}{2a}$

Temperatura $\leftrightarrow$ Molekule

Ukupni impuls prenesen na stijenke u Δt je:

$$n_{ix} \Delta p_{ix} \Delta t = \frac{v_{ix}}{2a} 2m v_{ix} \Delta t = m v_{ix}^2 \frac{\Delta t}{a}$$

Temperatura $\leftrightarrow$ Molekule

Ukupni impuls prenesen na stijenke u Δt je:

$$n_{ix} \Delta p_{ix} \Delta t = \frac{v_{ix}}{2a} 2m v_{ix} \Delta t = m v_{ix}^2 \frac{\Delta t}{a}$$

Srednja sila kojom N molekula djeluje na stijenke:

$$F_x = \frac{\Delta p_x}{\Delta t} = \sum_{i=1}^N \frac{\Delta p_{ix}}{\Delta t} = \frac{m}{a} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2$$

Temperatura $\leftrightarrow$ Molekule

Ukupni impuls prenesen na stijenke u Δt je:

$$n_{ix} \Delta p_{ix} \Delta t = \frac{v_{ix}}{2a} 2m v_{ix} \Delta t = m v_{ix}^2 \frac{\Delta t}{a}$$

Srednja sila kojom N molekula djeluje na stijenke:

$$F_x = \frac{\Delta p_x}{\Delta t} = \sum_{i=1}^N \frac{\Delta p_{ix}}{\Delta t} = \frac{m}{a} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2$$

Tlak molekula na stijenke (V je volumen plina):

$$p = \frac{F_x}{S} = \frac{F_x}{a^2} = \frac{m}{a^3} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2 = \frac{m}{V} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2$$

Temperatura $\leftrightarrow$ Molekule

Srednji kvadrat x -komponente brzine:

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2$$

Temperatura $\leftrightarrow$ Molekule

Srednji kvadrat x -komponente brzine:

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2$$

Sve tri projekcije su ravnopravne:

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3\langle v_x^2 \rangle$$

Temperatura $\leftrightarrow$ Molekule

Srednji kvadrat x -komponente brzine:

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2$$

Sve tri projekcije su ravnopravne:

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3\langle v_x^2 \rangle$$

Makroskopski p i $V \iff$ molekularna energija:

$$pV = \frac{1}{3}Nm\langle v^2 \rangle = \frac{2}{3}N\langle E_k \rangle$$

Temperatura = Brzina Molekula

Sjetimo se sad:

$$pV = \frac{p_0 V_0}{T_0} T = \frac{1}{3} N m \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} N \langle E_k \rangle$$

Temperatura = Brzina Molekula

Sjetimo se sad:

$$pV = \frac{p_0 V_0}{T_0} T = \frac{1}{3} N m \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} N \langle E_k \rangle$$

Dakle, temperatura je mjera prosječne brzine gibanja molekula! To vrijedi za bilo koje agregatno stanje! Npr., u krutim tijelima atomi osciliraju oko položaja ravnoteže u kristalu.

Temperatura = Brzina Molekula

Sjetimo se sad:

$$pV = \frac{p_0 V_0}{T_0} T = \frac{1}{3} N m \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} N \langle E_k \rangle$$

Dakle, temperatura je mjera prosječne brzine gibanja molekula! To vrijedi za bilo koje agregatno stanje! Npr., u krutim tijelima atomi osciliraju oko položaja ravnoteže u kristalu.

Za plinove, Avogadrov zakon (*Jednaki volumeni svih plinova pri jednakoj temperaturi i tlaku imaju jednak broj čestica*) daje: $\frac{p_0 V_0}{T_0} = nR$

Temperatura = Energija

Ako uvedemo Boltzmannovu konstantu $k = 1.38 \cdot 10^{-28} \text{J/K}$ i broj stupnjeva slobode ($i = 3, 5, 6$ za jedno-, dvo- i više-atomne molekule):

$$T = \frac{2}{ik} \langle E_k \rangle = \frac{m_{\text{molekule}}}{ik} \langle v^2 \rangle$$

Temperatura = Energija

Ako uvedemo Boltzmannovu konstantu $k = 1.38 \cdot 10^{-28} \text{J/K}$ i broj stupnjeva slobode ($i = 3, 5, 6$ za jedno-, dvo- i više-atomne molekule):

$$T = \frac{2}{ik} \langle E_k \rangle = \frac{m_{\text{molekule}}}{ik} \langle v^2 \rangle$$

Na jednakim temperaturama svi plinovi imaju jednake prosječne kvadrate brzina i jednake prosječne kinetičke energije.

Temperatura = Energija

Ako uvedemo Boltzmannovu konstantu $k = 1.38 \cdot 10^{-28} \text{J/K}$ i broj stupnjeva slobode ($i = 3, 5, 6$ za jedno-, dvo- i više-atomne molekule):

$$T = \frac{2}{ik} \langle E_k \rangle = \frac{m_{\text{molekule}}}{ik} \langle v^2 \rangle$$

Na jednakim temperaturama svi plinovi imaju jednake prosječne kvadrate brzina i jednake prosječne kinetičke energije.

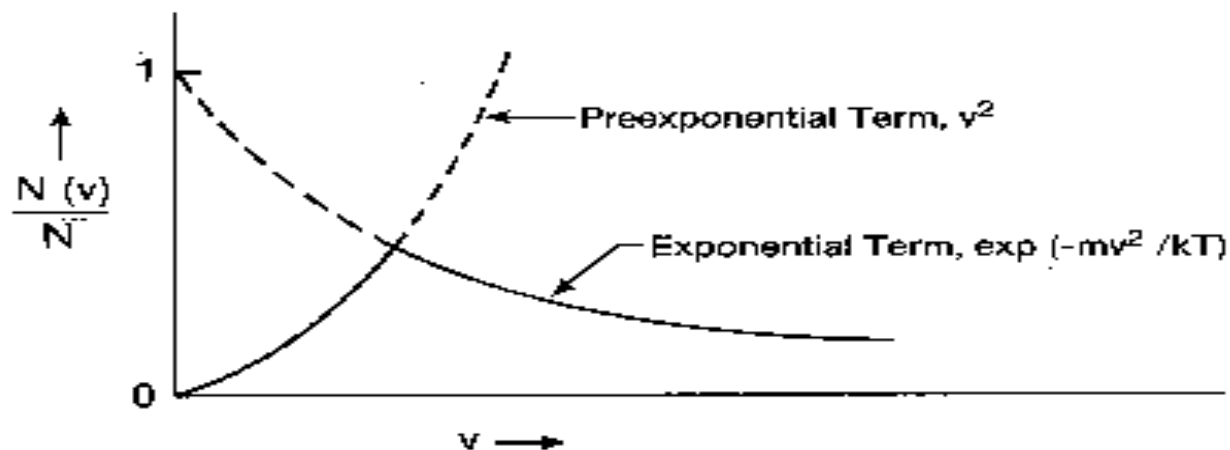
Temperatura tvari je kinetička energija molekula tvari.

Distribucija brzina

Maxwellov zakon distribucije brzina molekula:

$$\frac{N(v)}{N} = \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

($N(v)$ je broj molekula koje se gibaju brzinom v)

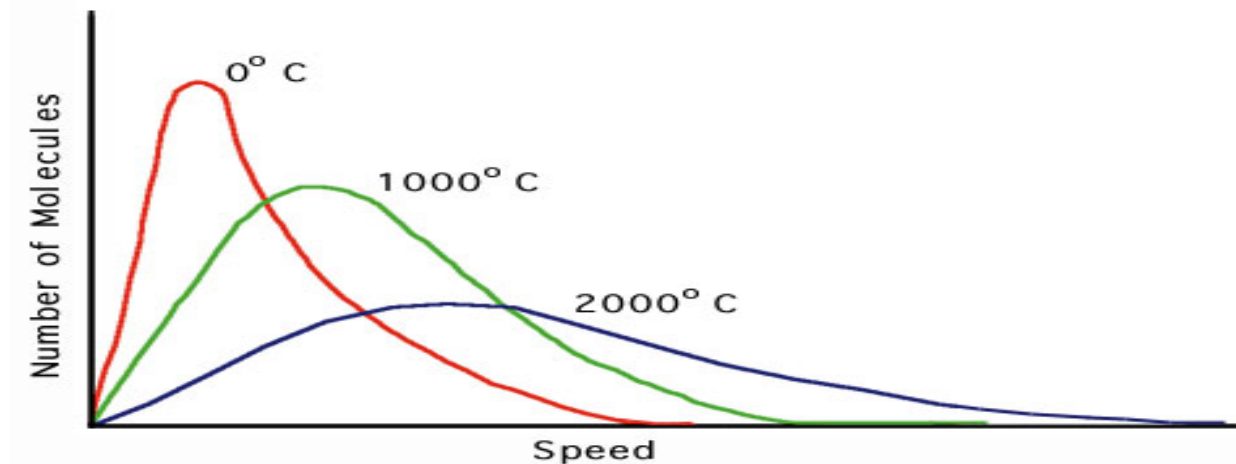


Distribucija brzina

Maxwellov zakon distribucije brzina molekula:

$$\frac{N(v)}{N} = \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

($N(v)$) je broj molekula koje se gibaju brzinom v)



Unutarnja energija

No, plin je u gravitacijskom polju Zemlje, pa svaka molekula ima i potencijalnu energiju: $E_p = mgh$

Unutarnja energija

No, plin je u gravitacijskom polju Zemlje, pa svaka molekula ima i potencijalnu energiju: $E_p = mgh$

U svim tvarima (krutim, tekućim i plinovitim) postoje još i kinetičke i potencijalne energije unutar samih molekula i atoma.

Unutarnja energija

No, plin je u gravitacijskom polju Zemlje, pa svaka molekula ima i potencijalnu energiju: $E_p = mgh$

U svim tvarima (krutim, tekućim i plinovitim) postoje još i kinetičke i potencijalne energije unutar samih molekula i atoma.

Sve te energije zajedno nazivaju se *unutarnjom energijom* U .

Unutarnja energija

No, plin je u gravitacijskom polju Zemlje, pa svaka molekula ima i potencijalnu energiju: $E_p = mgh$

U svim tvarima (krutim, tekućim i plinovitim) postoje još i kinetičke i potencijalne energije unutar samih molekula i atoma.

Sve te energije zajedno nazivaju se *unutarnjom energijom* U .

Apsolutna unutarnja energija se ne može odrediti, ali se može njena promjena. Infinitesimalna promjena unutarnje energije: dU .

Toplina $\neq$ Temperatura

Unutarnja energija u prijelazu s jednog dijela tvari na drugu (s jednog podsistema na drugi) se naziva toplotom. U procesu prijelaza podsistemi mogu vršiti rad.

Toplina $\neq$ Temperatura

Unutarnja energija u prijelazu s jednog dijela tvari na drugu (s jednog podsistema na drugi) se naziva toplotom. U procesu prijelaza podsistemi mogu vršiti rad.

Termodinamički opis ovog procesa je dan *prvim zakonom termodinamike*:

$$dU = \delta Q - \delta W$$

(1)

Toplina $\neq$ Temperatura

Unutarnja energija u prijelazu s jednog dijela tvari na drugu (s jednog podsistema na drugi) se naziva toplotom. U procesu prijelaza podsistemi mogu vršiti rad.

Termodinamički opis ovog procesa je dan *prvim zakonom termodinamike*:

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1)$$

dU je totalni diferencijal, a δQ i δW nisu!

$\Longleftrightarrow$ promjena unutarnje energije za dva stanja je uvijek ista, a prenesena toplota i izvršeni rad može ovisiti o načinu prijenosa i putu.

Energije

Kad integriramo jednadžbu (1) dobivamo:

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \Delta U = \int_1^2 \delta Q - \int_1^2 \delta W$$

Energije

Kad integriramo jednadžbu (1) dobivamo:

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \Delta U = \int_1^2 \delta Q - \int_1^2 \delta W$$

Integrale na desnoj strani **ne možemo** izračunati u obliku $Q_2 - Q_1 - (W_2 - W_1)$ nego jednostavno pišemo (nazivamo) $\int_1^2 \delta Q = Q$ i $\int_1^2 \delta W = W$. Dakle:

$$\Delta U = Q - W$$

Energije

Kad integriramo jednadžbu (1) dobivamo:

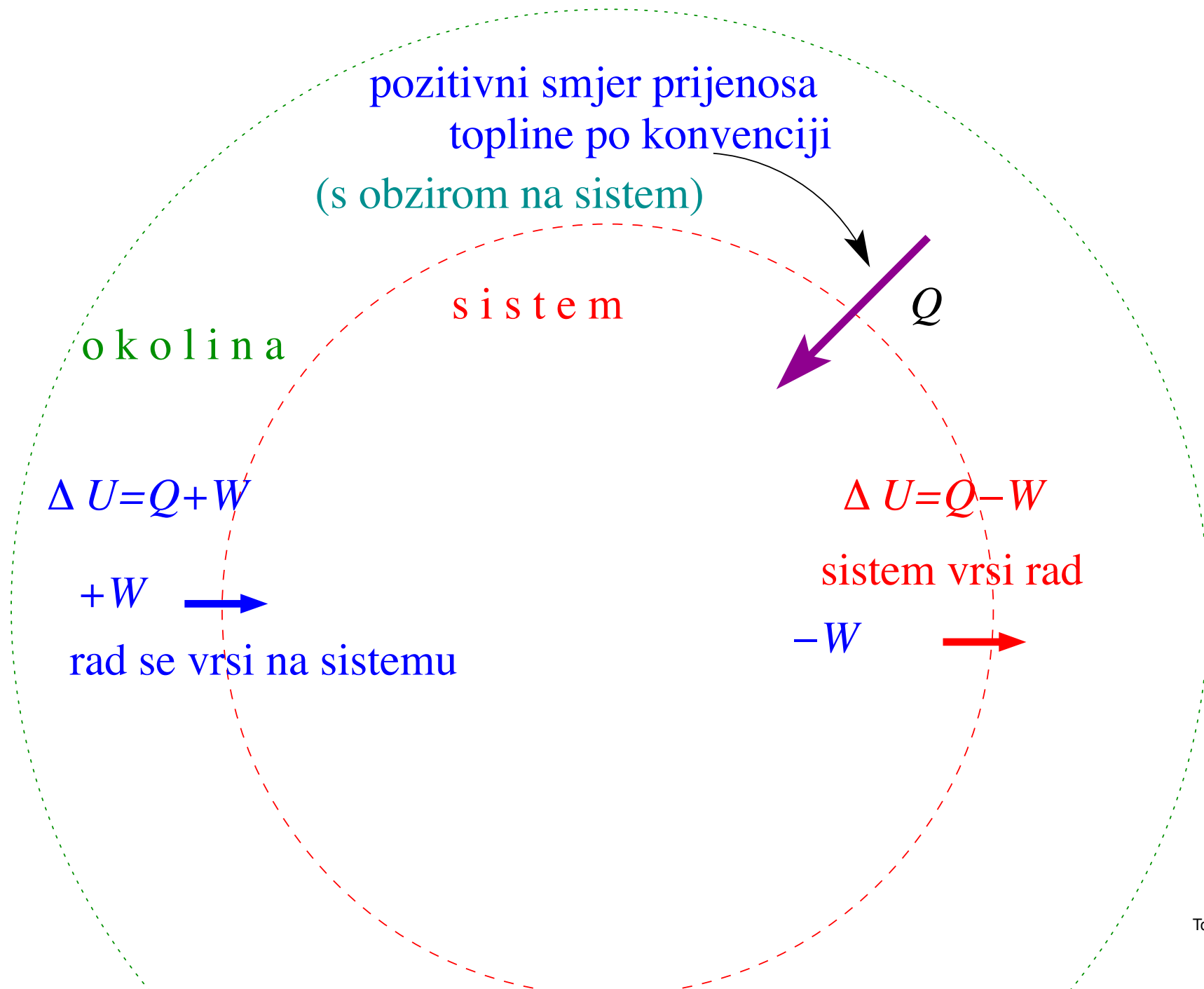
$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \Delta U = \int_1^2 \delta Q - \int_1^2 \delta W$$

Integrale na desnoj strani **ne možemo** izračunati u obliku $Q_2 - Q_1 - (W_2 - W_1)$ nego jednostavno pišemo (nazivamo) $\int_1^2 \delta Q = Q$ i $\int_1^2 \delta W = W$. Dakle:

$$\Delta U = Q - W$$

Ovo je drugi oblik 1. zakona termodinamike.

Konvencija



Entalpija

Entalpija, H, je centralni termodinamički pojam:

$$H = U + pV$$

(2)

Entalpija

Entalpija, H, je centralni termodinamički pojam:

$$H = U + pV \quad (2)$$

Zašto? Zato jer je većina procesa u prirodi i industriji izobarna ($p = \text{const}$). Izuzetak su, npr., eksplozije, motori, vulkanske erupcije.

$$dH = dU + pdV = \delta Q - \delta W + pdV \quad (3)$$

Entalpija

Entalpija, H, je centralni termodinamički pojam:

$$H = U + pV \quad (2)$$

Zašto? Zato jer je većina procesa u prirodi i industriji izobarna ($p = \text{const}$). Izuzetak su, npr., eksplozije, motori, vulkanske erupcije.

$$dH = dU + pdV = \delta Q - \delta W + pdV \quad (3)$$

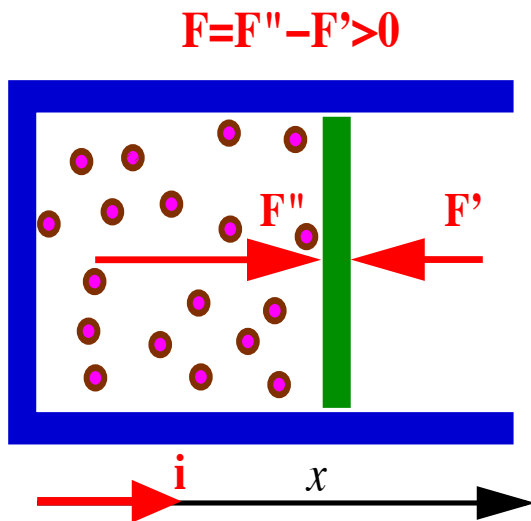
Koliki je rad za izobarne procese?

Rad plina

- Rad plina u izobarnom procesu je:

$$\int_1^2 \delta W = \int_1^2 \mathbf{F} \cdot \mathbf{i} dx \quad (4)$$

gdje je $F = pS$, a $dV = Sdx$



Rad plina

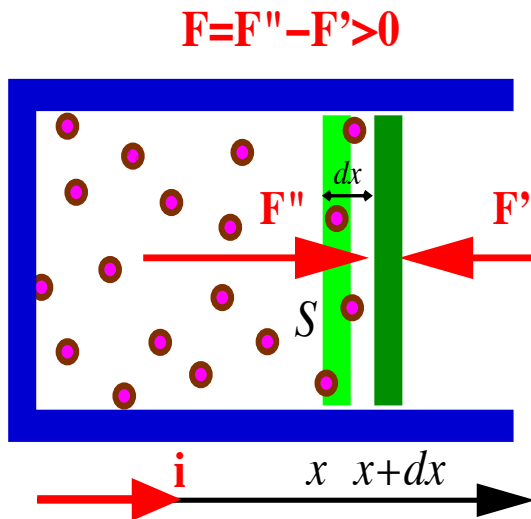
- Rad plina u izobarnom procesu je:

$$\int_1^2 \delta W = \int_1^2 \mathbf{F} \cdot \mathbf{i} dx \quad (4)$$

gdje je $F = pS$, a $dV = Sdx$

- Dakle:

$$W = p \int_1^2 dV = p(V_2 - V_1) = p\Delta V$$



Rad plina

- Rad plina u izobarnom procesu je:

$$\int_1^2 \delta W = \int_1^2 \mathbf{F} \cdot \mathbf{i} dx \quad (4)$$

gdje je $F = pS$, a $dV = Sdx$

- Dakle:

$$W = p \int_1^2 dV = p(V_2 - V_1) = p\Delta V$$

- To znači da je također

$$\delta W = dW = p dV \quad (5)$$

Da bi vrijedilo (4) rad ne mora biti izobaran. Kad god (4) vrijedi kažemo da je rad *mehanički reverzibilan* jer je tada

$$W = W_2 - W_1$$

Entalpija

Dakle jednađbe (3) i (5) daju:

$$dH = \delta Q$$

Entalpija

Dakle jednađbe (3) i (5) daju:

$$dH = \delta Q$$

Za konačne procese to je:

$$\Delta H = \Delta Q \quad (6)$$

Entalpija

Dakle jednađbe (3) i (5) daju:

$$dH = \delta Q$$

Za konačne procese to je:

$$\Delta H = \Delta Q \quad (6)$$

ΔH je glavni parametar koji treba znati kod procjene topline izgaranja pojedinih tvari. On je negativan za egzotermne procese (koji odaju toplinu), a pozitivan za endotermne (koji upijaju toplinu).

Izvođenje svojstava

Praktički sva svojstva tvari i materijala koja nam trebaju u praksi mogu se kvalitativno izvesti iz dva osnovna zakona termodinamike

Za to će nam trebati jednostavniji modeli i principi, pa ćemo često koristiti idealne plinove umjesto realnih i reverzibilne procese umjesto ireverzibilnih, iako u realnosti idealni plinovi i strogo reverzibilni procesi ne postoje.

Reverzibilnost i entropija

Proces je *mehanički reverzibilan* kad se izvršeni rad može prikazati kao $\delta W = p dV$. (v. str. 17)

Reverzibilnost i entropija

Proces je *mehanički reverzibilan* kad se izvršeni rad može prikazati kao $\delta W = p dV$. (v. str. 17)

Za *potpuno reverzibilne* procese možemo definirati *entropiju*:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \qquad S = S_0 + \int \frac{\delta Q}{T} \qquad (7)$$

Reverzibilnost i entropija

Proces je *mehanički reverzibilan* kad se izvršeni rad može prikazati kao $\delta W = p dV$. (v. str. 17)

Za *potpuno reverzibilne* procese možemo definirati *entropiju*:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \qquad S = S_0 + \int \frac{\delta Q}{T} \qquad (7)$$

Drugi zakon termodinamike je:

$$\boxed{\Delta S_{\text{ukupna}} \geq 0} \qquad (8)$$

Jednadžbe svojstava

Ako, koristeći neki odabrani specijalni proces, dobijemo diferencijalnu jednadžbu koja sadrži samo svojstva stanja (**samo d , ne δ**) onda to svojstvo mora biti neovisno o procesu i vrijediti općenito.

Jednadžbe svojstava

Ako, koristeći neki odabrani specijalni proces, dobijemo diferencijalnu jednadžbu koja sadrži samo svojstva stanja (**samo d , ne δ**) onda to svojstvo mora biti neovisno o procesu i vrijediti općenito. **Primjer:**

Za reverzibilne procese iz 2. zakona termodinamike (6,7) i vrijednosti za rad ($\delta W = pdV$) (v. str. 17 i str. 20) dobivamo

$$dU = TdS - pdV$$

Jednadžbe svojstava

Ako, koristeći neki odabrani specijalni proces, dobijemo diferencijalnu jednadžbu koja sadrži samo svojstva stanja (**samo d , ne δ**) onda to svojstvo mora biti neovisno o procesu i vrijediti općenito. **Primjer:**

Za reverzibilne procese iz 2. zakona termodinamike (6,7) i vrijednosti za rad ($\delta W = pdV$) (v. str. 17 i str. 20) dobivamo

$$dU = TdS - pdV$$

Ovo je fundamentalno svojstvo svih pVT sistema

Totalni diferencijali U, S, H, a

Unutarnja energija, entropija, entalpija i Helmholtzova funkcija (str. 23) zatvorenog pVT sistema su funkcije od T i V (jer je $p = p(T, V)$). Dakle, za $Z = Z(x, y)$, $Z = U, S, H, a$ je:

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial V} \right)_T dV \quad (9)$$

Totalni diferencijali U, S, H, a

Unutarnja energija, entropija, entalpija i Helmholtzova funkcija (str. 23) zatvorenog pVT sistema su funkcije od T i V (jer je $p = p(T, V)$). Dakle, za $Z = Z(x, y)$, $Z = U, S, H, a$ je:

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial V} \right)_T dV \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_V \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial Z}{\partial V} \right)_T \right)_V \quad (10)$$

jer su U, S, H, a i njihove derivacije neprekidne.

Helmholtzova funkcija

Helmholtzova funkcija se definira kao: $a = U - TS$. Za reverzibelne procese, prema 1. zakonu termodinamike (1) i $\delta W = pdV$ [(5), str. 17] je:

$$da = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV$$

Helmholtzova funkcija

Helmholtzova funkcija se definira kao: $a = U - TS$. Za reverzibilne procese, prema 1. zakonu termodinamike (1) i $\delta W = pdV$ [(5), str. 17] je:

$$da = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV$$

Prema jednadžbi (9) je $\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_V = -S$ i $\left(\frac{\partial a}{\partial V}\right)_T = -p$

Helmholtzova funkcija

Helmholtzova funkcija se definira kao: $a = U - TS$. Za reverzibilne procese, prema 1. zakonu termodinamike (1) i $\delta W = pdV$ [(5), str. 17] je:

$$da = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV$$

Prema jednadžbi (9) je $\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_V = -S$ i $\left(\frac{\partial a}{\partial V}\right)_T = -p$

Iz jednadžbe (10) slijedi: $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ (11)

Helmholtzova funkcija

Helmholtzova funkcija se definira kao: $a = U - TS$. Za reverzibelne procese, prema 1. zakonu termodinamike (1) i $\delta W = pdV$ [(5), str. 17] je:

$$da = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV$$

Prema jednadžbi (9) je $\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_V = -S$ i $\left(\frac{\partial a}{\partial V}\right)_T = -p$

Iz jednadžbe (10) slijedi: $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ (11)

(To je jedna od četiri Maxwellove termodinamičke jednadžbe.)

U i C_V

Prema 1. zakonu termodinamike (1):

$$dU = TdS - pdV = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \right] dV \quad (12)$$

U i C_V

Prema 1. zakonu termodinamike (1):

$$dU = TdS - pdV = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \right] dV \quad (12)$$

Za izohorni proces (konstantan volumen), koji je još i reverzibilan, je prema (1): $dU = \delta Q = TdS$. Dakle, član uz dT u (12) je toplinski kapacitet (za $n = 1$ molova) uz konstantan volumen

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

Adijabatski procesi

Za idealni plin, član uz dV u (12) je prema (11) jednak

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = T \frac{R}{V} - p = p - p = 0$$

Adijabatski procesi

Za idealni plin, član uz dV u (12) je prema (11) jednak

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = T \frac{R}{V} - p = p - p = 0$$

Dakle, za idealni plin, (12) daje:

$$dU = C_V dT \quad (13)$$

pa iz (1) i (7) za reverzibilne procese dobivamo:

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

Adijabatski procesi

Za idealni plin, član uz dV u (12) je prema (11) jednak

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = T \frac{R}{V} - p = p - p = 0$$

Dakle, za idealni plin, (12) daje:

$$dU = C_V dT \quad (13)$$

pa iz (1) i (7) za reverzibilne procese dobivamo:

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

Za adijabatske procese ($\delta Q = dS = 0$):

$$\frac{dT}{T} = - \frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} \quad (14)$$

Mayerova relacija

Definicija toplinskog kapaciteta uz konstantan tlak (izobarni proces) je $C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p$. Iz (1) i (13):

$$\delta Q = C_p dT = dU + \delta W = C_V dT + p dV \quad (15)$$

Mayerova relacija

Definicija toplinskog kapaciteta uz konstantan tlak (izobarni proces) je $C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p$. Iz (1) i (13):

$$\delta Q = C_p dT = dU + \delta W = C_V dT + p dV \quad (15)$$

Za izobarne procese, iz plinske jednačbe $pV = RT$ slijedi $p dV = R dT$, pa (15) daje Mayerovu relaciju za idealni plin:

$$C_p = C_V + R \quad (16)$$

Reverzib. adijab. kompresija i ekspanzija

Iz (14) i (16) dobivamo

$$\frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V}, \quad \text{where} \quad \gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

Reverzib. adijab. kompresija i ekspanzija

Iz (14) i (16) dobivamo

$$\frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V}, \quad \text{where} \quad \gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

Integracijom dobivamo:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \quad \text{tj.} \quad TV^{\gamma-1} = \text{const}$$

Reverzib. adijab. kompresija i ekspanzija

Iz (14) i (16) dobivamo

$$\frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V}, \quad \text{where} \quad \gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

Integracijom dobivamo:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \quad \text{tj.} \quad TV^{\gamma-1} = \text{const}$$

Na analogan način dobivamo:

$$Tp^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{const} \quad \text{i} \quad pV^\gamma = \text{const} \quad (17)$$

Adijabate i izoterme

Derivacija jednadžbe (17) daje negativni nagib adijabate:

$$\frac{dP}{dV} = -const\gamma V^{-\gamma-1} = -\gamma(constV^{-\gamma})(V^{-1}) = -\gamma\frac{p}{V} \quad (18)$$

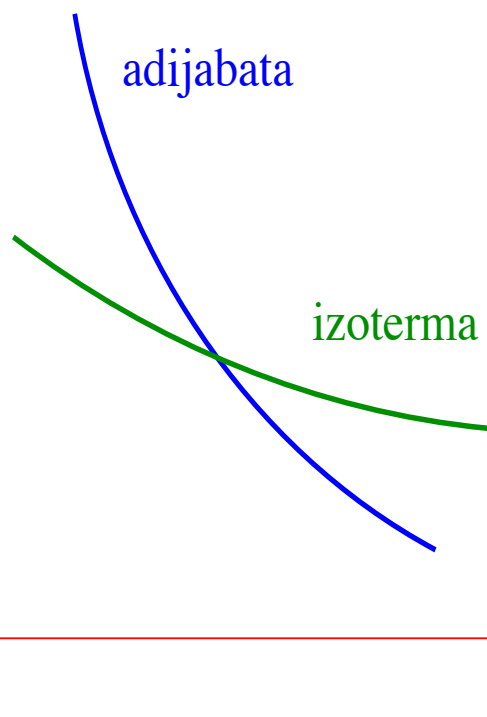
Adijabate i izoterme

Derivacija jednadžbe (17) daje negativni nagib adijabate:

$$\frac{dP}{dV} = -\text{const}\gamma V^{-\gamma-1} = -\gamma(\text{const}V^{-\gamma})(V^{-1}) = -\gamma\frac{p}{V} \quad (18)$$

Za izotermu, iz $p = RTV^{-1}$,
također dobivamo negativni
nagib: $\frac{dp}{dV} = -\frac{p}{V}$, ali je on,
zbog $\gamma > 1$, blaži.

Kod simulacija motora s unutarnjim
sagorijevanjem i drugih adijabatskih
procesa, to treba uzeti u obzir.



Svojstva tvori

Materijali i tvori se sastoje od molekula, no, većina njihovih toplinskih svojstava se mogu izvesti iz dva zakona termodinamike (1) i (8).

Svojstva tvari

Materijali i tvari se sastoje od molekula, no, većina njihovih toplinskih svojstava se mogu izvesti iz dva zakona termodinamike (1) i (8).

Kvantna mehanika ili atomistika se za dobivanje većine svojstava materijala ne koristi jer su odgovarajući kvatni algoritmi prezahtjevni čak i za najveće kompjuterske grozdove (GRID).

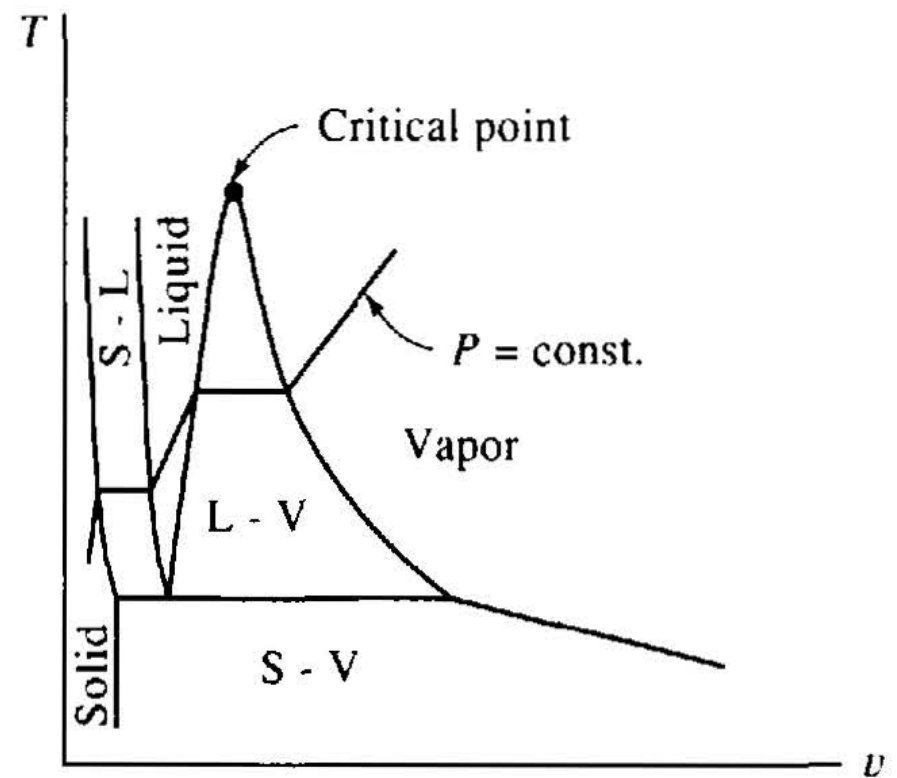
Svojstva tvari

Materijali i tvari se sastoje od molekula, no, većina njihovih toplinskih svojstava se mogu izvesti iz dva zakona termodinamike (1) i (8).

Kvantna mehanika ili atomistika se za dobivanje većine svojstava materijala ne koristi jer su odgovarajući kvatni algoritmi prezahtjevni čak i za najveće kompjuterske grozdove (GRID).

Zbog toga ćemo sva svojstva izvesti iz naša dva osnovna zakona termodinamike da bismo mogli bolje razumijeti i uspješnije koristiti empirijske formule i kompjuterske simulacije.

The diagram illustrates the process of boiling in four stages. In the first stage, a thin layer of solid is at the bottom. In the second stage, a layer of liquid has formed above the solid. In the third stage, the liquid layer has thickened. In the fourth stage, the container is filled with vapor, and the solid and liquid layers have disappeared.



Terminologija

Intenzivno svojstvo je ono koje ne ovisi o masi sistema; npr. temperatura, tlak, gustoća, brzina. Kad kombiniramo dva sistema, intenzivna svojstva se ne sumiraju.

Terminologija

Intenzivno svojstvo je ono koje ne ovisi o masi sistema; npr. temperatura, tlak, gustoća, brzina. Kad kombiniramo dva sistema, intenzivna svojstva se ne sumiraju.

Ekstenzivno svojstvo je ono koje ovisi o masi sistema; npr. volumen, količina gibanja, kinetička energija. Kad kombiniramo dva sistema, extenzivna svojstva se sumiraju.

Terminologija

Intenzivno svojstvo je ono koje ne ovisi o masi sistema; npr. temperatura, tlak, gustoća, brzina. Kad kombiniramo dva sistema, intenzivna svojstva se ne sumiraju.

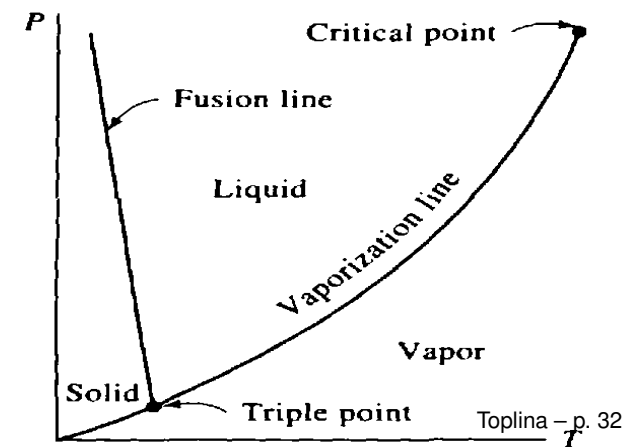
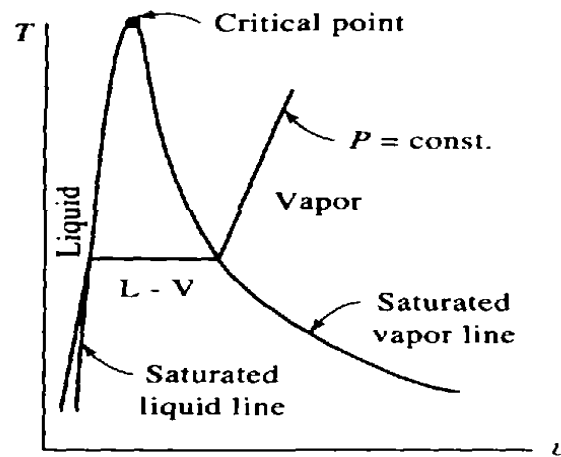
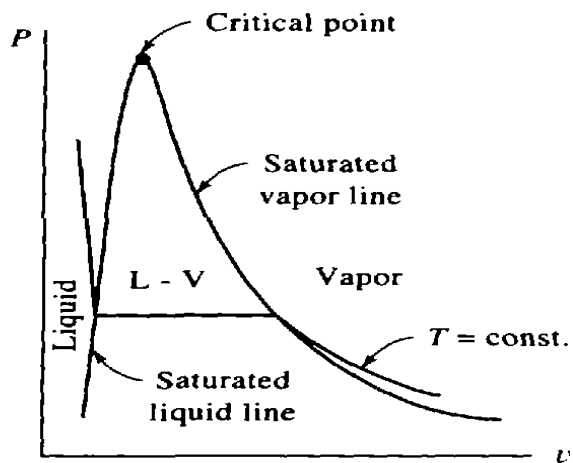
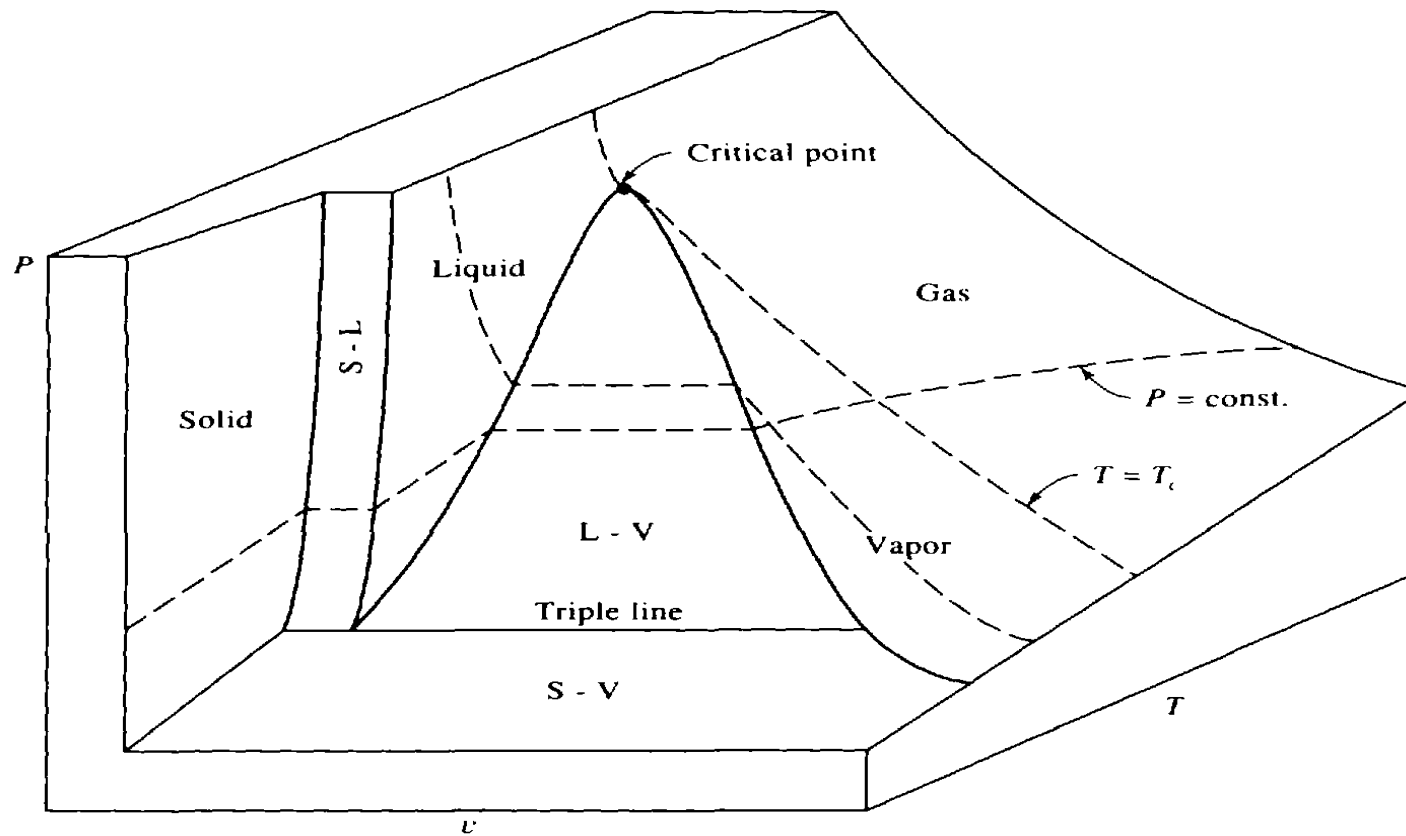
Ekstenzivno svojstvo je ono koje ovisi o masi sistema; npr. volumen, količina gibanja, kinetička energija. Kad kombiniramo dva sistema, extenzivna svojstva se sumiraju.

Specifična svojstvo dobivamo kad ekstenzivna svojstvo podijelimo s masom. Npr. specifični volumen je

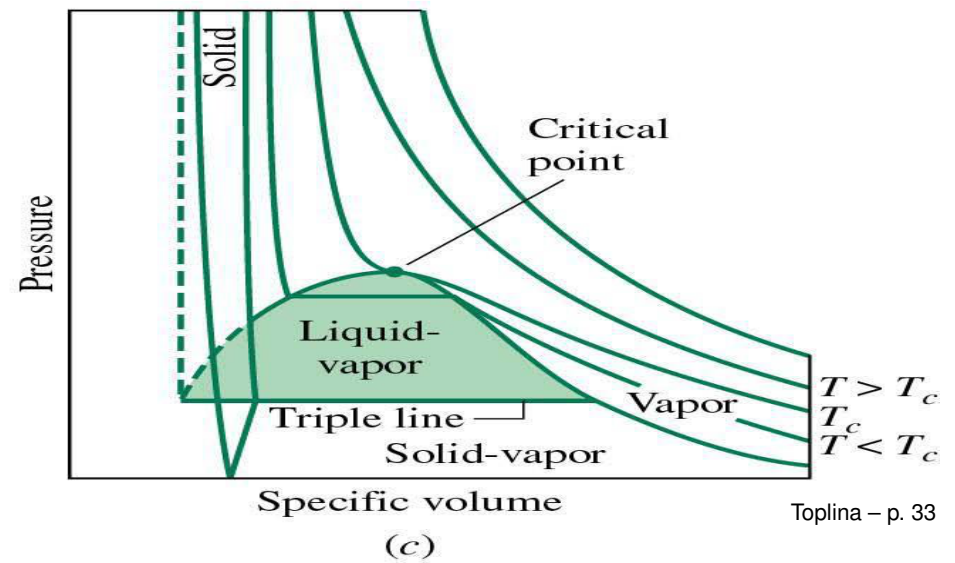
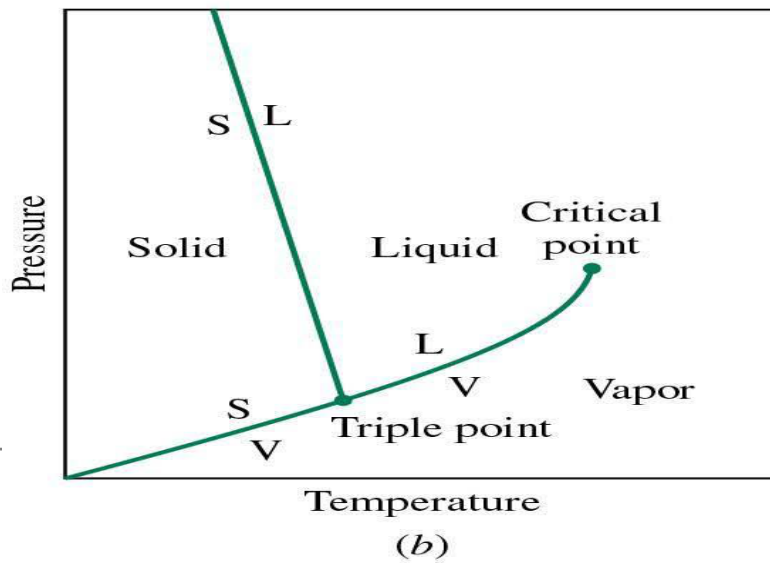
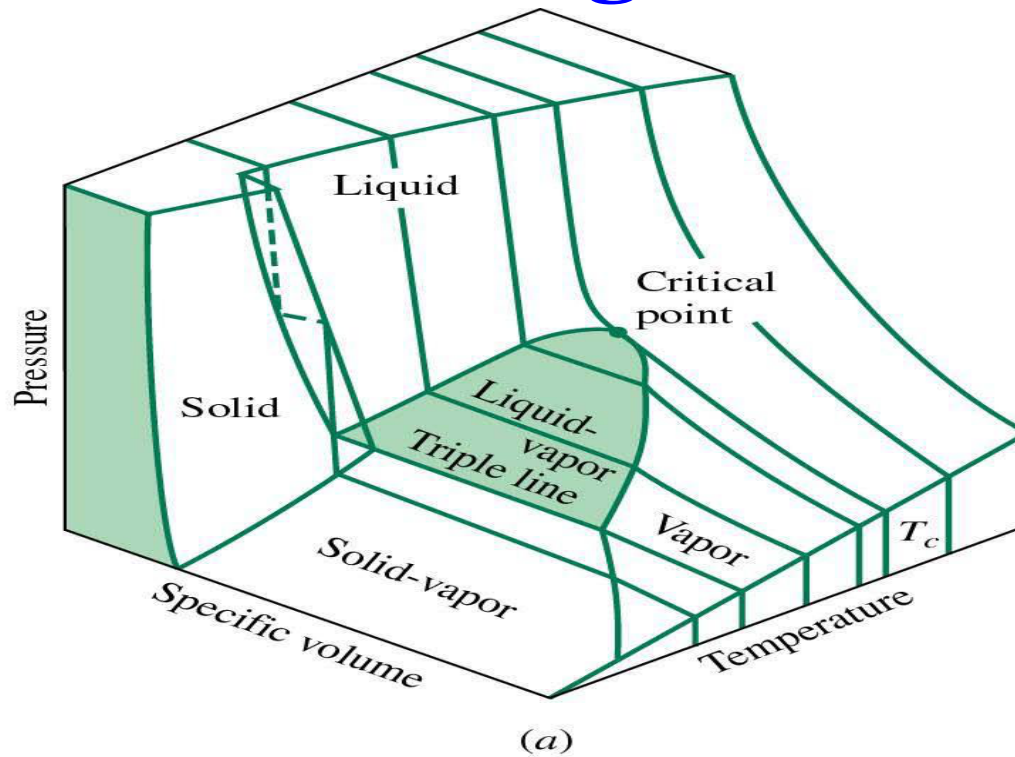
$$v = \frac{V}{m}.$$

Često se označavaju malim slovima.

PvT-diagram



PvT-diagram



Smjese plinova

U smjesi od N čistih komponenti ukupna masa i broj molova je:

$$m = m_1 + m_2 + \cdots + m_N = \sum_{i=1}^N m_i,$$

$$n = n_1 + n_2 + \cdots + n_N = \sum_{i=1}^N n_i$$

Smjese plinova

U smjesi od N čistih komponenti ukupna masa i broj molova je:

$$m = m_1 + m_2 + \cdots + m_N = \sum_{i=1}^N m_i,$$

$$n = n_1 + n_2 + \cdots + n_N = \sum_{i=1}^N n_i$$

Podsjetimo se: $1 \text{ mol} = 6.02214179 \times 10^{23} \text{ molekula}$.

Smjese plinova

U smjesi od N čistih komponenti ukupna masa i broj molova je:

$$m = m_1 + m_2 + \cdots + m_N = \sum_{i=1}^N m_i,$$

$$n = n_1 + n_2 + \cdots + n_N = \sum_{i=1}^N n_i$$

Podsjetimo se: $1 \text{ mol} = 6.02214179 \times 10^{23}$ molekula.

Maseni i molarni udjeli komponente i su:

$$c_i \equiv \frac{m_i}{m} \quad y_i \equiv \frac{n_i}{n}$$

Maseni i molarni udjeli

U smjesi od N čistih komponenti ukupna masa i broj molova je:

$$m = m_1 + m_2 + \cdots + m_N = \sum_{i=1}^N m_i,$$

$$n = n_1 + n_2 + \cdots + n_N = \sum_{i=1}^N n_i$$

Maseni i molarni udjeli

U smjesi od N čistih komponenti ukupna masa i broj molova je:

$$m = m_1 + m_2 + \cdots + m_N = \sum_{i=1}^N m_i,$$

$$n = n_1 + n_2 + \cdots + n_N = \sum_{i=1}^N n_i$$

Podsjetimo se: $1 \text{ mol} = 6.02214179 \times 10^{23} \text{ molekula}$.

Maseni i molarni udjeli

U smjesi od N čistih komponenti ukupna masa i broj molova je:

$$m = m_1 + m_2 + \cdots + m_N = \sum_{i=1}^N m_i,$$

$$n = n_1 + n_2 + \cdots + n_N = \sum_{i=1}^N n_i$$

Podsjetimo se: $1 \text{ mol} = 6.02214179 \times 10^{23}$ molekula.

Maseni i molarni udjeli komponente i su:

$$c_i \equiv \frac{m_i}{m} \quad y_i \equiv \frac{n_i}{n}$$

Molekularna masa

Molekularna masa i -te komponente je

$$M_i \equiv \frac{m_i}{n_i}$$

Molekularna masa

Molekularna masa i -te komponente je

$$M_i \equiv \frac{m_i}{n_i}$$

Masene i molarne udjele povezujemo pomoću nje:

$$c_i = \frac{n_i M_i}{m} = \frac{y_i M_i}{\sum_{j=1}^N y_j M_j}$$

Molekularna masa

Molekularna masa i -te komponente je

$$M_i \equiv \frac{m_i}{n_i}$$

Masene i molarne udjele povezujemo pomoću nje:

$$c_i = \frac{n_i M_i}{m} = \frac{y_i M_i}{\sum_{j=1}^N y_j M_j}$$

$$y_i = \frac{\frac{m_i}{M_i}}{\sum_{j=1}^N \frac{m_j}{M_j}} = \frac{\frac{c_i}{M_i}}{\sum_{j=1}^N \frac{c_j}{M_j}}$$

Molekularna masa

Molekularna masa i -te komponente je

$$M_i \equiv \frac{m_i}{n_i}$$

Masene i molarne udjele povezujemo pomoću nje:

$$c_i = \frac{n_i M_i}{m} = \frac{y_i M_i}{\sum_{j=1}^N y_j M_j}$$

$$y_i = \frac{\frac{m_i}{M_i}}{\sum_{j=1}^N \frac{m_j}{M_j}} = \frac{\frac{c_i}{M_i}}{\sum_{j=1}^N \frac{c_j}{M_j}}$$

Srednja molekularna masa je

$$M \equiv \frac{m}{n} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i}{n} = \sum_{i=1}^N \frac{n_i M_i}{n} = \sum_{i=1}^N y_i M_i$$

Idealne i ne-idealne smjese

Ekstenzivna svojstva smjese N komponenata ovise o intenzivnim svojstvima, npr. T i P i o broju molova komponenti. Npr., $U = U(T, P, n_1, \dots, n_N)$

Idealne i ne-idealne smjese

Ekstenzivna svojstva smjese N komponenata ovise o intenzivnim svojstvima, npr. T i P i o broju molova komponenti. Npr., $U = U(T, P, n_1, \dots, n_N)$

Parcijalna molarna svojstva su npr.:

$$\bar{u}_i \equiv \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_j, i \neq j}, \quad \bar{v}_i \equiv \left. \frac{\partial V}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_j, i \neq j}$$

Idealne i ne-idealne smjese

Ekstenzivna svojstva smjese N komponenata ovise o intenzivnim svojstvima, npr. T i P i o broju molova komponenti. Npr., $U = U(T, P, n_1, \dots, n_N)$

Parcijalna molarna svojstva su npr.:

$$\bar{u}_i \equiv \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_j, i \neq j}, \quad \bar{v}_i \equiv \left. \frac{\partial V}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_j, i \neq j}$$

Za ne-idealne smjese vrijedi:

$$\bar{u}_i = \bar{u}_i(T, P, n_1, \dots, n_N), \quad \bar{v}_i = \bar{v}_i(T, P, n_1, \dots, n_N)$$

Idealne i ne-idealne smjese

Ekstenzivna svojstva smjese N komponenata ovise o intenzivnim svojstvima, npr. T i P i o broju molova komponenti. Npr., $U = U(T, P, n_1, \dots, n_N)$

Parcijalna molarna svojstva su npr.:

$$\bar{u}_i \equiv \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_j, i \neq j}, \quad \bar{v}_i \equiv \left. \frac{\partial V}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_j, i \neq j}$$

Za ne-idealne smjese vrijedi:

$$\bar{u}_i = \bar{u}_i(T, P, n_1, \dots, n_N), \quad \bar{v}_i = \bar{v}_i(T, P, n_1, \dots, n_N)$$

dok za idealne smjese idealnih plinova dobivamo:

$$\bar{u}_i = \bar{u}_i(T, P), \quad \bar{v}_i = \bar{v}_i(T, P)$$

Idealne i ne-idealne smjese

Ekstenzivna svojstva smjese N komponenata ovise o intenzivnim svojstvima, npr. T i P i o broju molova komponenti. Npr., $U = U(T, P, n_1, \dots, n_N)$

Parcijalna molarna svojstva su npr.:

$$\bar{u}_i \equiv \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_j, i \neq j}, \quad \bar{v}_i \equiv \left. \frac{\partial V}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_j, i \neq j}$$

Za ne-idealne smjese vrijedi:

$$\bar{u}_i = \bar{u}_i(T, P, n_1, \dots, n_N), \quad \bar{v}_i = \bar{v}_i(T, P, n_1, \dots, n_N)$$

dok za idealne smjese idealnih plinova dobivamo:

$$\bar{u}_i = \bar{u}_i(T, P), \quad \bar{v}_i = \bar{v}_i(T, P)$$

Mađutim za entropiju i u idealnoj smjesi plinova imamo:

$$\bar{s}_i = \bar{s}_i(T, P, n_1, \dots, n_N).$$

Rad i toplina

Rad također nije funkcija stanja; $w \neq w(P, v)$

Rad i toplina

Rad također nije funkcija stanja; $w \neq w(P, v)$

Pretpostavimo suprotno:

$$\delta w = \left. \frac{\partial w}{\partial v} \right|_P + \left. \frac{\partial w}{\partial P} \right|_v$$

Rad i toplina

Rad također nije funkcija stanja; $w \neq w(P, v)$

Pretpostavimo suprotno:

$$\delta w = \left. \frac{\partial w}{\partial v} \right|_P + \left. \frac{\partial w}{\partial P} \right|_v$$

Iz $\delta w = Pdv$ slijedi

$$\left. \frac{\partial w}{\partial v} \right|_P = P, \quad \left. \frac{\partial w}{\partial P} \right|_v = 0$$

Rad i toplina

Rad također nije funkcija stanja; $w \neq w(P, v)$

Pretpostavimo suprotno:

$$\delta w = \left. \frac{\partial w}{\partial v} \right|_P + \left. \frac{\partial w}{\partial P} \right|_v$$

Iz $\delta w = Pdv$ slijedi

$$\left. \frac{\partial w}{\partial v} \right|_P = P, \quad \left. \frac{\partial w}{\partial P} \right|_v = 0$$

Prva jednažba daje $w = Pv + f(P)$. Derivacija ove i druga jednažba daju

$$\frac{df(P)}{dP} = -v.$$

Rad i toplina

Rad također nije funkcija stanja; $w \neq w(P, v)$

Pretpostavimo suprotno:

$$\delta w = \left. \frac{\partial w}{\partial v} \right|_P + \left. \frac{\partial w}{\partial P} \right|_v$$

Iz $\delta w = Pdv$ slijedi

$$\left. \frac{\partial w}{\partial v} \right|_P = P, \quad \left. \frac{\partial w}{\partial P} \right|_v = 0$$

Prva jednažba daje $w = Pv + f(P)$. Derivacija ove i druga jednažba daju

$$\frac{df(P)}{dP} = -v.$$

No, funkcija koja ovisi samo o P ne može ovisiti o v . Dakle, pretpostavka vodi u kontradikciju i dobivamo $w \neq w(P, v)$.

Rad i toplina

Rad također nije funkcija stanja; $w \neq w(P, v)$

Pretpostavimo suprotno:

$$\delta w = \left. \frac{\partial w}{\partial v} \right|_P + \left. \frac{\partial w}{\partial P} \right|_v$$

Iz $\delta w = Pdv$ slijedi

$$\left. \frac{\partial w}{\partial v} \right|_P = P, \quad \left. \frac{\partial w}{\partial P} \right|_v = 0$$

Prva jednažba daje $w = Pv + f(P)$. Derivacija ove i druga jednažba daju

$$\frac{df(P)}{dP} = -v.$$

No, funkcija koja ovisi samo o P ne može ovisiti o v . Dakle, pretpostavka vodi u kontradikciju i dobivamo $w \neq w(P, v)$.

Dokažite tvrdnju za prijenos topline.

Gibbsova funkcija

Promatramo m kemijskih komponenti s $n_1, n_2, \dots, n_m$ molova. ($n_1 + n_2 + \dots + n_m = n$)

Gibbsova funkcija

Promatramo m kemijskih komponenti s $n_1, n_2, \dots, n_m$ molova. ($n_1 + n_2 + \dots + n_m = n$)

Iz 1. i 2. zakona termodinamike i $\delta w = Pdv$ za jednu komponentu slijedi: $du = Tds - Pdv$

Gibbsova funkcija

Promatramo m kemijskih komponenti s $n_1, n_2, \dots, n_m$ molova. ($n_1 + n_2 + \dots + n_m = n$)

Iz 1. i 2. zakona termodinamike i $\delta w = Pdv$ za jednu komponentu slijedi: $du = Tds - Pdv$

No, entropija ovisi i o molovima komponenti i zato prelazimo na definicije koje uključuju molove za sve varijable i definiramo *Gibbsovu funkciju* :

$$G \equiv U + PV - TS$$

Gibbsova funkcija

Promatramo m kemijskih komponenti s $n_1, n_2, \dots, n_m$ molova. ($n_1 + n_2 + \dots + n_m = n$)

Iz 1. i 2. zakona termodinamike i $\delta w = Pdv$ za jednu komponentu slijedi: $du = Tds - Pdv$

No, entropija ovisi i o molovima komponenti i zato prelazimo na definicije koje uključuju molove za sve varijable i definiramo *Gibbsovu funkciju* :

$$G \equiv U + PV - TS$$

Za opću smjesu komponenti i unutrašnja energija ovisi o molovima komponenti pa dobivamo:

$$dG = TdS - PdV + \sum_{i=1}^N \bar{\mu}_i dn_i, \quad \bar{\mu}_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{S, V, n_{j \neq i}}$$

gdje $\bar{\mu}_i$ nazivamo *kemijskim potencijalom*.

Ravnoteža sistema

Uzmimo najopćenitiji heterogeni termodinamički sistem (tvar, materijal, spoj). Dakle, više različitih kemijskih spojeva u raznim agregatnim stanjima, preciznije: *fazama* (jedno agregatno stanje može imati nekoliko faza). Dakle, kemijski potencijali će se razlikovati za različite faze i to ćemo označiti s dva indeksa.

Ravnoteža sistema

Uzmimo najopćenitiji heterogeni termodinamički sistem (tvar, materijal, spoj). Dakle, više različitih kemijskih spojeva u raznim agregatnim stanjima, preciznije: *fazama* (jedno agregatno stanje može imati nekoliko faza). Dakle, kemijski potencijali će se razlikovati za različite faze i to ćemo označiti s dva indeksa.

Neka indeks $_s$ znači sistem, a indeks $_o$ okolinu. Okolina je reverzibilna, tako da imamo:

$$dS_o = -\frac{\delta Q}{T} \Rightarrow dS_s + dS_o \geq 0 \Rightarrow dS_s \geq \frac{\delta Q}{T}$$

Ravnoteža sistema

Uzmimo najopćenitiji heterogeni termodinamički sistem (tvar, materijal, spoj). Dakle, više različitih kemijskih spojeva u raznim agregatnim stanjima, preciznije: *fazama* (jedno agregatno stanje može imati nekoliko faza). Dakle, kemijski potencijali će se razlikovati za različite faze i to ćemo označiti s dva indeksa.

Neka indeks $_s$ znači sistem, a indeks $_o$ okolinu. Okolina je reverzibilna, tako da imamo:

$$dS_o = -\frac{\delta Q}{T} \Rightarrow dS_s + dS_o \geq 0 \Rightarrow dS_s \geq \frac{\delta Q}{T}$$

Kad sistem dođe u ravnotežu: $dS_s = \frac{\delta Q}{T}$

Ravnoteža sistema

$$(1) \quad \Rightarrow \quad dU_s - TdS_s + PdV_s = 0$$

Ravnoteža sistema

$$(1) \quad \Rightarrow \quad dU_s - TdS_s + PdV_s = 0$$

$$dG_s = dU_s + PdV_s + V_s dP - S_s dT - TdS_s = V_s dp - S_s dT$$

Ravnoteža sistema

$$(1) \quad \Rightarrow \quad dU_s - TdS_s + PdV_s = 0$$

$$dG_s = dU_s + PdV_s + V_s dP - S_s dT - TdS_s = V_s dp - S_s dT$$

Za $P = \text{const}$ i $T = \text{const}$ je uvjet ravnoteže: $(dG_s)_{T,p} = 0$

Ravnoteža sistema

$$(1) \quad \Rightarrow \quad dU_s - TdS_s + PdV_s = 0$$

$$dG_s = dU_s + PdV_s + V_s dP - S_s dT - TdS_s = V_s dp - S_s dT$$

Za $P = \text{const}$ i $T = \text{const}$ je uvjet ravnoteže: $(dG_s)_{T,p} = 0$

$$dG_s = \sum_{k=1}^{\pi} d(n_k G_k)_{T,p} = \sum_{k=1}^{\pi} \sum_{i=1}^N \mu_{k,i} dn_{k,i} = 0 \quad (*)$$

gdje je π broj faza.

Primjer ravnoteže

Nadite uvjete ravnoteže zatvorenog sistema s dva spoja (1,2) i dvije faze (α, β).

Primjer ravnoteže

Nadite uvjete ravnoteže zatvorenog sistema s dva spoja (1,2) i dvije faze (α, β).

Iz slijedeće tri jednačbe, od kojih prva slijedi iz jednačbe (*),

$$\mu_{\alpha,1}dn_{\alpha,1} + \mu_{\alpha,2}dn_{\alpha,2} + \mu_{\beta,1}dn_{\beta,1} + \mu_{\beta,2}dn_{\beta,2} = 0,$$

$$n_{\alpha,1} + n_{\beta,1} = \text{const}_1, \quad n_{\alpha,2} + n_{\beta,2} = \text{const}_2,$$

dobivamo: $(\mu_{\alpha,1} - \mu_{\beta,1})dn_{\alpha,1} + (\mu_{\alpha,2} - \mu_{\beta,2})dn_{\alpha,2} = 0,$

Primjer ravnoteže

Nadite uvjete ravnoteže zatvorenog sistema s dva spoja (1,2) i dvije faze (α, β).

Iz slijedeće tri jednačbe, od kojih prva slijedi iz jednačbe (*),

$$\mu_{\alpha,1}dn_{\alpha,1} + \mu_{\alpha,2}dn_{\alpha,2} + \mu_{\beta,1}dn_{\beta,1} + \mu_{\beta,2}dn_{\beta,2} = 0,$$

$$n_{\alpha,1} + n_{\beta,1} = \text{const}_1, \quad n_{\alpha,2} + n_{\beta,2} = \text{const}_2,$$

$$\text{dobivamo: } (\mu_{\alpha,1} - \mu_{\beta,1})dn_{\alpha,1} + (\mu_{\alpha,2} - \mu_{\beta,2})dn_{\alpha,2} = 0,$$

odakle slijede uvjeti ravnoteže:

$$\mu_{\alpha,1} = \mu_{\beta,1}, \quad \mu_{\alpha,2} = \mu_{\beta,2}$$

Opća ravnoteža

Općenito vrijedi:

$$\mu_{\alpha,i} = \mu_{\beta,i} = \cdots = \mu_{\pi,i} \quad (i = 1, \dots, m)$$

Opća ravnoteža

Općenito vrijedi:

$$\mu_{\alpha,i} = \mu_{\beta,i} = \cdots = \mu_{\pi,i} \quad (i = 1, \dots, m)$$

Dakle, $\pi - 1$ jednadžbi za svaku komponentu, tj. ukupno $m(\pi - 1)$ jednadžbi.

Opća ravnoteža

Općenito vrijedi:

$$\mu_{\alpha,i} = \mu_{\beta,i} = \cdots = \mu_{\pi,i} \quad (i = 1, \dots, m)$$

Dakle, $\pi - 1$ jednažbi za svaku komponentu, tj. ukupno $m(\pi - 1)$ jednažbi.

Zatim, μ_i ovise o P , T i o $(m - 1)\pi$ faznih udjela. ($m - 1$ jer je $n_m = n - n_1 - \cdots - n_{m-1}$.)

Opća ravnoteža

Općenito vrijedi:

$$\mu_{\alpha,i} = \mu_{\beta,i} = \cdots = \mu_{\pi,i} \quad (i = 1, \dots, m)$$

Dakle, $\pi - 1$ jednadžbi za svaku komponentu, tj. ukupno $m(\pi - 1)$ jednadžbi.

Zatim, μ_i ovise o P , T i o $(m - 1)\pi$ faznih udjela. ($m - 1$ jer je $n_m = n - n_1 - \cdots - n_{m-1}$.)

Slijedi da je $2 + (m - 1)\pi$ varijabli u ravnoteži i da zadovoljavaju $m(\pi - 1)$ ravnotežnih uvjeta.

Gibbsovo *pravilo faza*

Dobivamo da je broj neovisnih termodinamičkih veličina svakog heterogenog spoja jednak

$$2 + (m - 1)\pi - m(\pi - 1) = 2 + m - \pi$$

Gibbsovo *pravilo faza*

Dobivamo da je broj neovisnih termodinamičkih veličina svakog heterogenog spoja jednak

$$2 + (m - 1)\pi - m(\pi - 1) = 2 + m - \pi$$

To je Gibbsovo *pravilo faza*:

broj termodinamičkih stupnjeva slobode je

$$F = 2 - \pi + m$$

Gibbsovi primjeri

$$F \geq 0 \quad \implies \quad m + 2 \geq \pi$$

Gibbsovi primjeri

$$F \geq 0 \quad \implies \quad m + 2 \geq \pi$$

Pogledajmo nekoliko primjera za jedan spoj: $m = 1$.

Gibbsovi primjeri

$$F \geq 0 \quad \Longrightarrow \quad m + 2 \geq \pi$$

Pogledajmo nekoliko primjera za jedan spoj: $m = 1$.

$$m = 1 \quad \& \quad m + 2 \geq \pi \quad \Rightarrow \quad \pi_{\max} = 3$$

Gibbsovi primjeri

$$F \geq 0 \quad \implies \quad m + 2 \geq \pi$$

Pogledajmo nekoliko primjera za jedan spoj: $m = 1$.

$$m = 1 \quad \& \quad m + 2 \geq \pi \quad \implies \quad \pi_{\max} = 3$$

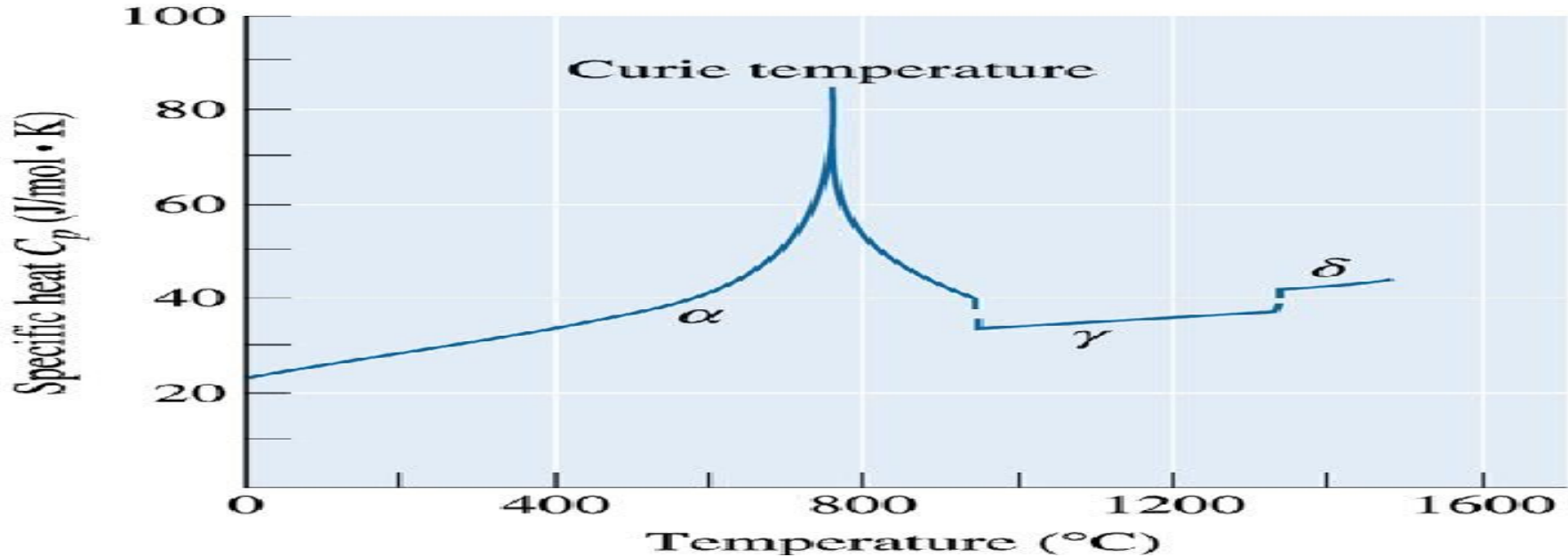
Dakle, niti jedan spoj ne može istovremeno biti u više od 3 faze iako pojedini spojevi kao npr. sumpor i voda mogu imati i više od 6 krutih faza koje su potpuno različite po svojim svojstvima.

Faze željeza

Željezo ima 3 krute faze: α , γ i δ .

Faze željeza

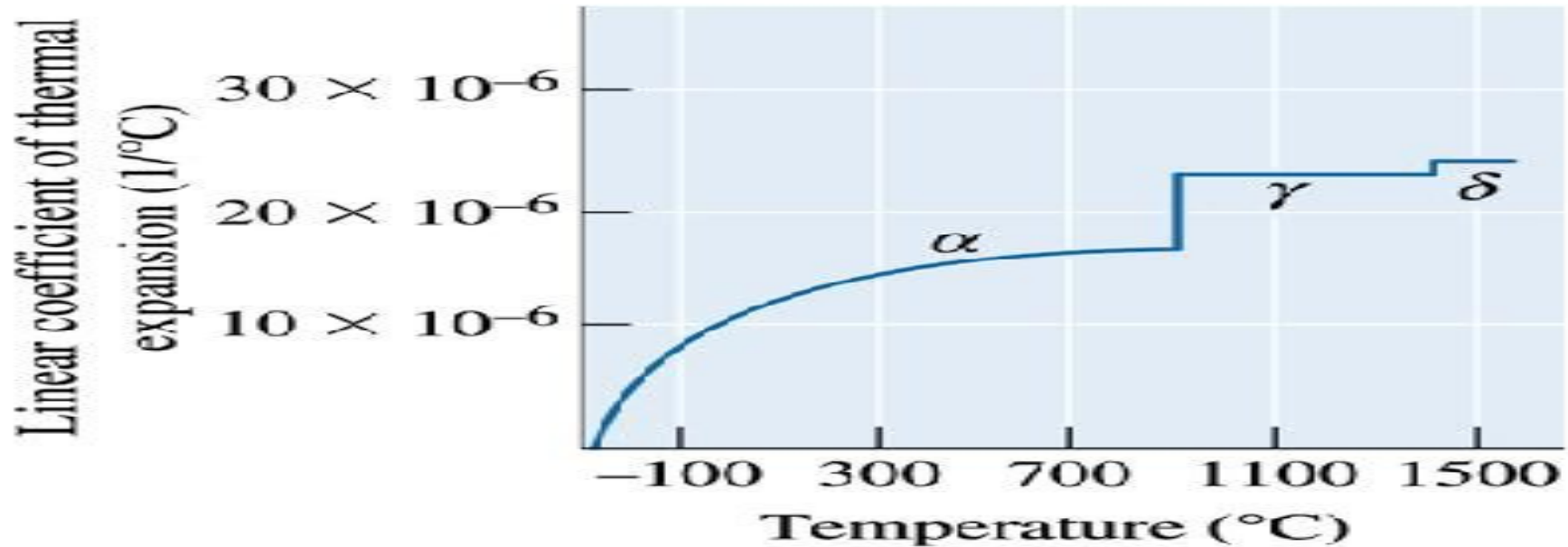
Željezo ima 3 krute faze: α , γ i δ .



Toplinski koeficijenti i magnetizam se naglo mijenjaju u fazi α željeza kod temperature od oko 750°C i opet kod promjene faze $\alpha \rightarrow \gamma$ na oko 950°C

Faze željeza

Željezo ima 3 krute faze: α , γ i δ .



Prilikom prelaska iz faze α u fazu γ i iz faze γ u δ koeficijent rastezanja se skokovito mijenja.

Faze željeza

Željezo ima 3 krute faze: α , γ i δ .

Kad se čelik zagrije do temperature 1000°C (faza γ) njegov se strukturalni integritet reducira na oko 10% integriteta koji je imao do 900°C (faza α).



Twinsi i temperatura

- Temperatura ne ovisi o količini materijala koji gori. Jedna litra kerozina i 90,000 litara koliko je sagorjelo u Twinsima daju istu temperaturu.



Twinsi i temperatura



- Temperatura ne ovisi o količini materijala koji gori. Jedna litra kerozina i 90,000 litara koliko je sagorjelo u Twinsima daju istu temperaturu.
- Iz jednadžbe (6) slijedi da toplina direktno ovisi o masi i ta se toplina širi ovisno o toplinskom kapacitetu što određuje razvoj i dinamiku požara. No, strukturalne deformacije ovise samo o temperaturi—v. str. 46.

Twinsi, temp. i NIST

National Institute of Standards and Technology (NIST)
Federal Building and Fire Safety Investigation of the World
Trade Center Disaster.

Twinsi, temp. i NIST

National Institute of Standards and Technology (NIST)
Federal Building and Fire Safety Investigation of the World
Trade Center Disaster.

The melting point of steel is about 1500°C. Hydrocarbon
(e.g., jet fuel) fires generate temperatures up to about
1100°C. NIST reported maximum upper layer air
temperatures of about 1000°C. (v. str. 46)

Twinsi, temp. i NIST

National Institute of Standards and Technology (NIST)
Federal Building and Fire Safety Investigation of the World
Trade Center Disaster.

The melting point of steel is about 1500°C. Hydrocarbon
(e.g., jet fuel) fires generate temperatures up to about
1100°C. NIST reported maximum upper layer air
temperatures of about 1000°C. (v. str. 46)

However, when bare steel reaches temperatures of 1000°C,
it softens and its strength reduces to roughly 10% of its
room temperature value. In U.S. practice steel is not
certified at all. (v. str. 46)

Trojna linija i točka

Slijedeći primjer za jedan spoj: $m = 1$ je:

Trojna linija i točka

Slijedeći primjer za jedan spoj: $m = 1$ je:

$$m = 1 \quad \& \quad \pi = 3 \quad \Rightarrow \quad F = 0$$

Trojna linija i točka

Slijedeći primjer za jedan spoj: $m = 1$ je:

$$m = 1 \quad \& \quad \pi = 3 \quad \Rightarrow \quad F = 0$$

Dakle, kad su prisutne sve tri faze, onda su za mogući volumen fiksirani i tlak p i temperatura T . To je tzv. *trojna linija* u pVT dijagramu (v. str. 52), odnosno *trojna točka* u pT dijagramu (v. str. 53).

Trojna linija i točka

Slijedeći primjer za jedan spoj: $m = 1$ je:

$$m = 1 \quad \& \quad \pi = 3 \quad \Rightarrow \quad F = 0$$

Dakle, kad su prisutne sve tri faze, onda su za mogući volumen fiksirani i tlak p i temperatura T . To je tzv. *trojna linija* u pVT dijagramu (v. str. 52), odnosno *trojna točka* u pT dijagramu (v. str. 53).

Postoji samo jedan jedini element od svih poznatih elemenata i spojeva koji nema trojnu točku: helij

Latentna toplina

Još jedan važan primjer:

Latentna toplina

Još jedan važan primjer:

$$m = 1 \quad \& \quad \pi = 2 \quad \Rightarrow \quad F = 1$$

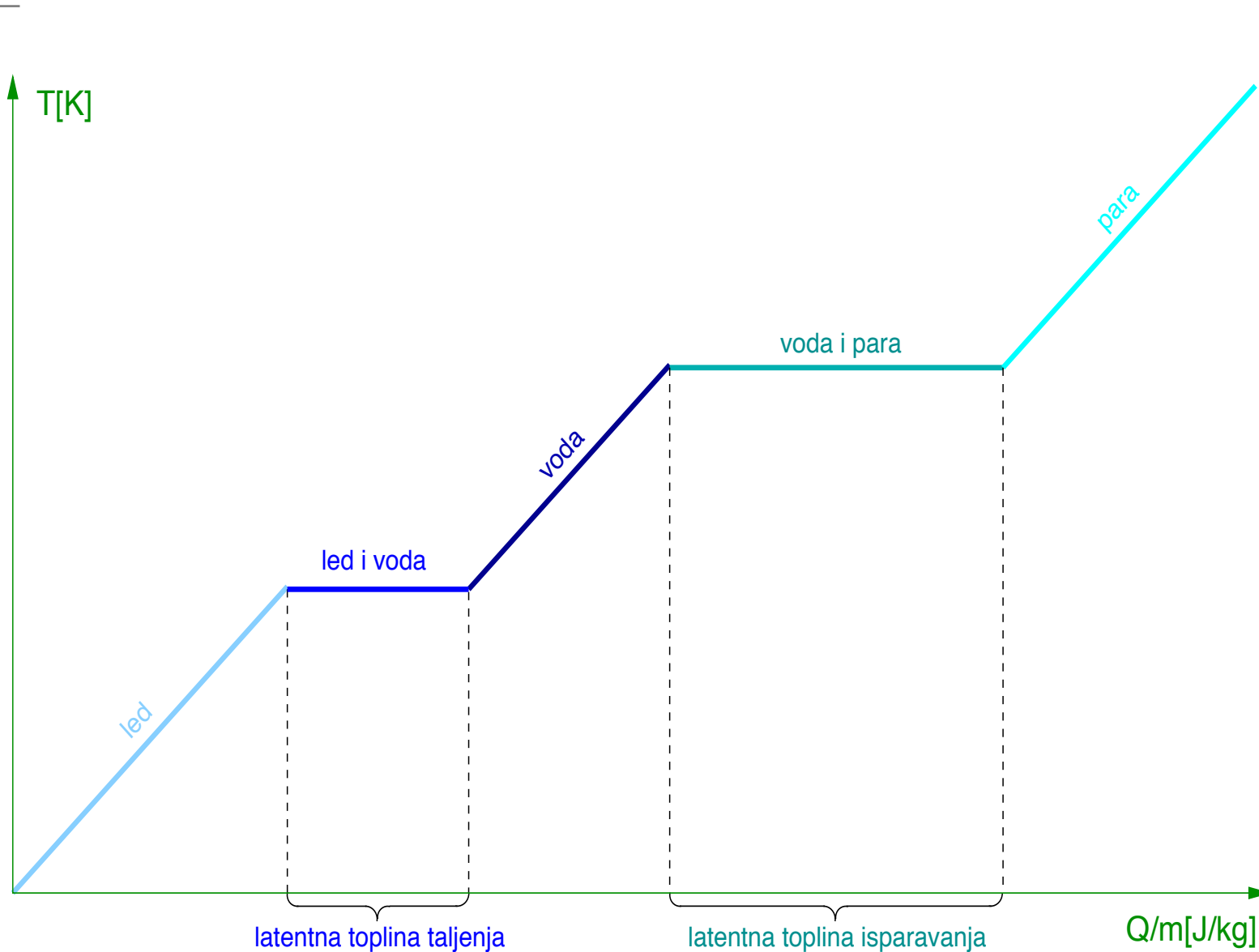
Latentna toplina

Još jedan važan primjer:

$$m = 1 \quad \& \quad \pi = 2 \quad \Rightarrow \quad F = 1$$

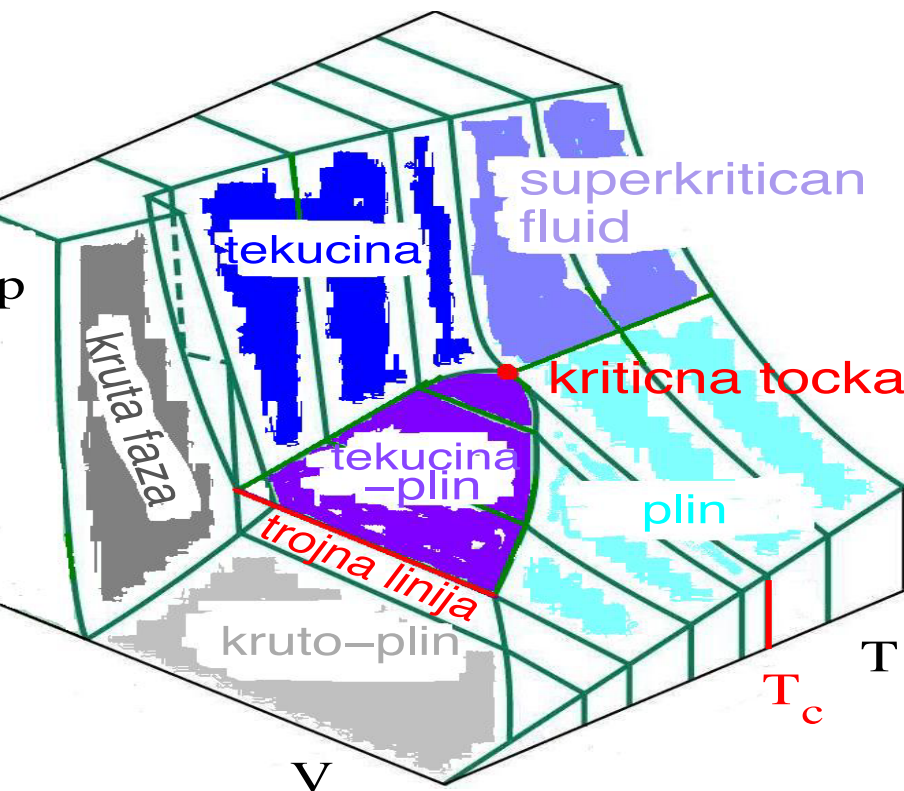
Dakle, kad su prisutne dvije faze, onda je za određeni tlak, slobodna samo jedna varijabla: ili volmen V ili temperatura T . Ako se volumen mijenja kao kod isparavanja, sublimacije, taljenja ili prelaska iz jedne krute faze u drugu, onda temperatura kod konstantnog tlaka mora ostati konstantna. Slijedi da tada dovođenje topline ne podiže temperaturu: *latentna toplina* — v. str. 51.

T-Q dijagram za vodu



pVT 3D diagrami

Odnos molarnog volumena prema tlaku i temperaturi za različite tvari prikazujemo 3D pVT dijagramima:

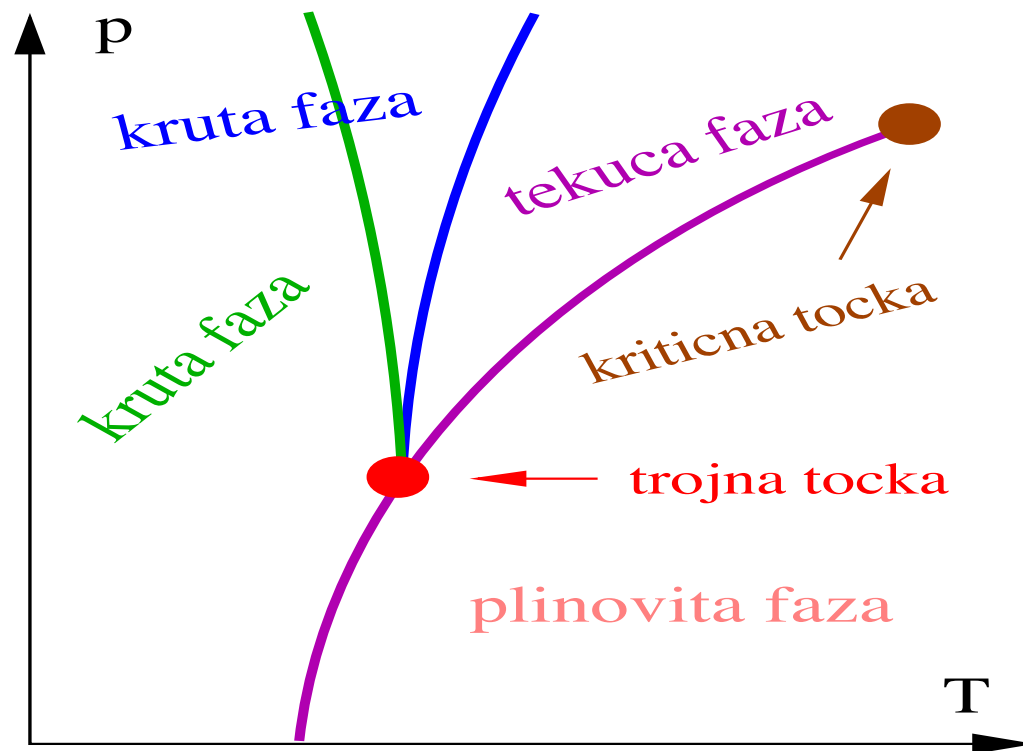


superkritičan fluid je onaj koji se nikakvim tlakom ne može ukapljiti

kritična točka je posljednja točka koegzistencije tekuće i plinovite faze na najvišoj temperaturi T_c

pT diagrami

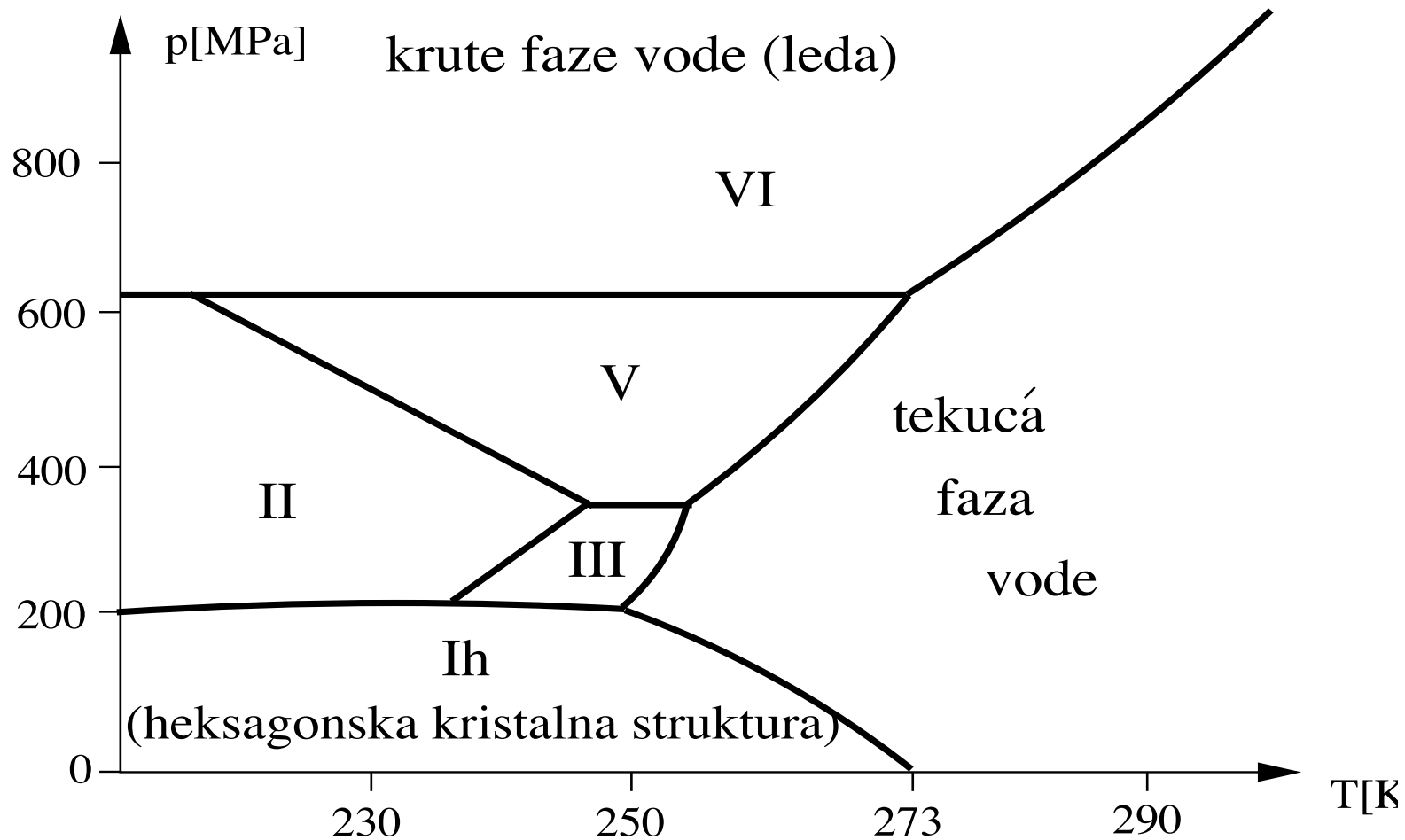
Pojedina svojstva tvari se bolje vide na pT diagramima



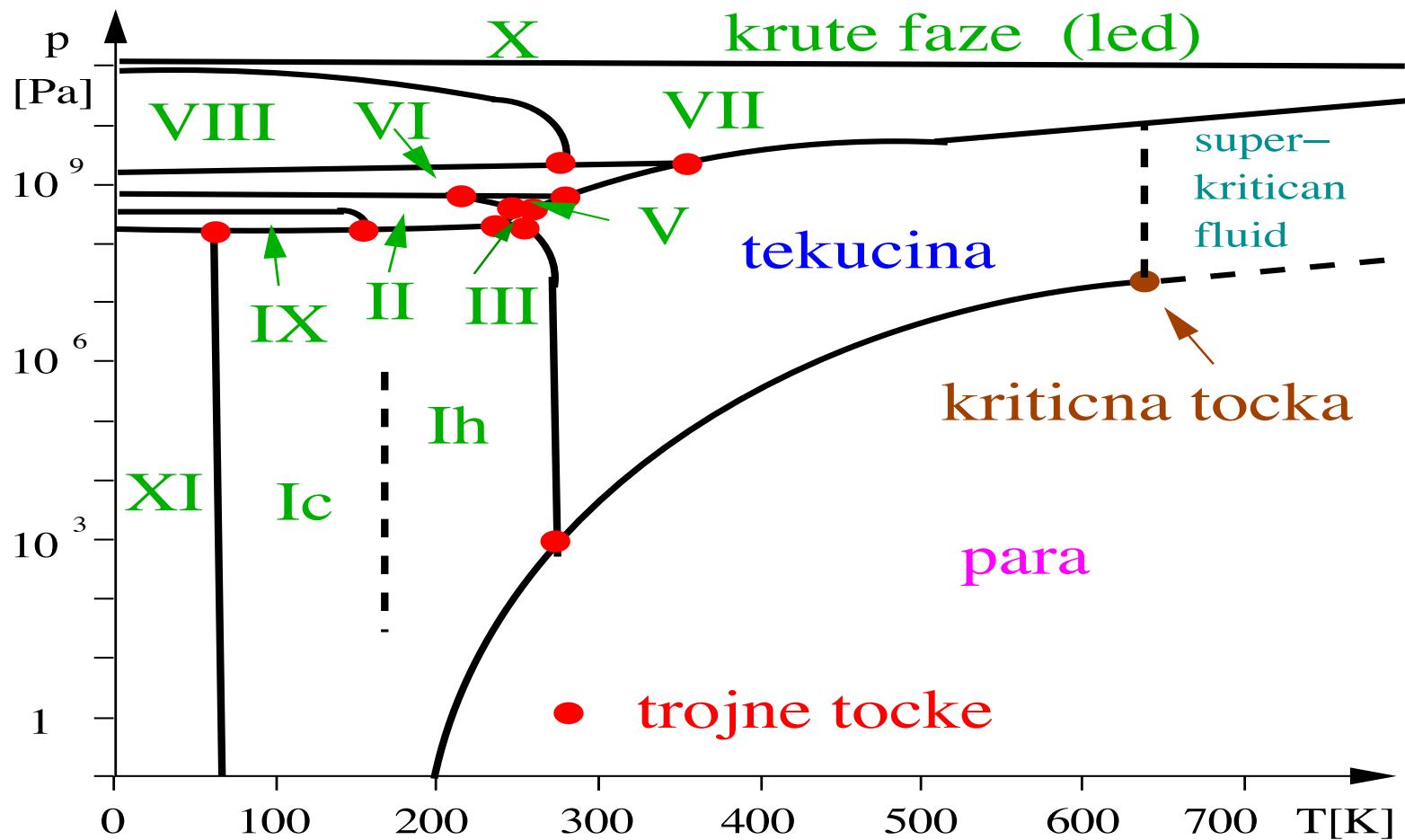
tvori koje
se sire kod
hladjenja
(npr. voda)

tvori koje
se skupljaju
kod hlادjenja
(vecina tvari)

pT diagram vode

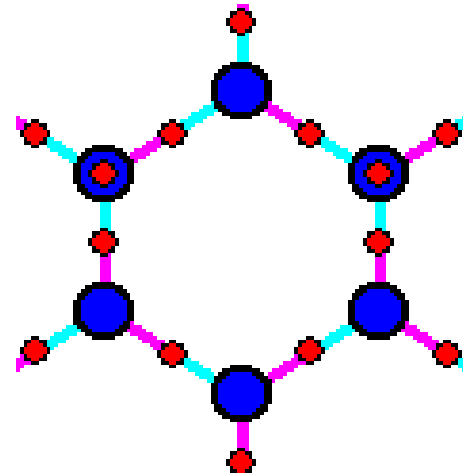
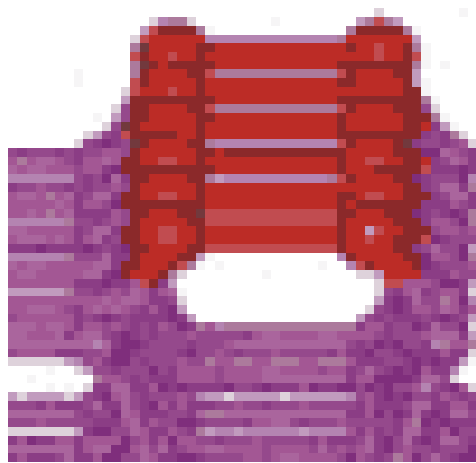
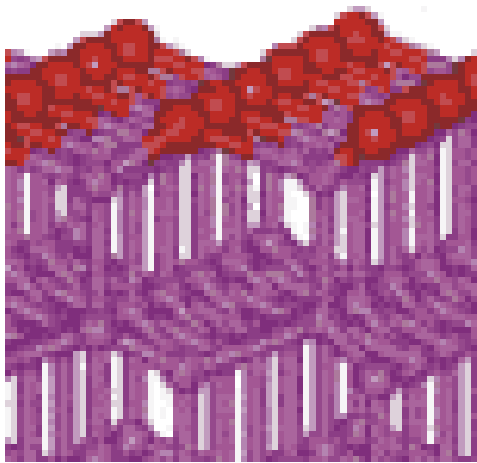


Krute faze vode



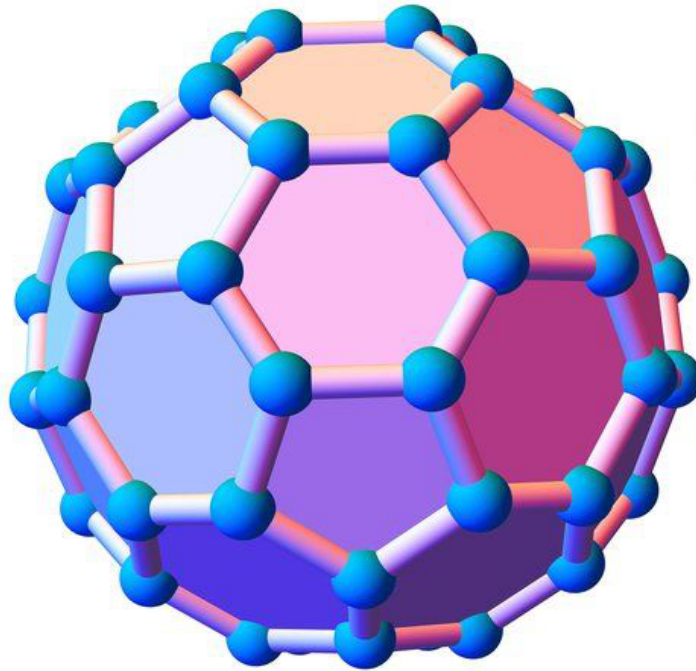
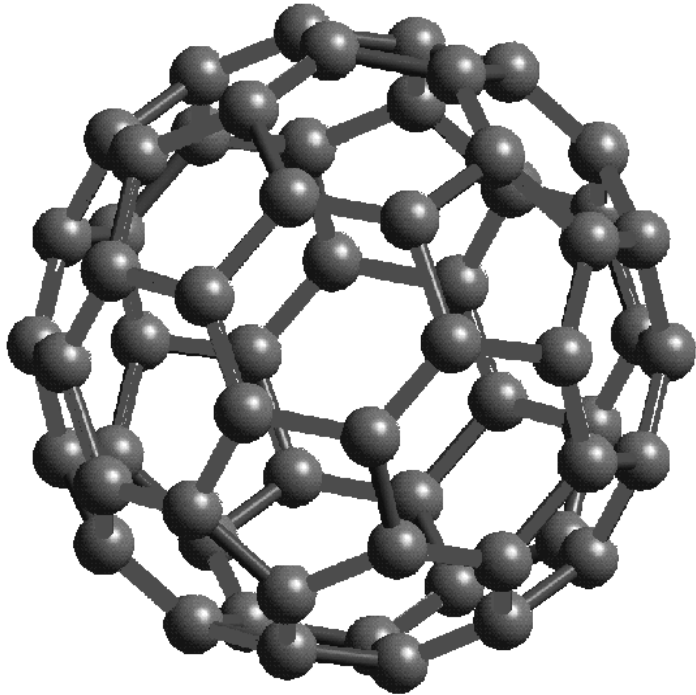
Krute faze vode

Ih faza leda ima veći volumen i manju specifičnu gustoću od (tekuće faze) vode zbog svog heksagonalnog oblika (“rupa” u sredini) koji nastaje zahvaljujući tzv. vodikovoj vezi (jaka dipol-dipol interakcija između susjednih H_2O molekula—svijetloplave veze na trećoj slici).



Krute faze ugljika (1)

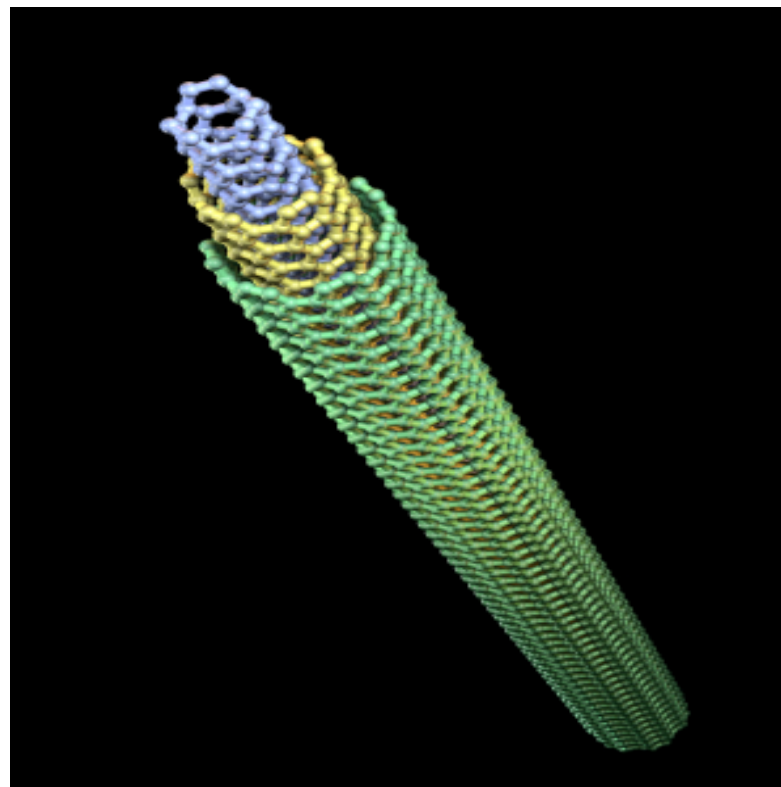
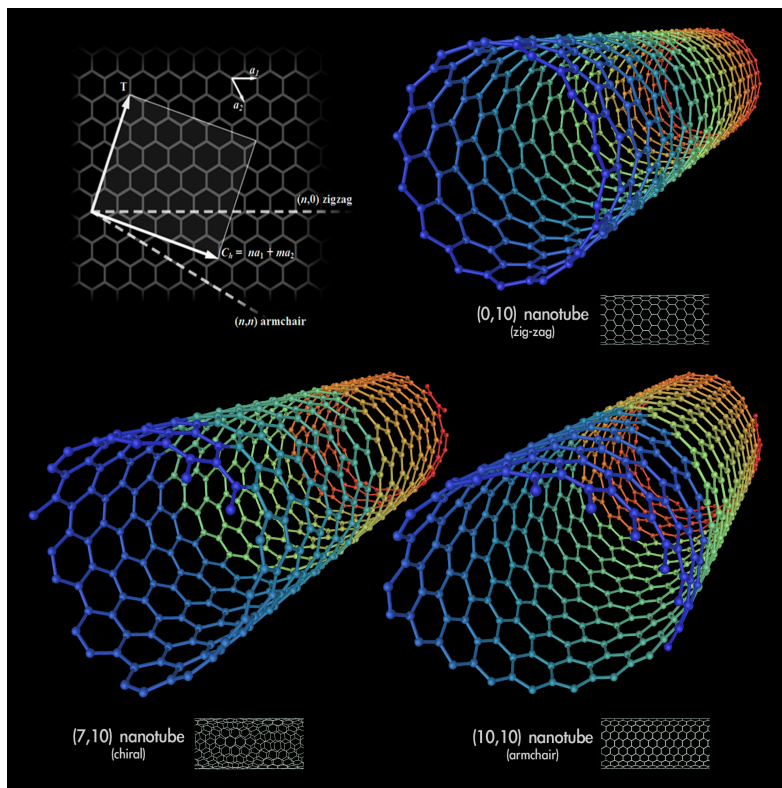
Krute faze se još nazivaju *alotropima*. Vizuelno najpoznatiji je vjerojatno Buckminsterfullerene alotrop ugljika.



SCIENCEPHOTOLIBRARY

Krute faze ugljika (2)

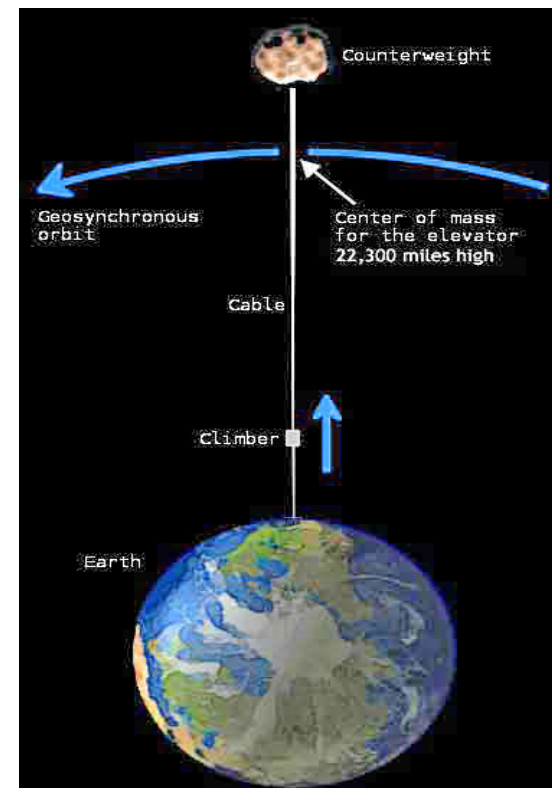
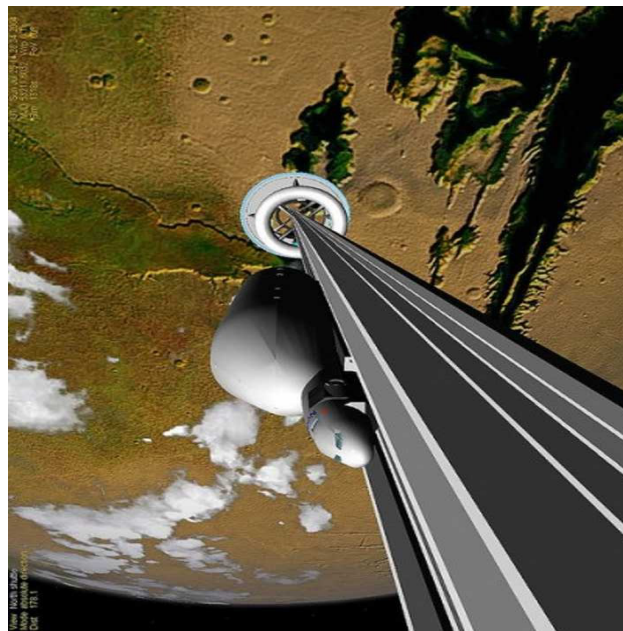
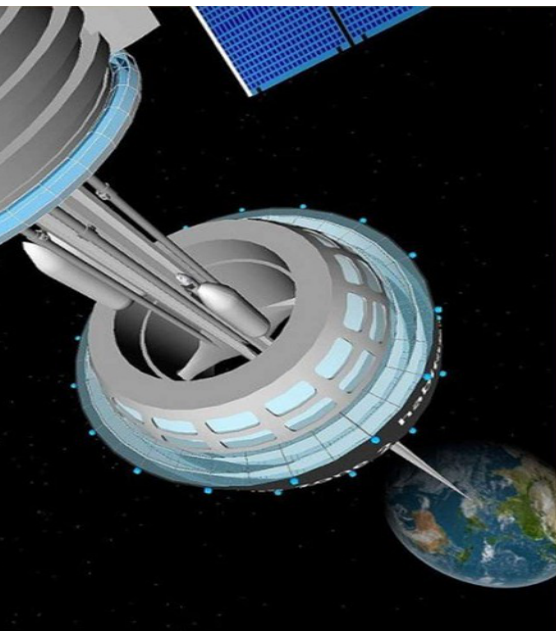
Sljedeći alotrop ugljika je *ugljikova nano cijev* (carbon nano tube, CNT).



http://www.bibliotecapleyades.net/luna/esp_lunaiapetus05.htm

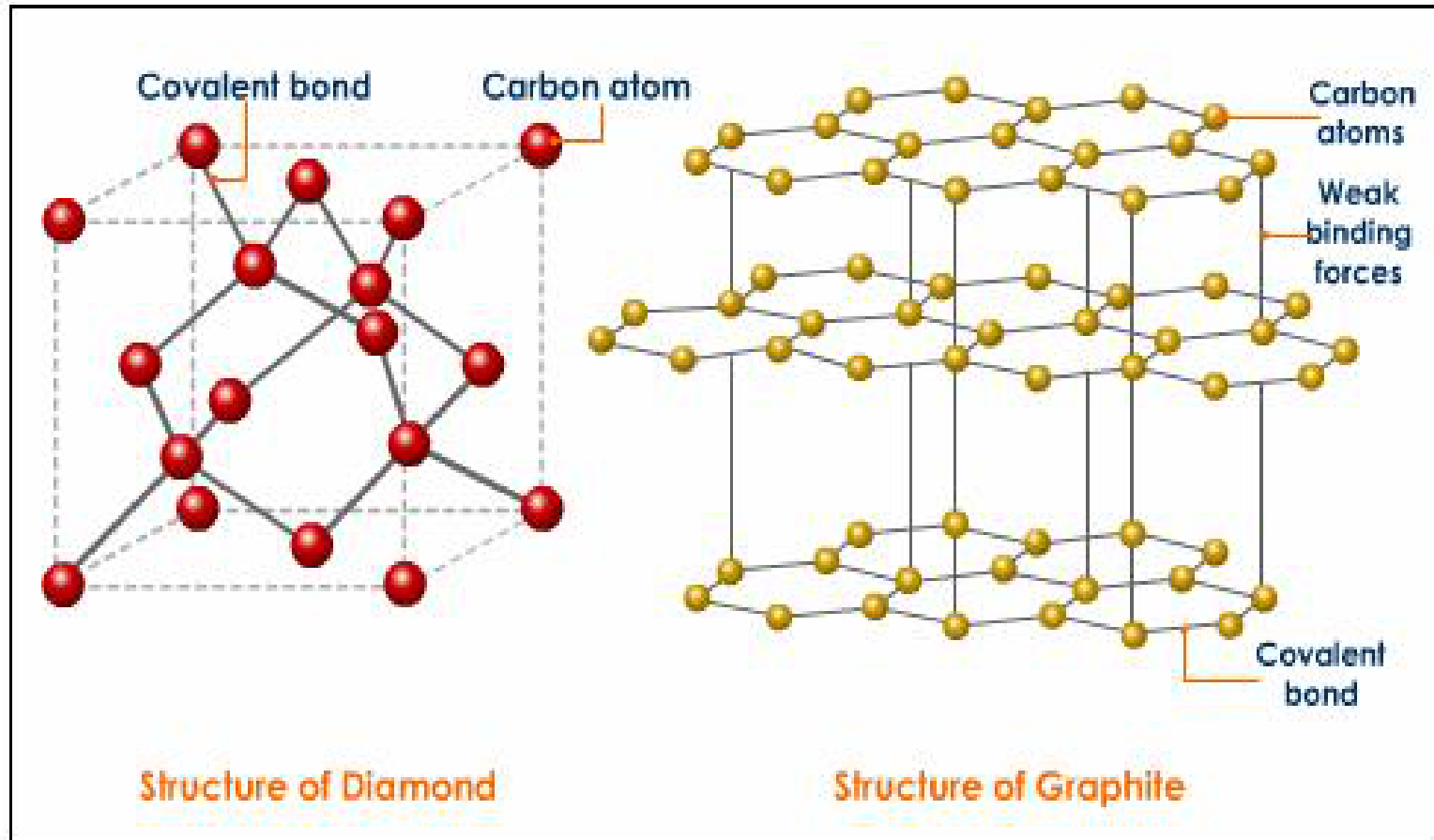
Krute faze ugljika (3)

Poznat po proračunima za orbitalnu stanicu u geosinhronoj orbiti. <http://wordlesstech.com/2011/01/04/space-elevator-from-carbon-nanotubes/>



Krute faze ugljika (4)

Dva klasična alotropa, <http://wn.com/allotrope>



Svojstva alotropa ugljika

Svojstva 4 alotropa ugljika

	DIAMOND	GRAPHITE	C ₆₀	CNTs
Color	Colorless ¹	Steel black to grey ¹	Black solid / Magenta in solution	black
Density (g/cm ³)	3.515 ^{2,5}	1.9-2.3 ⁵	1.69 ⁵	1.33-1.4 ⁸
Specific Gravity	3.52 ³	2.2 ⁴	1.7-1.9 ⁷	2
Hardness (Moh's Scale)	10 ¹	1-2 ¹	1-2	1-2
Melting Point (°C)	3550 ⁵	3652 – 3697 ⁵	>800 (sublimes) ⁶	Similar to graphite
Boiling Point (°C)	4827 ⁵	4200 ⁵	n/a	n/a
Electrical Conductivity	Insulator ¹	Conductor ¹	Semi-conductor ⁶	Conductor to semi-conductor ¹
Hybridization	sp ³ - tetrahedral ¹	sp ² – trigional planar ¹	sp ² – trigional planar	sp ² – trigional planar ¹
Crystal Shape and/or Structure	Cubic ¹	Tabular ¹	Truncated ico-sahedron ¹	Cylindrical ¹

Alotropi železa (1)

Kad se rastopljeno železo hladi ono se prvo kristalizira u prostorno centriranu kubičnu rešetku na temperaturi od 1538°C . To je δ alotrop ili δ faza železa.

Alotropi željeza (1)

Kad se rastopljeno željezo hladi ono se prvo kristalizira u prostorno centriranu kubičnu rešetku na temperaturi od 1538°C . To je δ alotrop ili δ faza željeza.

Kad se dalje hladi, kristalna struktura se mijenja u plošno centriranu kubičnu rešetku na 1394°C . γ alotrop (faza) željeza.

Alotropi željeza (1)

Kad se rastopljeno željezo hladi ono se prvo kristalizira u prostorno centriranu kubičnu rešetku na temperaturi od 1538°C . To je δ alotrop ili δ faza željeza.

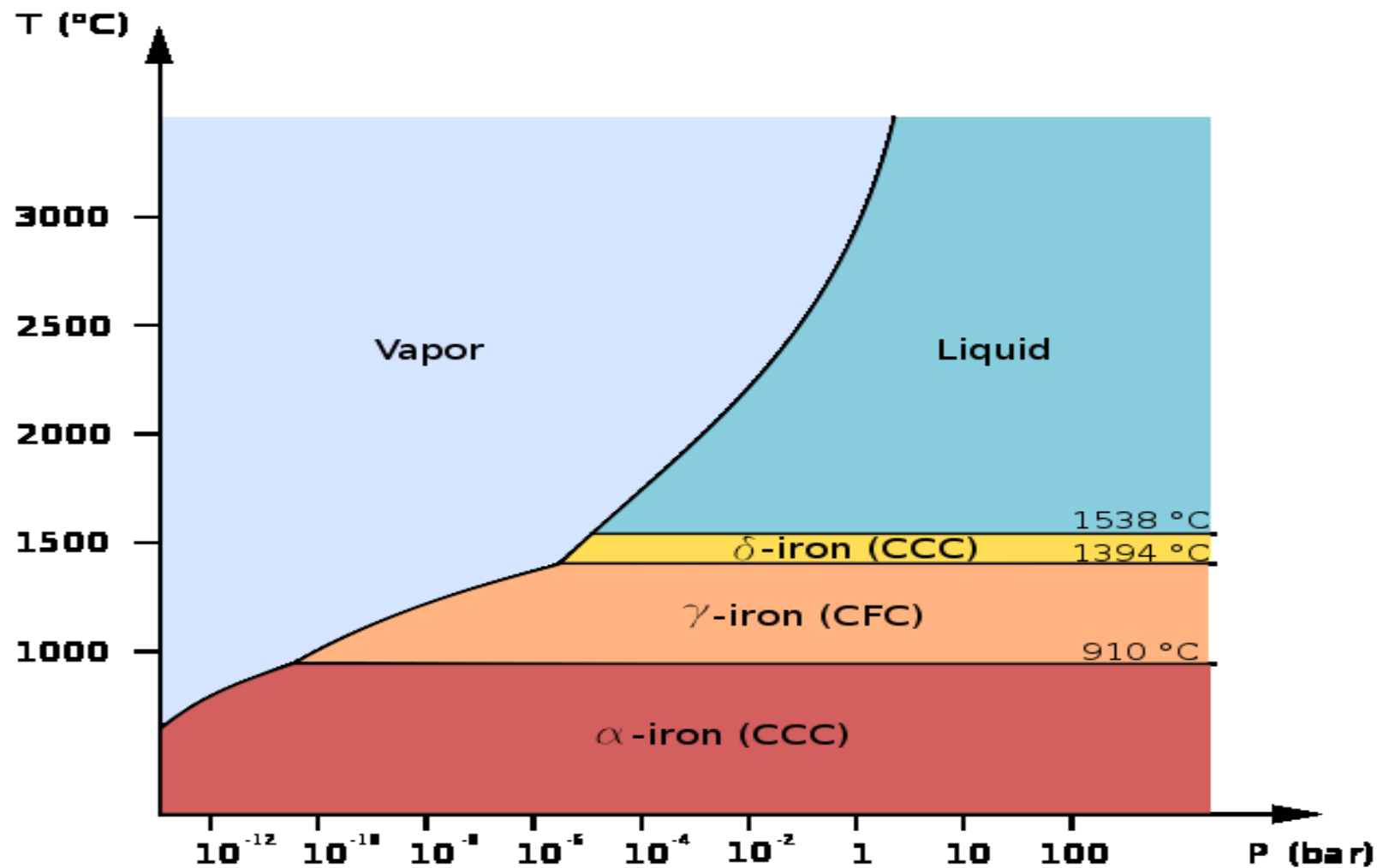
Kad se dalje hladi, kristalna struktura se mijenja u plošno centriranu kubičnu rešetku na 1394°C . γ alotrop (faza) željeza.

Na kraju se kristalna struktura ponovo mijenja u prostorno centriranu kubičnu rešetku na 912°C . α alotrop (faza) željeza.

Na 770°C (*Curieova točka*) željezo postaje magnetsko.

Alotropi željeza (2)

Dijagram alotropa.



Vođenje topline

U promjeni faza i promjeni temperatura faza tvari, a time i u razvoju požara, bitnu ulogu igra vođenje topline. Tri su načina vođenja topline:

Vođenje topline

U promjeni faza i promjeni temperatura faza tvari, a time i u razvoju požara, bitnu ulogu igra vođenje topline. Tri su načina vođenja topline:

- kondukcijom

Vođenje topline

U promjeni faza i promjeni temperatura faza tvari, a time i u razvoju požara, bitnu ulogu igra vođenje topline. Tri su načina vođenja topline:

- kondukcijom

- konvekcijom

Vođenje topline

U promjeni faza i promjeni temperatura faza tvari, a time i u razvoju požara, bitnu ulogu igra vođenje topline. Tri su načina vođenja topline:

- kondukcijom
- konvekcijom
- radijacijom (zračenjem)

Energija u prijelazu

Toplinska kondukcija je spontani prijenos energije kroz materijal iz područja više u područje niža temperature pri čemu se međusobni položaj područja unutar materijala ili ne mijenja (kruta tijela) ili neznatno mijenja (tekućine i plinovi pod posebnim uvjetima).

Energija u prijelazu

Toplinska kondukcija je spontani prijenos energije kroz materijal iz područja više u područje niža temperature pri čemu se međusobni položaj područja unutar materijala ili ne mijenja (kruta tijela) ili neznatno mijenja (tekućine i plinovi pod posebnim uvjetima).

Prijenos topline zasniva se na molekularnom gibanju i za neke materijale (vodiče) još i na gibanju slobodnih elektrona.

Energija $\leftrightarrow$ temperatura

Pri tome se kinetička energija molekula smanjuje od područja više prema području niže temperature zbog međusobnih nepotpuno elastičnih sudara molekula (i elektrona).

Energija $\leftrightarrow$ temperatura

Pri tome se kinetička energija molekula smanjuje od područja više prema području niže temperature zbog međusobnih nepotpuno elastičnih sudara molekula (i elektrona).

Za idealni plin, toplinska vodljivost (λ) je proporcionalna prosječnoj molekularnoj brzini (v), srednjem slobodnom putu (l) i molarnom toplinskom kapacitetu (C): $\lambda = \frac{1}{3}Cvl$.

Energija $\leftrightarrow$ temperatura

Pri tome se kinetička energija molekula smanjuje od područja više prema području niže temperature zbog međusobnih nepotpuno elastičnih sudara molekula (i elektrona).

Za idealni plin, toplinska vodljivost (λ) je proporcionalna prosječnoj molekularnoj brzini (v), srednjem slobodnom putu (l) i molarnom toplinskom kapacitetu (C): $\lambda = \frac{1}{3}Cvl$.

U krutim materijalima, toplina se prenosi valovima vibracija kristalne rešetke (**fononima**) i slobodnim elektronima (u vodičima). Slobodni elektroni iz područja viših temperatura prelaze u područje nižih temperatura gdje se dio njihove kinetičke energije prenosi na atome zbog sudara s fononomima. Ovdje govorimo o interakciji **individualnog** (elektrona) i **kolektivnog** (molekula; vibracije) gibanja. Kod vodiča se većina energije prenosi elektronima, a kod toplinskih izolatora fononima.

Energija $\leftrightarrow$ temperatura

Pri tome se kinetička energija molekula smanjuje od područja više prema području niže temperature zbog međusobnih nepotpuno elastičnih sudara molekula (i elektrona).

Za idealni plin, toplinska vodljivost (λ) je proporcionalna prosječnoj molekularnoj brzini (v), srednjem slobodnom putu (l) i molarnom toplinskom kapacitetu (C): $\lambda = \frac{1}{3} C v l$.

U krutim materijalima, toplina se prenosi valovima vibracija kristalne rešetke (**fononima**) i slobodnim elektronima (u vodičima). Slobodni elektroni iz područja viših temperatura prelaze u područje nižih temperatura gdje se dio njihove kinetičke energije prenosi na atome zbog sudara s fononomima. Ovdje govorimo o interakciji **individualnog** (elektrona) i **kolektivnog** (molekula; vibracije) gibanja. Kod vodiča se većina energije prenosi elektronima, a kod toplinskih izolatora fononima.

Uočimo važnu razliku između toplinske i električne vodljivosti. Električna vodljivost raste kad temperatura pada jer tada vibracije molekula manje “smetaju” gibanju elektrona (sjetimo se supravodljivosti blizu apsolutne nule). Toplinska vodljivost, naprotiv, raste s temperaturom, tj. prosječnom energijom molekula koja rezultira povećanim prijenosom topline.

Toplina $\leftrightarrow$ temperatura

Unutrašnja energija svakog područja u materijalu je proporcionalna temperaturi (v. str. 10, 12).

Toplina $\leftrightarrow$ temperatura

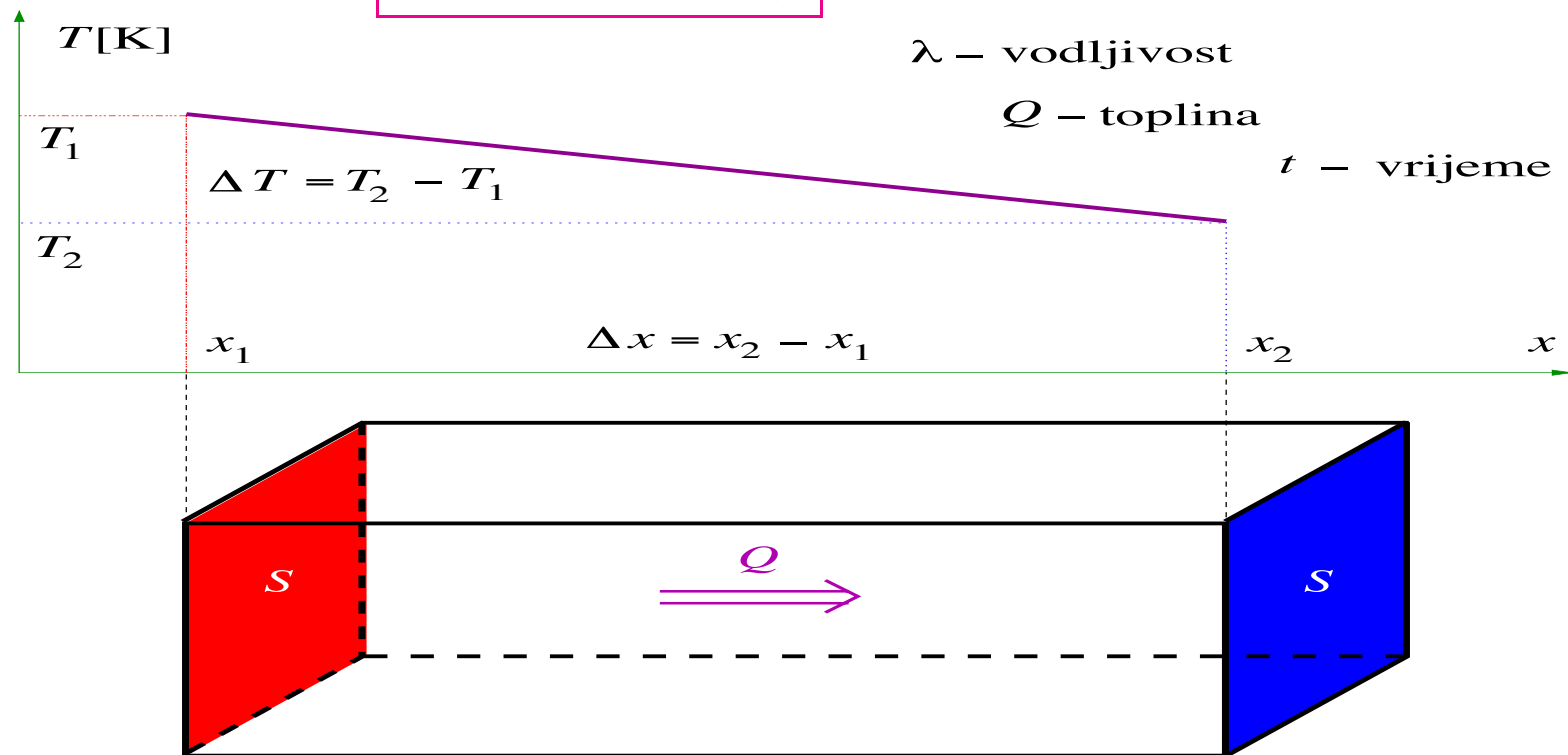
Unutrašnja energija svakog područja u materijalu je proporcionalna temperaturi (v. str. 10, 12). Fourierov zakon

kondukcije: $Q = -\lambda St \frac{\Delta T}{\Delta x}$ (19)

Toplina $\leftrightarrow$ temperatura

Unutrašnja energija svakog područja u materijalu je proporcionalna temperaturi (v. str. 10, 12). **Fourierov zakon**

kondukcije:
$$Q = -\lambda S t \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (19)$$



Kondukcijski otpor

Fourierov zakon kondukcije u 3D:

$$\vec{Q} = -\lambda St \text{grad} T \quad (20)$$

(ireverzibilni disipativni proces)

Kondukcijski otpor

Fourierov zakon kondukcije u 3D:

$$\vec{Q} = -\lambda St \text{grad} T \quad (20)$$

(ireverzibilni disipativni proces)

Jednadžba (19) se može napisati kao:

$$Q = \frac{T_1 - T_2}{R} t \quad (21)$$

Kondukcijski otpor

Fourierov zakon kondukcije u 3D:

$$\vec{Q} = -\lambda S t \text{grad} T \quad (20)$$

(ireverzibilni disipativni proces)

Jednadžba (19) se može napisati kao:

$$Q = \frac{T_1 - T_2}{R} t \quad (21)$$

$R = \frac{\Delta x}{\lambda S}$ nazivamo toplinskim otporom kondukcije.

Konvekcijs

Konvekcijs je primarni oblik prijenosa topline kod požara. To je spontani ili prisilni prijenos topline kroz fluid (tekućina, plin) strujanjem fluida.

Konvekcija

Konvekcija je primarni oblik prijenosa topline kod požara. To je spontani ili prisilni prijenos topline kroz fluid (tekućina, plin) strujanjem fluida.

Newtonov zakon konvekcije:

$$Q = hSt\Delta T = hS(T_1 - T_2)t \quad (22)$$

gdje su h – konvekcijski toplinski koeficijent, S – promatrana površina čvrste plohe uz koju struji fluid i kroz koju ulazi (izlazi) topline, T_1, T_2 temperature fluida neposredno uz promatranu čvrstu plohu i daleko od nje, t – vrijeme prijenosa topline.

Konvekcija

Konvekcija je primarni oblik prijenosa topline kod požara. To je spontani ili prisilni prijenos topline kroz fluid (tekućina, plin) strujanjem fluida.

Newtonov zakon konvekcije:

$$Q = hSt\Delta T = hS(T_1 - T_2)t \quad (22)$$

gdje su h – konvekcijski toplinski koeficijent, S – promatrana površina čvrste plohe uz koju struji fluid i kroz koju ulazi (izlazi) topline, T_1, T_2 temperature fluida neposredno uz promatranu čvrstu plohu i daleko od nje, t – vrijeme prijenosa topline.

Konvekcijski otpor

Slično Fourierovom zakonu kondukcije (21), Newtonov zakon konvekcije (22) se može napisati kao:

$$Q = \frac{T_1 - T_2}{R} t \quad (23)$$

Konvekcijski otpor

Slično Fourierovom zakonu kondukcije (21), Newtonov zakon konvekcije (22) se može napisati kao:

$$Q = \frac{T_1 - T_2}{R} t \quad (23)$$

$R = \frac{1}{hS}$ nazivamo toplinskim otporom konvekcije.

Konvekcijski otpor

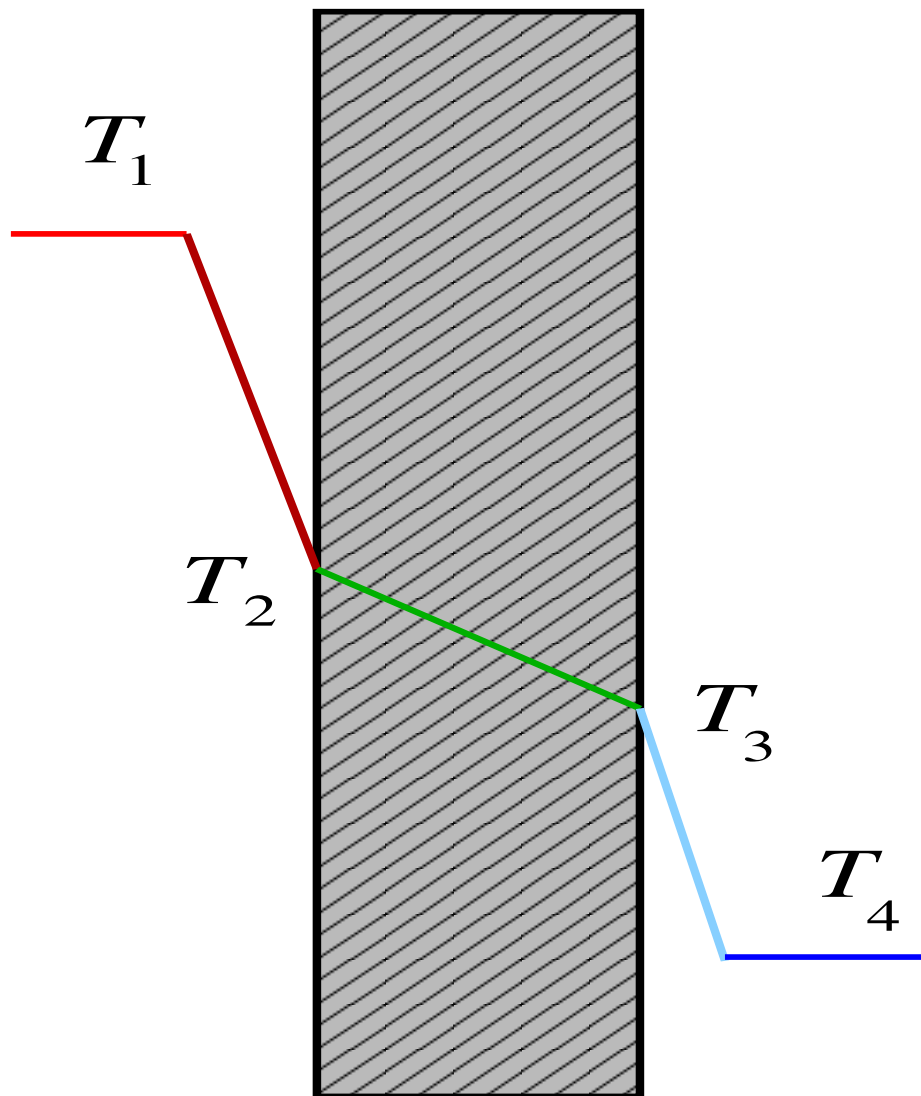
Slično Fourierovom zakonu kondukcije (21), Newtonov zakon konvekcije (22) se može napisati kao:

$$Q = \frac{T_1 - T_2}{R} t \quad (23)$$

$R = \frac{1}{hS}$ nazivamo toplinskim otporom konvekcije.

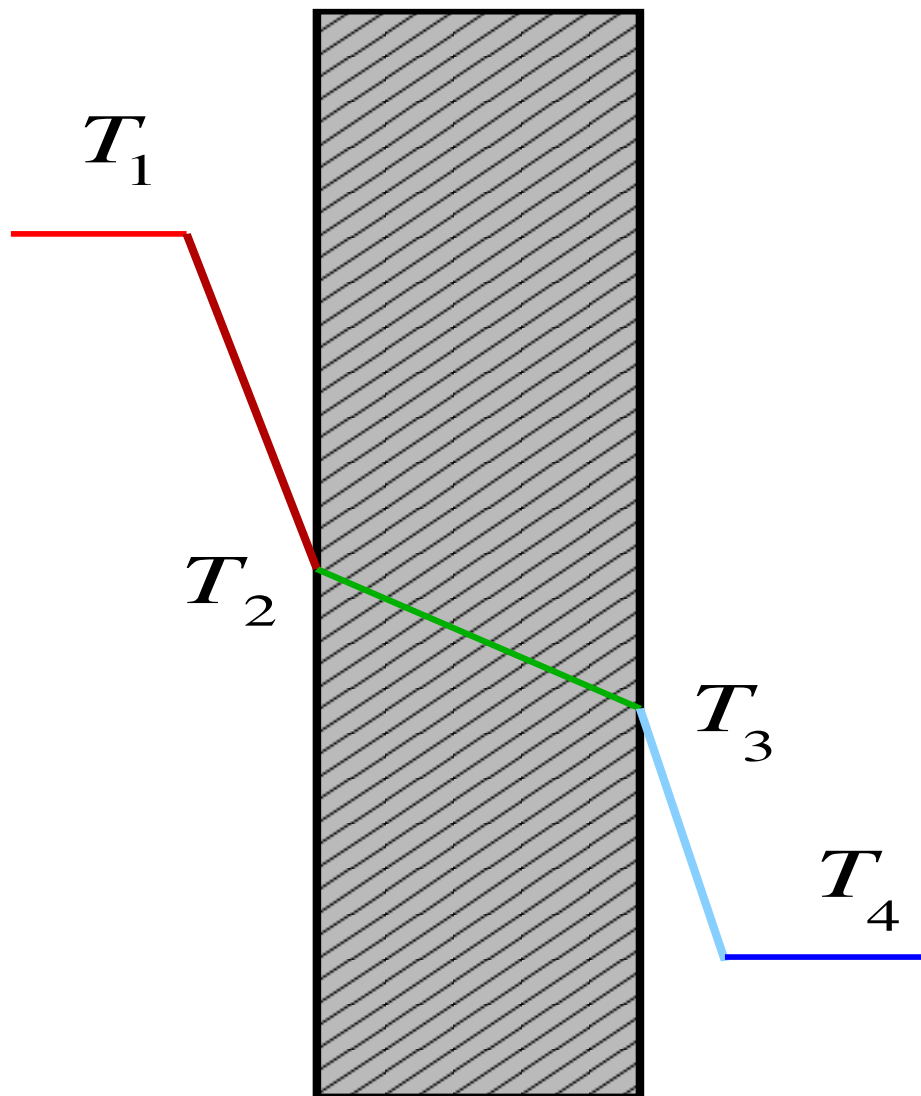
h se dobiva mjerenjem ili se računa kompjuterskim simulacijama; vrijednosti za razne fluide i/ili razne uvjete se razlikuju za nekoliko redova veličine

Kombinacije



Na nižim temperaturama, pa čak i kod požara u zatvorenim prostorima, dovoljno je kombinirati samo konvekciju i kondukciju, za određivanje ukupno prenesene topline.

Kombinacije



Na nižim temperaturama, pa čak i kod požara u zatvorenim prostorima, dovoljno je kombinirati samo konvekciju i kondukciju, za određivanje ukupno prenesene topline.

Na višim temperaturama moramo uzeti u obzir i zračenje

Zračenje crnog tijela

Crno tijelo ne propušta i ne reflektira već samo absorbira upadno zračenje ili se jednostavno grije, a emitira zračenje svih frekvencija.

Zračenje crnog tijela

Crno tijelo ne propušta i ne reflektira već samo absorbira upadno zračenje ili se jednostavno grije, a emitira zračenje svih frekvencija.

izlaz (zračenje) – sve frekvencije (sve boje + infracrveno +ultra–ljubičasto zračenje)

ulaz – dovoljna jedna frekvencija (jedna boja)

ili grijanje

~~refleksija~~

~~transparencija~~

crno tijelo

Zračenje crnog tijela

Crno tijelo ne propušta i ne reflektira već samo absorbira upadno zračenje ili se jednostavno grije, a emitira zračenje svih frekvencija.

izlaz (zračenje) – sve frekvencije (sve boje + infracrveno +ultra–ljubičasto zračenje)

ulaz – dovoljna jedna frekvencija (jedna boja)

ili grijanje

~~refleksija~~

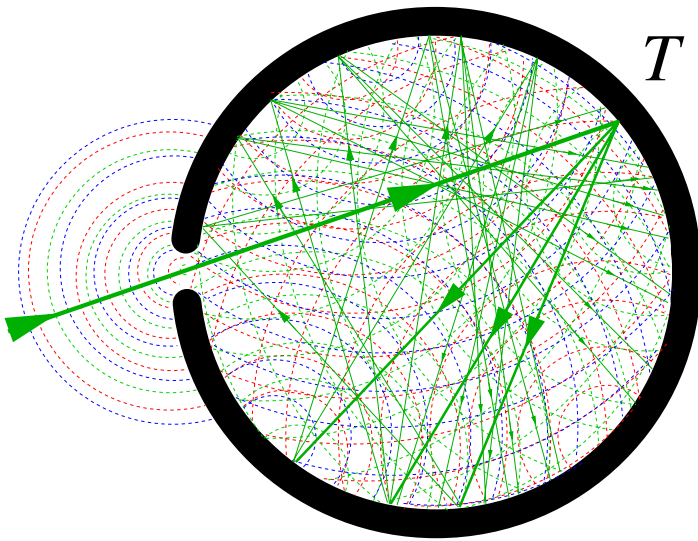
~~transparencija~~

crno tijelo

Tijelo je u toplinskoj ravnoteži, na konstantnoj temperaturi T

Modeliranje izvora

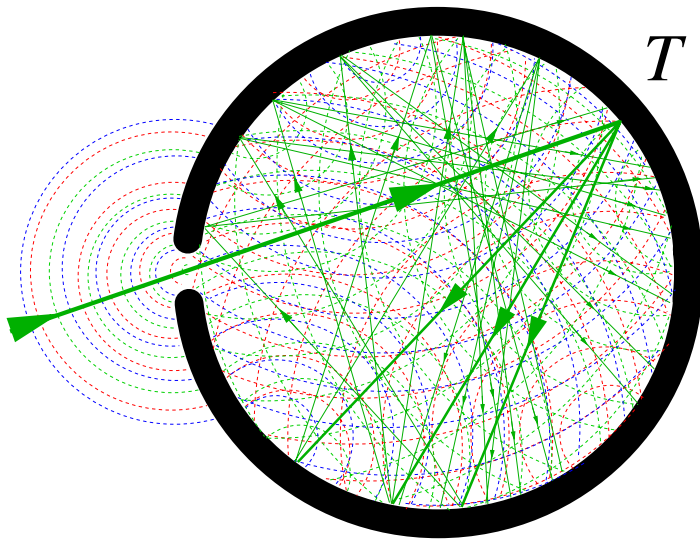
Za praktičnu realizaciju crnog tijela često se koristi šupljina kao ova prikazana na slici.



Svrha ovog oblika je da se maksimalno onemogući refleksija. Ovdje je prikazana ulazna zelena laserska zraka koja održava crno tijelo na temperaturi T . Crno tijelo istovremeno absorbira zelenu lasersku zraku i zrači na svim frekvencijama (u svim bojama).

Modeliranje izvora

Za praktičnu realizaciju crnog tijela često se koristi šupljina kao ova prikazana na slici.



Svrha ovog oblika je da se maksimalno onemogući refleksija. Ovdje je prikazana ulazna zelena laserska zraka koja održava crno tijelo na temperaturi T . Crno tijelo istovremeno absorbira zelenu lasersku zraku i zrači na svim frekvencijama (u svim bojama).

Šupljina će nam ujedno poslužiti kao model izvora zračenja koji će nam omogućiti da lakše izvedemo konačne formule kasnije.

Modeliranje zračenja

U tijelu na temperaturi T atomi imaju određenu prosječnu energiju, što znači da se elektroni u njima stalno ekscitiraju.

Modeliranje zračenja

U tijelu na temperaturi T atomi imaju određenu prosječnu energiju, što znači da se elektroni u njima stalno ekscitiraju.

Prilikom njihove deekscitacije atom emitira svjetlost (fotone) točno određenih frekvencija.

Modeliranje zračenja

U tijelu na temperaturi T atomi imaju određenu prosječnu energiju, što znači da se elektroni u njima stalno ekscitiraju.

Prilikom njihove deekscitacije atom emitira svjetlost (fotone) točno određenih frekvencija.

Ovo ograničenje na frekvencije koje dozvoljavaju energetske nivoi atoma koristimo za spektralnu identifikaciju vrsta atoma i spojeva prilikom izgaranja—njihova spektralna “legitimacija”.

Modeliranje zračenja

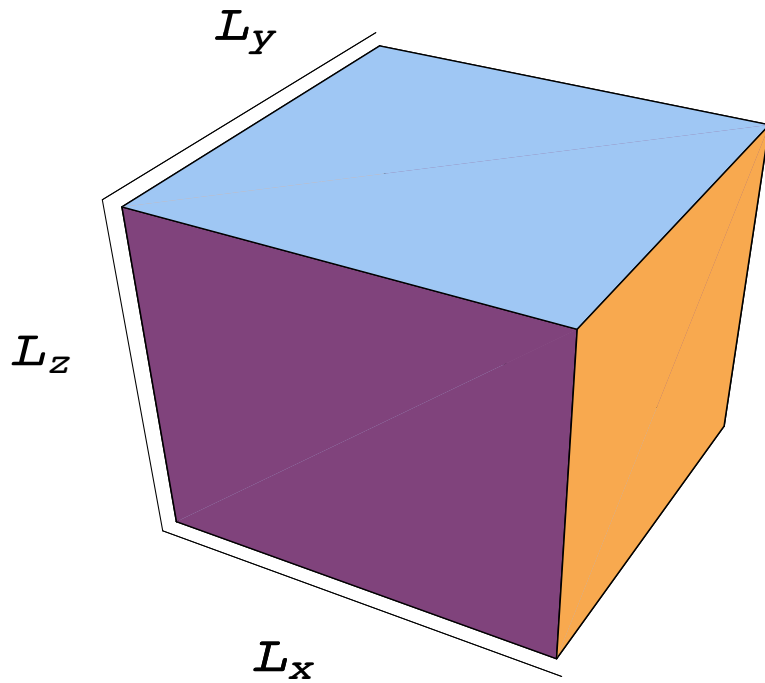
U tijelu na temperaturi T atomi imaju određenu prosječnu energiju, što znači da se elektroni u njima stalno ekscitiraju.

Prilikom njihove deekscitacije atom emitira svjetlost (fotone) točno određenih frekvencija.

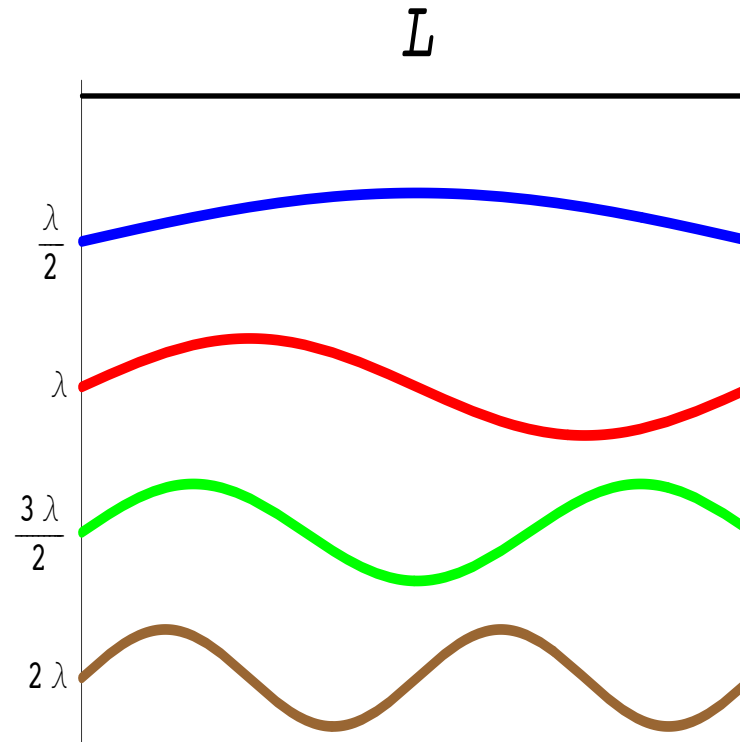
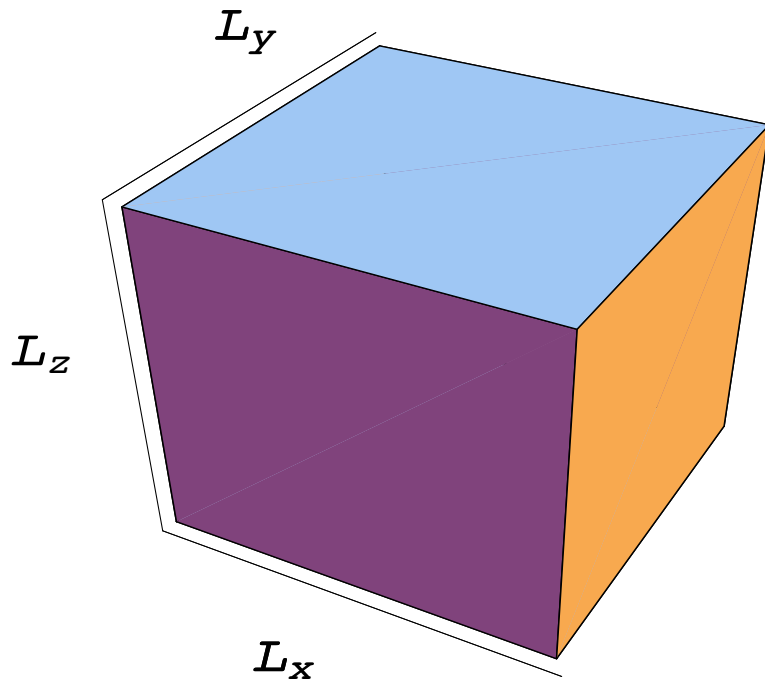
Ovo ograničenje na frekvencije koje dozvoljavaju energetske nivoi atoma koristimo za spektralnu identifikaciju vrsta atoma i spojeva prilikom izgaranja—njihova spektralna “legitimacija”.

Te “kvantizirane” frekvencije simuliramo jednostavnim modelom stojnih valova u kocki s bridovima duljine L .

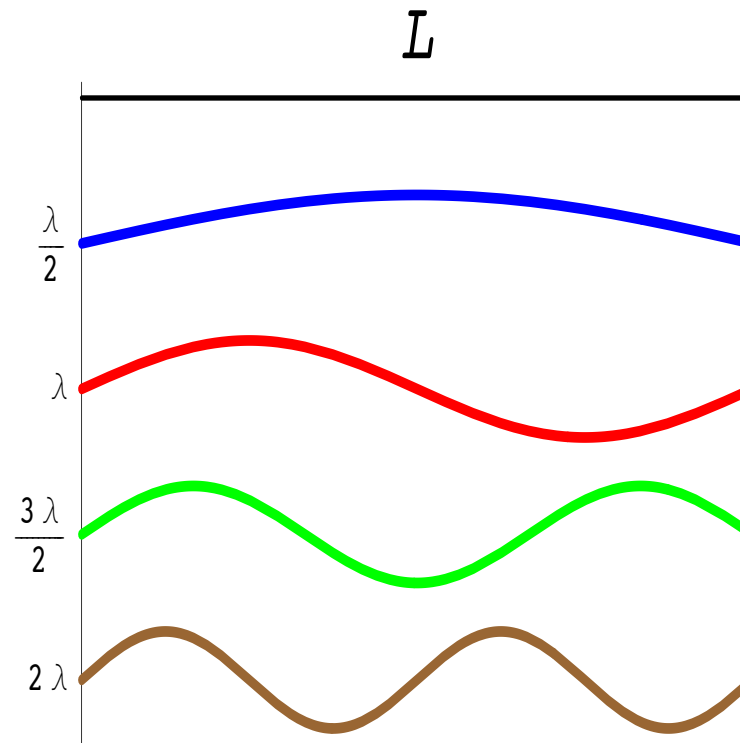
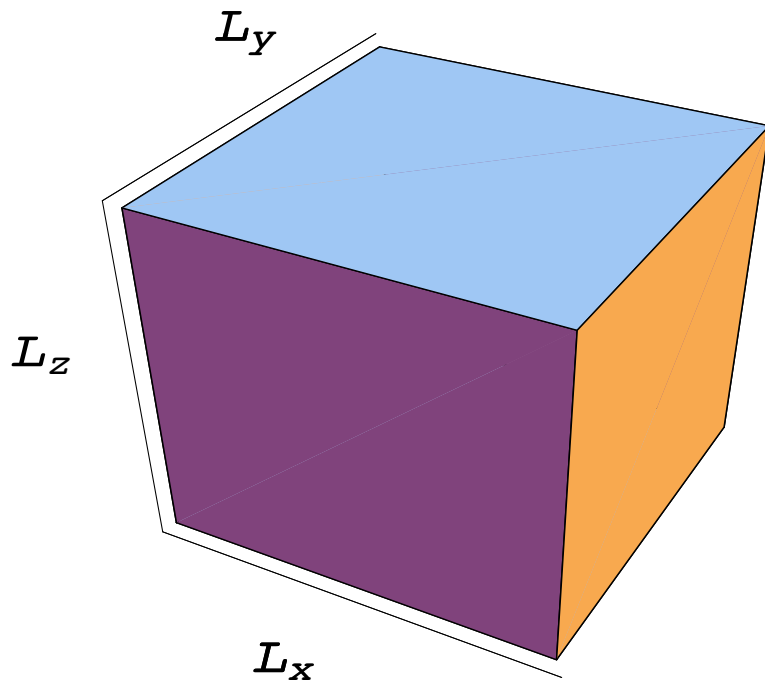
Stojni valovi



Stojni valovi



Stojni valovi



Valne duljine stojnih valova moraju zadovoljavati uvjete:

$$n_x \frac{\lambda}{2} = L_x, \quad n_y \frac{\lambda}{2} = L_y, \quad n_z \frac{\lambda}{2} = L_z, \quad n_x, n_y, n_z = 1, \dots, N$$

Broj stanja fotona

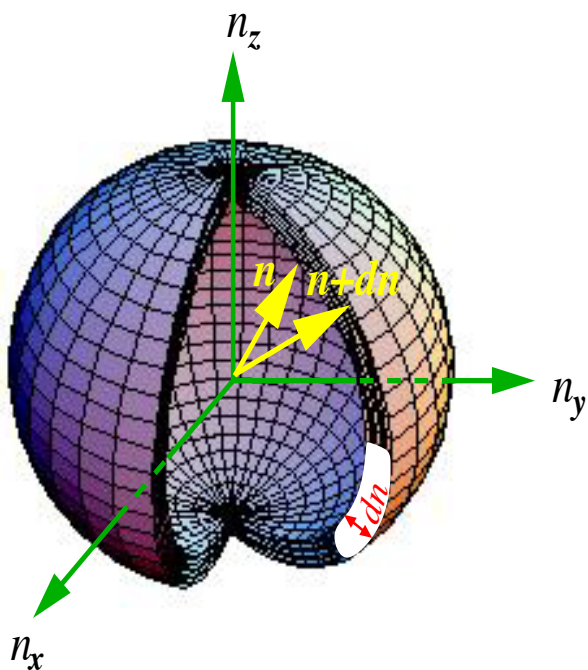
Frekvencija pojedinih stanja (stojnih valova; u materijalu—emitiranih fotona) je:

$$\nu = \frac{ck}{2\pi} = \frac{c}{2L} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} = \frac{cn}{2L}$$

Broj stanja fotona

Frekvencija pojedinih stanja (stojnih valova; u materijalu—emitiranih fotona) je:

$$\nu = \frac{ck}{2\pi} = \frac{c}{2L} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} = \frac{cn}{2L}$$



Broj stanja između n i $n + dn$, dakle, između ν i $\nu + d\nu$, je $dn = \frac{2L}{c} d\nu$.

Volumen ljuske u prvom oktantu je

$$d\mu = \frac{\pi}{2} n^2 dn = \frac{4\pi L^3}{c^3} \nu^2 d\nu$$

(Negativna stanja u ostalim oktantima nemaju fizikalni smisao.)

Ukupan broj stanja

Budući da imamo dvije nezavisne ravnine polarizacije fotona (dva nezavisna stanja), trebamo rezultat pomnožiti s 2 i podijeliti s volumenom L^3 da bismo dobili *ukupan broj fotonskih stanja* u intervalu $d\nu$ po jedinici volumena:

$$\frac{8\pi}{c^3} \nu^2 d\nu = g(\nu) d\nu \quad (24)$$

Ukupan broj stanja

Budući da imamo dvije nezavisne ravnine polarizacije fotona (dva nezavisna stanja), trebamo rezultat pomnožiti s 2 i podijeliti s volumenom L^3 da bismo dobili *ukupan broj fotonskih stanja* u intervalu $d\nu$ po jedinici volumena:

$$\frac{8\pi}{c^3} \nu^2 d\nu = g(\nu) d\nu \quad (24)$$

($g(\nu)$ nazivamo gustoćom broja fotonskih stanja na frekvenciji ν)

Vjerojatnosti energija

Foton ima energiju u smjeru gibanja. Vjerojatnost da će u smjeru x imati energiju dE_x je $dw_x = f(E_x)dE_x$, gdje je f funkcija raspodjele energije. Analogno je $dw_y = f(E_y)dE_y$ i $dw_z = f(E_z)dE_z$.

Vjerojatnosti energija

Foton ima energiju u smjeru gibanja. Vjerojatnost da će u smjeru x imati energiju dE_x je $dw_x = f(E_x)dE_x$, gdje je f funkcija raspodjele energije. Analogno je $dw_y = f(E_y)dE_y$ i $dw_z = f(E_z)dE_z$.

Vjerojatnosti neovisnih događaja se množe, pa je vjerojatnost da foton ima energiju u rasponu $d^3E = dE_x dE_y dE_z$ jednaka $d^3w = dw_x dw_y dw_z = \rho(E)d^3E$, gdje je:

$$\rho(E) = f(E_x)f(E_y)f(E_z) \quad (25)$$

Rastav energije

S druge strane i u relativističkoj i u klasičnoj teoriji mora vrijediti:

$$E = E_x + E_y + E_z \quad (26)$$

Rastav energije

S druge strane i u relativističkoj i u klasičnoj teoriji mora vrijediti:

$$E = E_x + E_y + E_z \quad (26)$$

(U klasičnoj mehanici to slijedi iz oblika za kinetičku energiju: $E = \frac{mv^2}{2} = \frac{m}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = E_x + E_y + E_z$.)

Isto dobivamo za relativističku energiju

$$E = m^2 v^2 c^2 + m_0^2 c^2 = m^2 c^2 (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) + m_0^2 c^2.)$$

Eksponencijalna vjerojatnost

Jedini način da vrijedi i (25) i (26) je da funkcija raspodjele energije ima eksponencijalni oblik:

$$f(E_x) = Ce^{-\alpha E_x}, \quad f(E_y) = Ce^{-\alpha E_y}, \quad f(E_z) = Ce^{-\alpha E_z}.$$

Eksponencijalna vjerojatnost

Jedini način da vrijedi i (25) i (26) je da funkcija raspodjele energije ima eksponencijalni oblik:

$$f(E_x) = Ce^{-\alpha E_x}, \quad f(E_y) = Ce^{-\alpha E_y}, \quad f(E_z) = Ce^{-\alpha E_z}.$$

Tada (25) dobiva oblik $\rho(E) = Ce^{-\alpha E} \quad (27)$

Eksponencijsalna vjerojatnost

Jedini način da vrijedi i (25) i (26) je da funkcija raspodjele energije ima eksponencijsalni oblik:

$$f(E_x) = Ce^{-\alpha E_x}, \quad f(E_y) = Ce^{-\alpha E_y}, \quad f(E_z) = Ce^{-\alpha E_z}.$$

Tada (25) dobiva oblik $\rho(E) = Ce^{-\alpha E}$ (27)

Energija jednog fotona je $h\nu$, gdje je h Planckova konstanta.
($h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Js)

Eksponencijalna vjerojatnost

Jedini način da vrijedi i (25) i (26) je da funkcija raspodjele energije ima eksponencijalni oblik:

$$f(E_x) = Ce^{-\alpha E_x}, \quad f(E_y) = Ce^{-\alpha E_y}, \quad f(E_z) = Ce^{-\alpha E_z}.$$

Tada (25) dobiva oblik $\rho(E) = Ce^{-\alpha E} \quad (27)$

Energija jednog fotona je $h\nu$, gdje je h Planckova konstanta.
($h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$)

U našem slučaju imamo N fotona, pa je $E = Nh\nu$ i
 $\rho(E) = \rho(N, \nu)$.

Temperatura

Implicitno $\rho(E)$ ovisi i o temperaturi T jer ona određuje energiju zračenja, pa dakle i vjerojatnost da će neki fotoni imati energiju E .

Temperatura

Implicitno $\rho(E)$ ovisi i o temperaturi T jer ona određuje energiju zračenja, pa dakle i vjerojatnost da će neki fotoni imati energiju E .

α ima dimenziju E^{-1} i jedini je član koji može ovisiti o T .
Dakle, $\alpha = \alpha(T)$.

Temperatura

Implicitno $\rho(E)$ ovisi i o temperaturi T jer ona određuje energiju zračenja, pa dakle i vjerojatnost da će neki fotoni imati energiju E .

α ima dimenziju E^{-1} i jedini je član koji može ovisiti o T .
Dakle, $\alpha = \alpha(T)$.

Trebamo odrediti kakva je $\alpha(T)$ funkcija.

Temperatura

Implicitno $\rho(E)$ ovisi i o temperaturi T jer ona određuje energiju zračenja, pa dakle i vjerojatnost da će neki fotoni imati energiju E .

α ima dimenziju E^{-1} i jedini je član koji može ovisiti o T .
Dakle, $\alpha = \alpha(T)$.

Trebamo odrediti kakva je $\alpha(T)$ funkcija.

α^{-1} kao funkcija od T treba biti proporcionalna srednjoj energiji fotona na temperaturi T koja odgovara energiji $Nh\nu$ od N fotona.

Fotonski plin

Kod idealnog plina (str. 10) je prosječna kinetička energija jednoatomnih čestica plina linearno proporcionalna temperaturi plina $\langle E \rangle = \frac{3}{2}kT$

Fotonski plin

Kod idealnog plina (str. 10) je prosječna kinetička energija jednoatomnih čestica plina linearno proporcionalna temperaturi plina $\langle E \rangle = \frac{3}{2}kT$

Fotoni se također ponašaju kao čestice: gibaju se pravocrtno, sudaraju s drugim česticama i stijenkama, zadovoljavaju zakone o očuvanju količine gibanja i energije.

Fotonski plin

Kod idealnog plina (str. 10) je prosječna kinetička energija jednoatomnih čestica plina linearno proporcionalna temperaturi plina $\langle E \rangle = \frac{3}{2}kT$

Fotoni se također ponašaju kao čestice: gibaju se pravocrtno, sudaraju s drugim česticama i stijenkama, zadovoljavaju zakone o očuvanju količine gibanja i energije.

Zato, kod toplinskog zračenja (v. sliku na str. 73) s fotonima različitih frekvencija (energija) iz izvora na temperaturi T , govorimo o fotonskom plinu s prosječnom energijom također linearno proporcionalnom temperaturi plina $\langle E \rangle \sim T$

$$\alpha \text{ i } C$$

Slijedi da je $\alpha^{-1} \sim T$ i to ćemo pisati kao $\alpha = \frac{1}{kT}$.

α i C

Slijedi da je $\alpha^{-1} \sim T$ i to ćemo pisati kao $\alpha = \frac{1}{kT}$.

Konstanta proporcionalnosti k se mjerenjem pokazuje jednakom Boltzmannovoj konstanti (str. 10) preko Stefan-Boltzmannovog zakona koji slijedi niže.

(k se može i izračunati korištenjem Bose-Einsteinove statistike, ali to prelazi okvire ove prezentacije.)

$$\alpha \text{ i } C$$

Slijedi da je $\alpha^{-1} \sim T$ i to ćemo pisati kao $\alpha = \frac{1}{kT}$.

Konstanta proporcionalnosti k se mjerenjem pokazuje jednakom Boltzmannovoj konstanti (str. 10) preko Stefan-Boltzmannovog zakona koji slijedi niže.

(k se može i izračunati korištenjem Bose-Einsteinove statistike, ali to prelazi okvire ove prezentacije.)

Odredimo sad konstantu C iz (27). Suma vjerojatnosti za sve fotone frekvencije ν mora biti jednaka 1, odakle slijedi:

$$\sum_{N=1}^{\infty} \rho(N, \nu) = C \sum_{N=1}^{\infty} e^{\frac{-Nh\nu}{kT}} = C \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}} = 1$$

Energija zračenja

Prosječna energija zračenja frekvencije ν je suma umnožaka energije fotona na toj frekvenciji za N fotona— $Nh\nu$ —i vjerojatnosti— $\rho(\nu)$ —da ćemo u cjelokupnom zračenju imati N fotona te frekvencije:

$$\sum_{N=1}^{\infty} Nh\nu(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}})e^{-Nh\nu} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (28)$$

Energija zračenja

Prosječna energija zračenja frekvencije ν je suma umnožaka energije fotona na toj frekvenciji za N fotona— $Nh\nu$ —i vjerojatnosti— $\rho(\nu)$ —da ćemo u cjelokupnom zračenju imati N fotona te frekvencije:

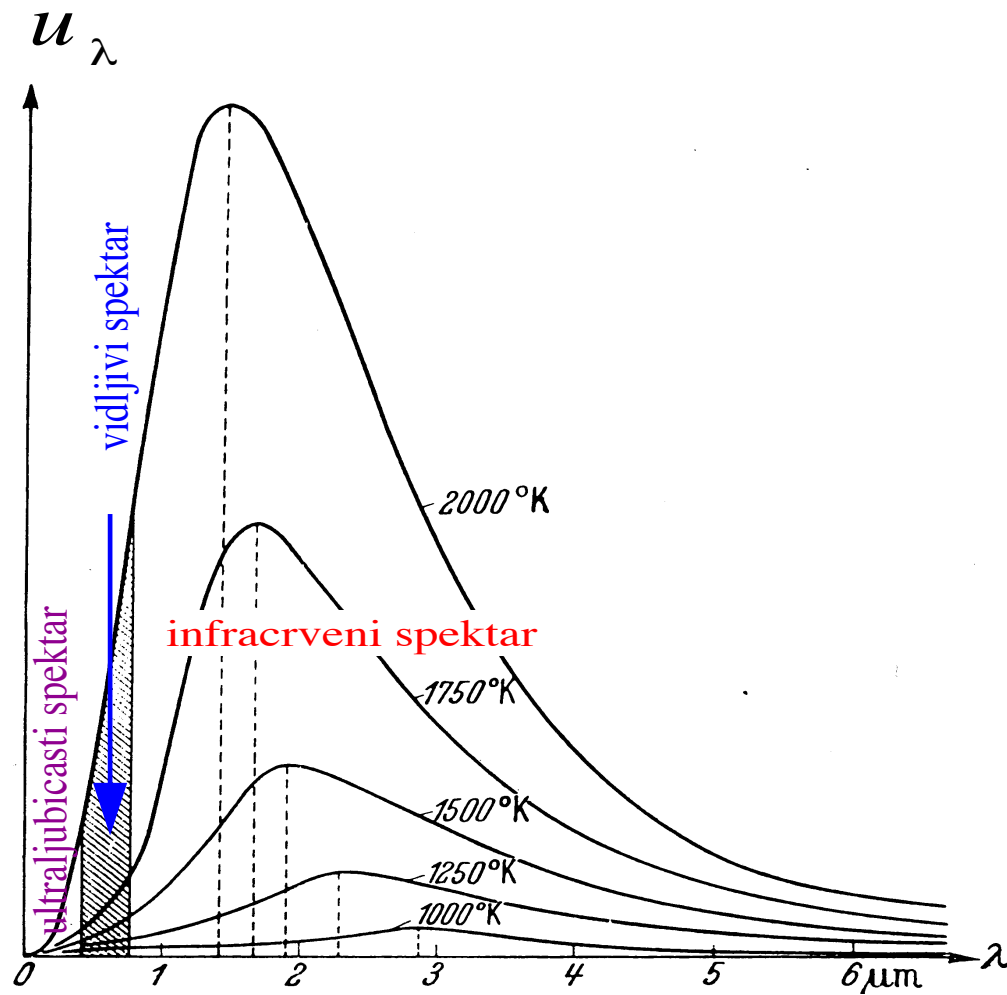
$$\sum_{N=1}^{\infty} Nh\nu(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}})e^{-Nh\nu} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (28)$$

Energija zračenja po jedinici volumena je umnožak broja stanja (24) i prosječne energije (28)

$$u_{\nu}(T)d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} = u_{\lambda}(T)d\lambda = \frac{8\pi}{\lambda^5} \frac{hcd\lambda}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \quad (29)$$

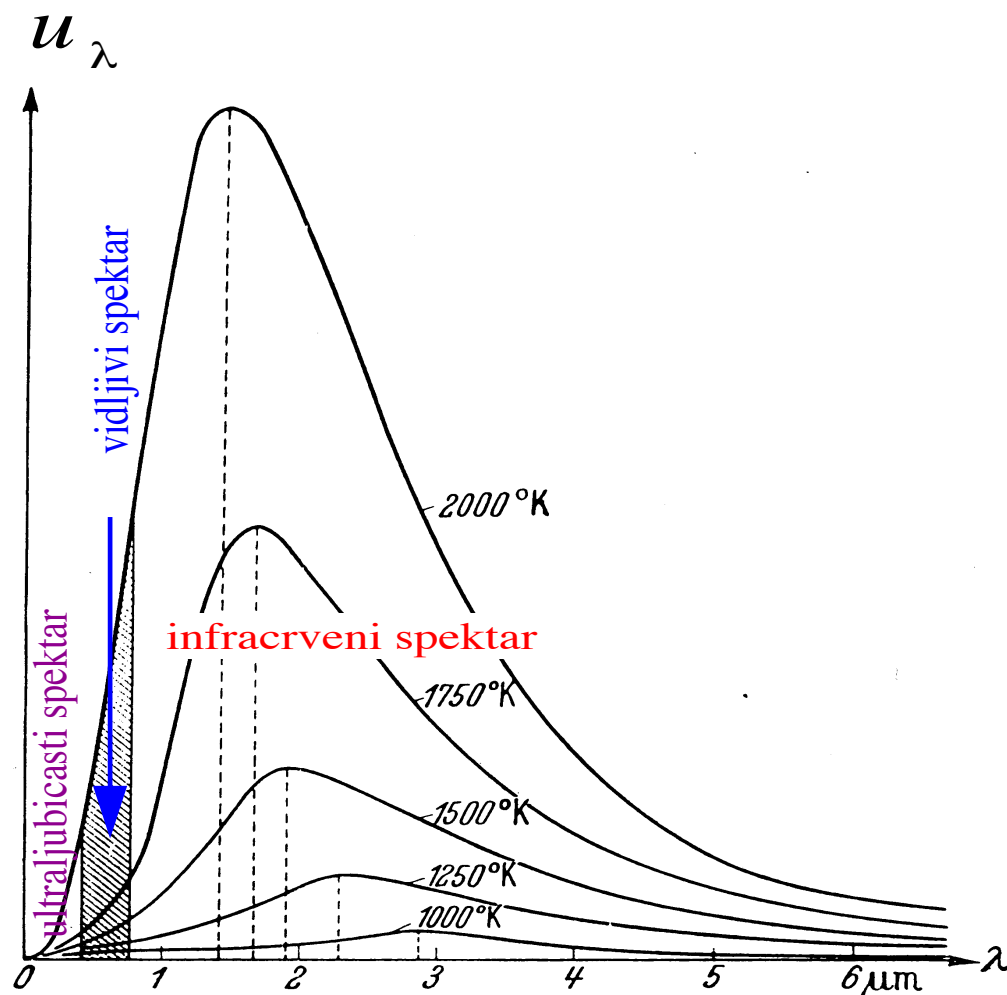
Planckova distribucija

Distribucija gustoće energije zračenja $u_\lambda(T)$



Planckova distribucija

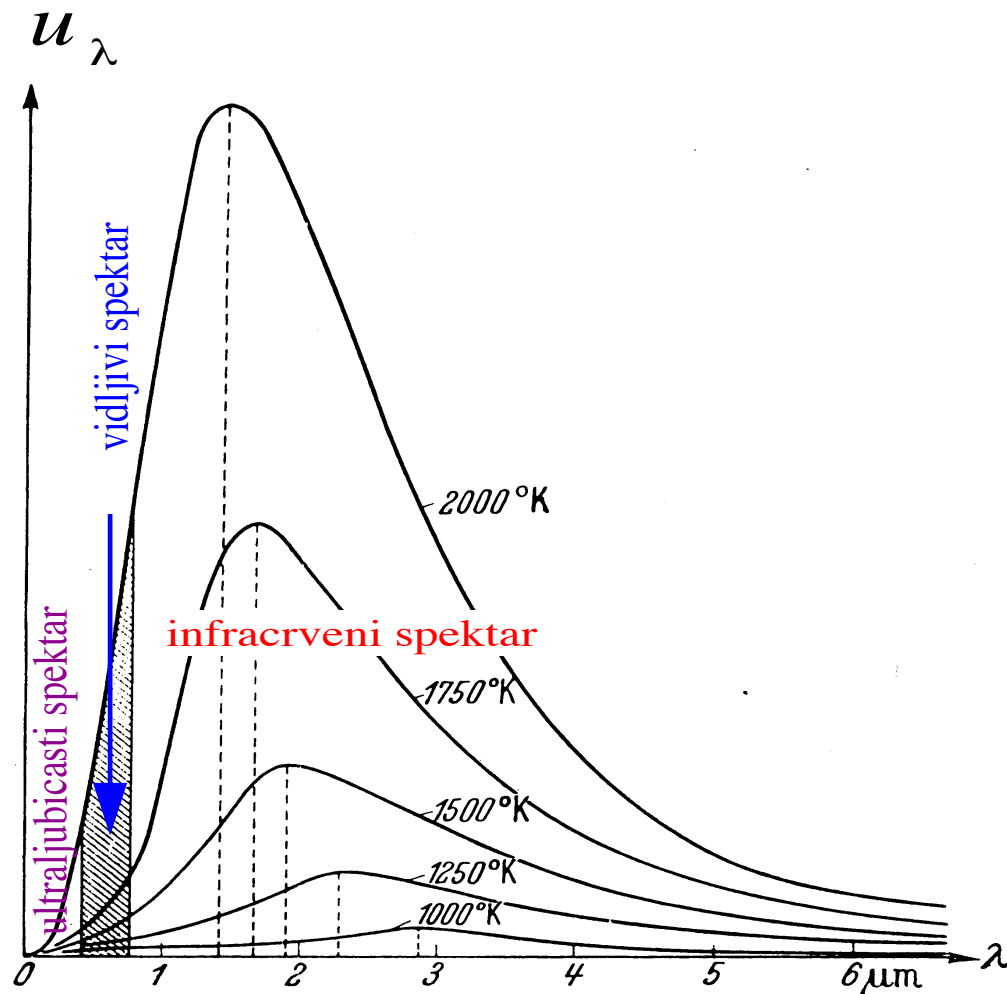
Distribucija gustoće energije zračenja $u_\lambda(T)$



Zračenje je fotonski plin: usporedi Planckovu distribuciju s Maxwellovim zakonom distribucije brzina čestica idealnog plina na str. 11

Planckova distribucija

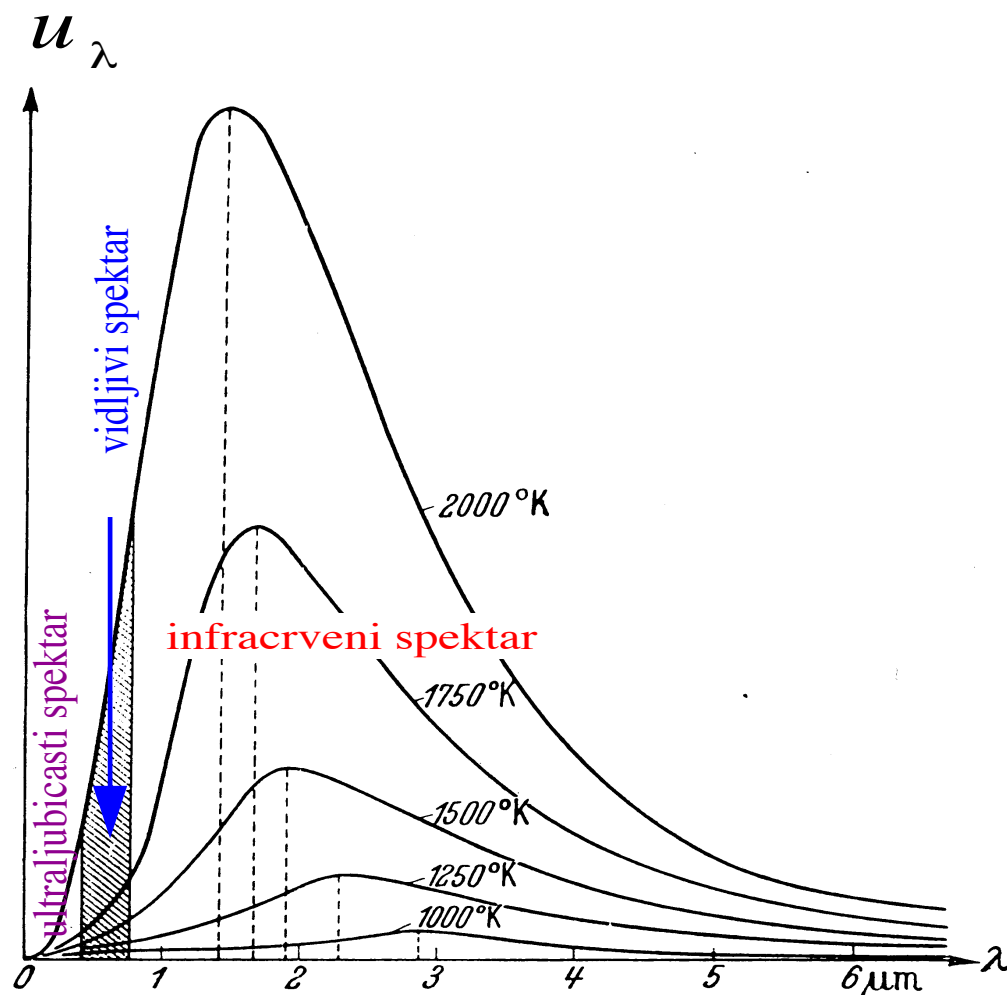
Distribucija gustoće energije zračenja $u_\lambda(T)$



Za sve toplinske izvore od praktičkog interesa, većina zračenja je u infracrvenom spektru.

Planckova distribucija

Distribucija gustoće energije zračenja $u_\lambda(T)$

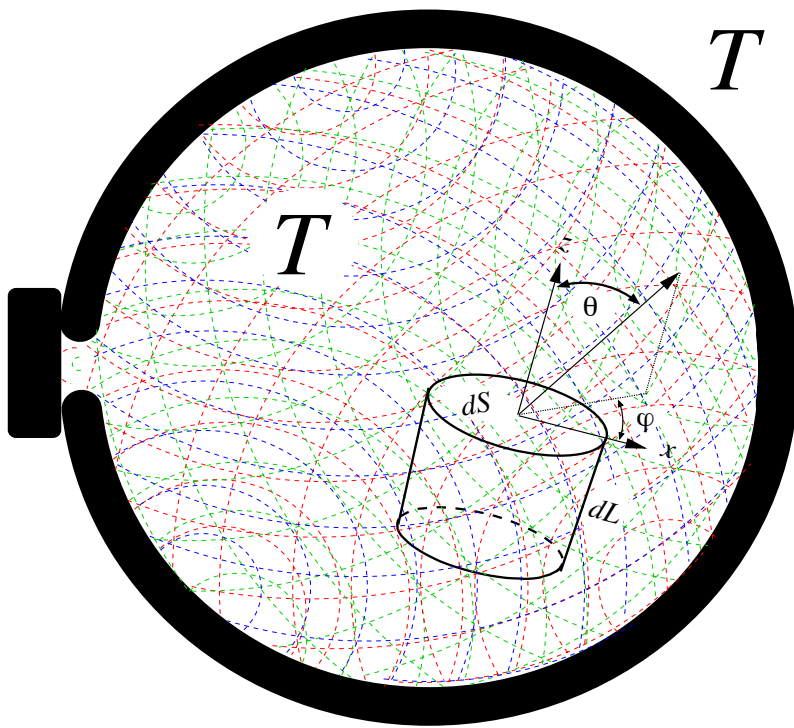


Plamen niže temperature nije značajan izvor toplinskog zračenja.

Intenzitet zračenja

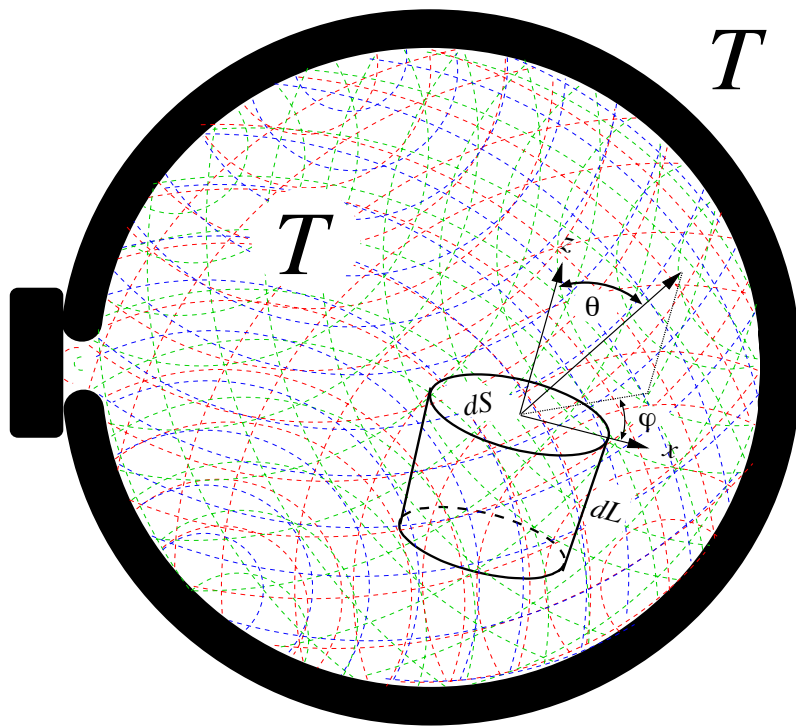
Intenzitet zračenja $I(\nu, T)$ je snaga (energija u jedinici vremena) zračenja frekvencije ν , na temperaturi T , po površini i po prostornom kutu.

Intenzitet zračenja



Promatrajmo energiju zračenja u zamišljenom cilindru s idealno reflektirajućim stjenkama plašta visine dL i šupljom bazom površine dS smještenom unutar “kugle crnog tijela” kao na slici. Računamo energiju du' po jedinici frekvencije unutar cilindra.

Intenzitet zračenja

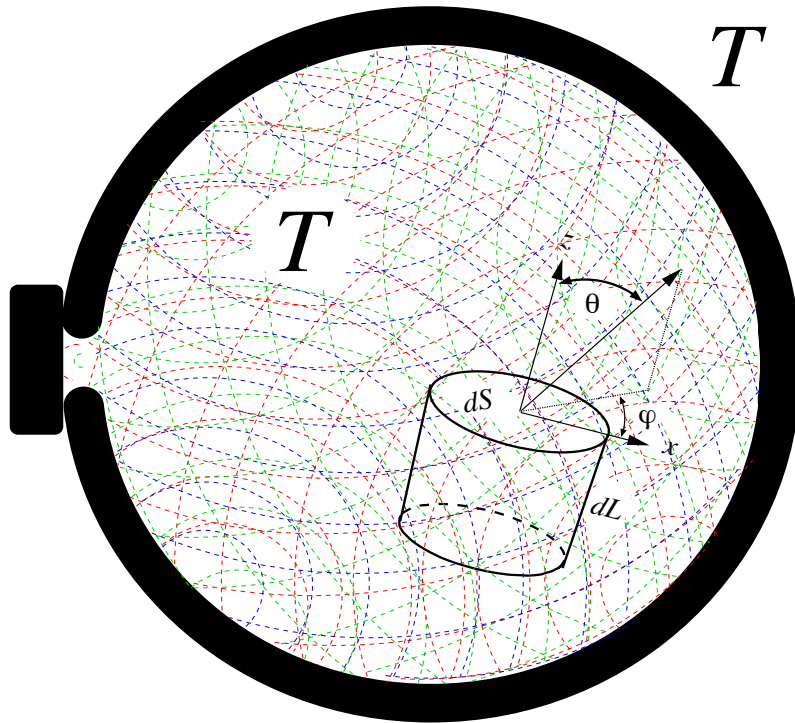


Zračenje intenziteta $I(\nu)$ ulazi u cilindar u θ, ϕ smjeru s obzirom na okomicu (os cilindra). Azimut ϕ se mijenja od 0 do 2π , a θ od 0 do $\pi/2$ kad zračenje ulazi kroz gornju bazu i od $\pi/2$ do π kad ulazi kroz donju bazu, dakle, ukupno od 0 do π .

Intenzitet zračenja

Zračenje je izotropno

→ količina koja ulazi u cilindar neovisna o azimutu ϕ .



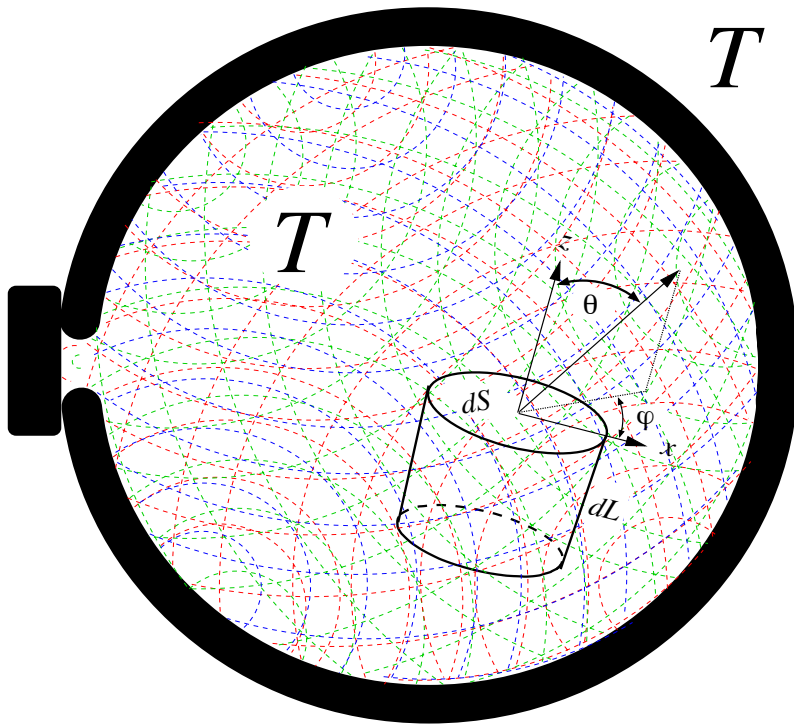
→ Vrijeme potrebno da zračenje napuni cilindar (od $t = 0$) ovisi samo o θ . Vertikalna komponenta brzine fotona je $c \cos \theta$, pa je $dt = dL / c \cos \theta$. Intenzitet zračenja se računa po jediničnoj površini okomitoj na smjer fotona; u smjeru θ se presjek zračenja kroz dS smanjuje na $\cos \theta dS$.

Intenzitet zračenja

Intenzitet zračenja računamo po jediničnoj površini okomitoj na smjer fotona: u smjeru θ se presjek zračenja kroz dS smanjuje na $\cos \theta dS$. Prema tome za energiju koja ispunjava volumen cilindra dobivamo:

$$\begin{aligned} du' &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi I(\nu, T) \frac{dL}{c \cos \theta} \cos \theta dS \sin \theta d\theta d\phi \\ &= \frac{2\pi}{c} I(\nu, T) dV \int_0^\pi \sin \theta d\theta = \frac{4\pi}{c} I(\nu, T) dV \quad (30) \end{aligned}$$

Intenzitet zračenja

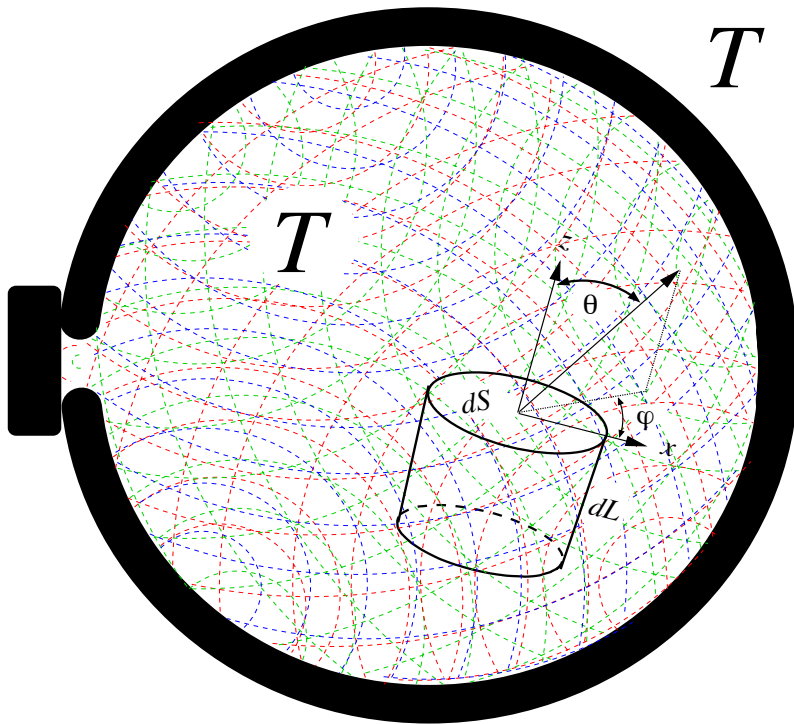


Budući da je $dV = dLdS$ volumen cilindra, iz (29) i (30) slijedi ($u = du'/dV$):

$$I(\nu, T) = \frac{c}{4\pi} u_\nu(T)$$

$$= \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (30)$$

Intenzitet zračenja



Budući da je $dV = dLdS$ volumen cilindra, iz (29) i (30) slijedi ($u = du'/dV$):

$$I(\nu, T) = \frac{c}{4\pi} u_\nu(T)$$
$$= \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (30)$$

No više nego intenzitet (snaga) zračenja po pojedinim frekvencijama, od praktičnog interesa je ukupna snaga po svim frekvencijama.

Stefan-Boltzmann-ov zakon

Ukupan intenzitet (snagu) zračenja, kojeg nazivamo *tokom* (ili *fluksom*) zračenja s površine crnog tijela, dobivamo integriranjem $I(\nu)$ iz jednadžbe (30) po svim frekvencijama:

$$I(T) = \int_0^\infty \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} = \frac{2k^4\pi^5}{15c^2h^3} T^4$$

Stefan-Boltzmann-ov zakon

Ukupan intenzitet (snagu) zračenja, kojeg nazivamo *tokom* (ili *fluksom*) zračenja s površine crnog tijela, dobivamo integriranjem $I(\nu)$ iz jednadžbe (30) po svim frekvencijama:

$$I(T) = \int_0^\infty \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} = \frac{2k^4\pi^5}{15c^2h^3} T^4$$

To je *Stefan-Boltzmann-ov zakon*:

$$\boxed{I(T) = \sigma T^4} \quad (32)$$

Stefan-Boltzmann-ov zakon

Ukupan intenzitet (snagu) zračenja, kojeg nazivamo *tokom* (ili *fluksom*) zračenja s površine crnog tijela, dobivamo integriranjem $I(\nu)$ iz jednadžbe (30) po svim frekvencijama:

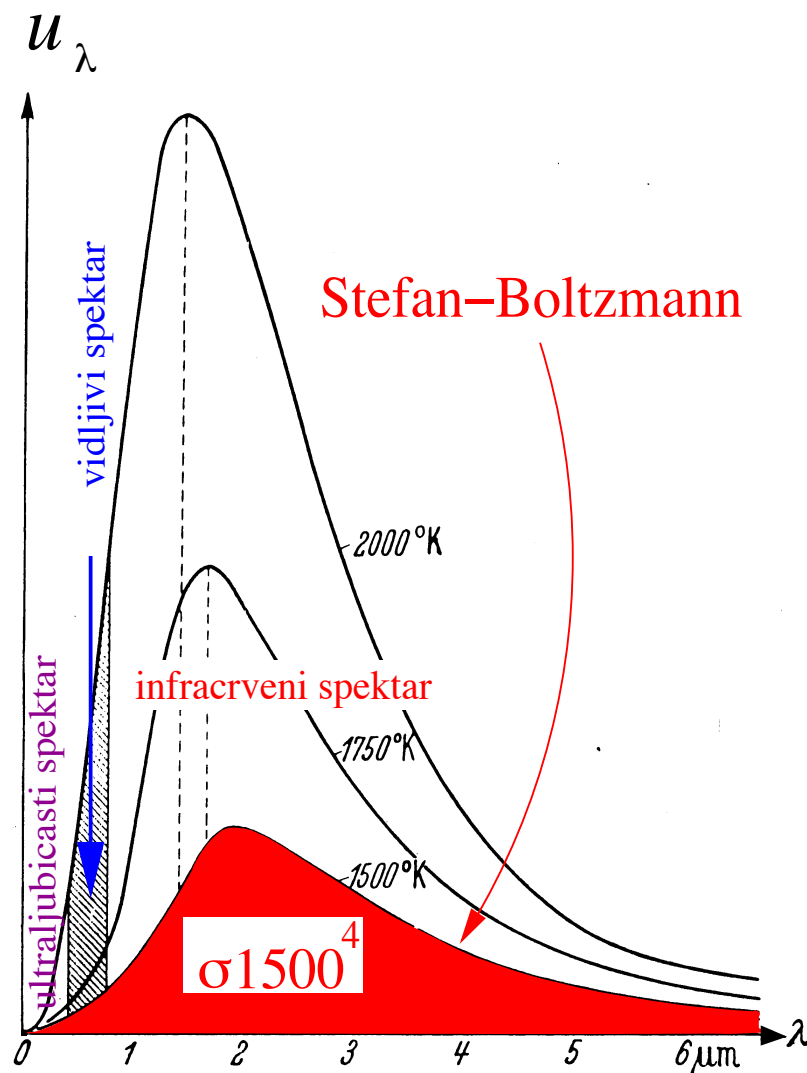
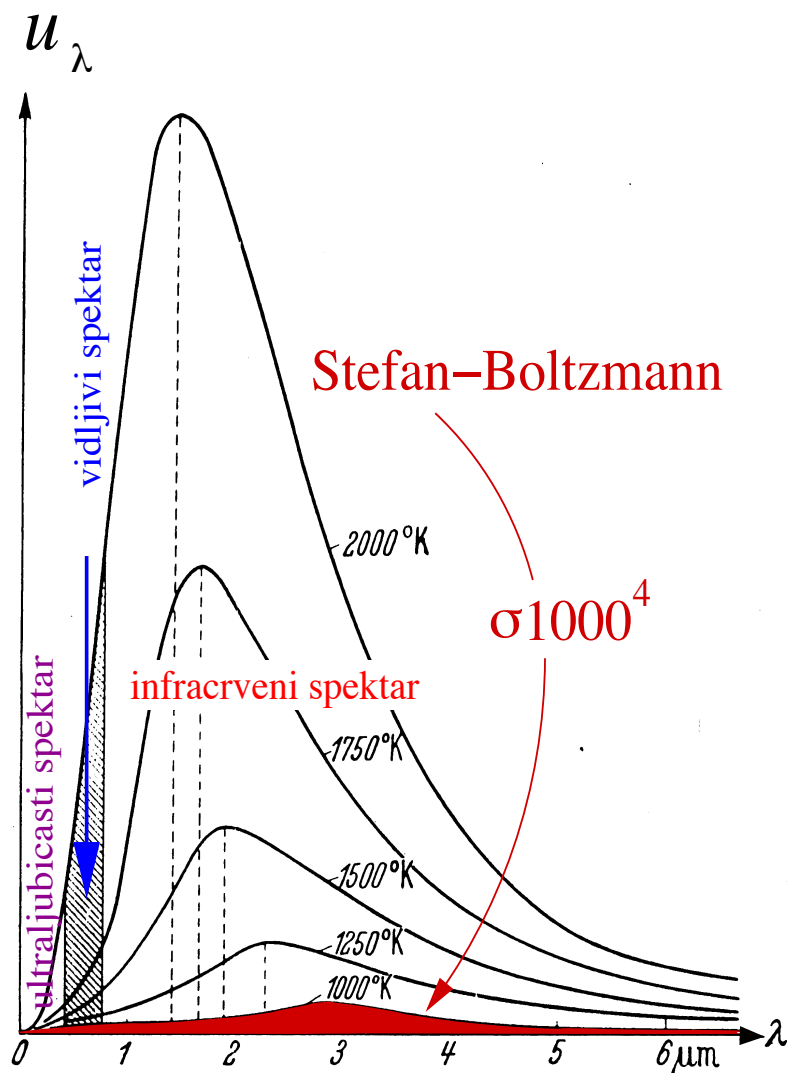
$$I(T) = \int_0^\infty \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} = \frac{2k^4\pi^5}{15c^2h^3} T^4$$

To je *Stefan-Boltzmann-ov zakon*:

$$\boxed{I(T) = \sigma T^4} \quad (32)$$

$\sigma = \frac{2k^4\pi^5}{15c^2h^3} = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$ je *Stefan-Boltzmann-ova konstanta*

Grafički prikaz S-B-a



Primjene

Stefan-Boltzmann-ov zakon nam kaže da je na dvostruko višoj temperaturi ukupna snaga zračenja 16 puta veća i zato ukupno zračenje treba uzeti u obzir prilikom simulacija požara, posebno kod visoko-temperaturnih sagorijevanja i flashovera.

http://fire.nist.gov/videotest/xmasTreeVideos/tree_fire.mpg

Primjene

Stefan-Boltzmann-ov zakon nam kaže da je na dvostruko višoj temperaturi ukupna snaga zračenja 16 puta veća i zato ukupno zračenje treba uzeti u obzir prilikom simulacija požara, posebno kod visoko-temperaturnih sagorijevanja i flashovera.

http://fire.nist.gov/videotest/xmasTreeVideos/tree_fire.mpg

Poznavanje zračenja za odabrane frekvencije je važno za simulaciju požara i za mjerenja temperature i određivanje vrste izgaranja i distribucije po frekvencijama. Ako možemo odrediti maksimalan tok, onda primijenjujemo *Wienov zakon* →

Wien-ov zakon

Pođimo od λ -oblika jednadžbe (30): $I(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}$ i potražimo za koji λ dobivamo maximum:

$$\frac{dI(\lambda, T)}{d\lambda} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{hc}{\lambda_{\max} kT} = 5(1 - e^{-hc/\lambda_{\max} kT})$$

Wien-ov zakon

Pođimo od λ -oblika jednadžbe (30): $I(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}$ i potražimo za koji λ dobivamo maximum:

$$\frac{dI(\lambda, T)}{d\lambda} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{hc}{\lambda_{\max} kT} = 5(1 - e^{-hc/\lambda_{\max} kT})$$

Odmah vidimo da je rješenje $hc/\lambda_{\max} kT \approx 5$.

Wien-ov zakon

Pođimo od λ -oblika jednadžbe (30): $I(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}$ i potražimo za koji λ dobivamo maximum:

$$\frac{dI(\lambda, T)}{d\lambda} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{hc}{\lambda_{\max} kT} = 5(1 - e^{-hc/\lambda_{\max} kT})$$

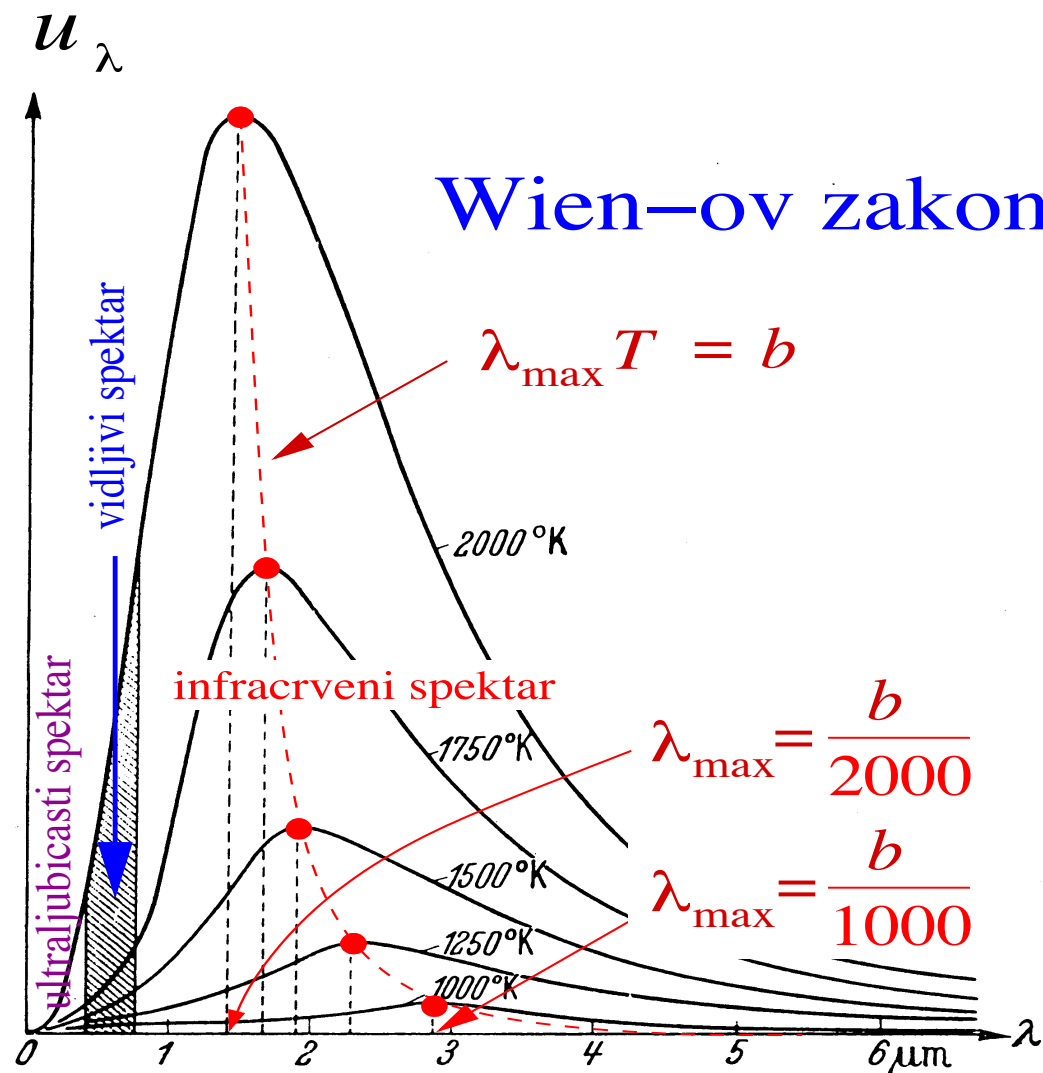
Odmah vidimo da je rješenje $hc/\lambda_{\max} kT \approx 5$.

Numeričkim računanjem se dobiva Wienov zakon

$$\boxed{\lambda_{\max} T = b} \quad b = 2.898 \cdot 10^{-3} \text{ K} \cdot \text{m}$$

Crtkane linije na slici na str. 85 prikazuju $\lambda_{\max}$ za tamo prikazane temperature

Grafički prikaz Wien-a



Absorpcija, refleksija, transmisija

Kad je neko realistično tijelo ozračeno, onda ono dio energije zračenja može absorbirati (faktor absorpcije α), reflektirati (faktor refleksije ρ) i transmitirati (faktor transmisije τ):

$$\alpha + \rho + \tau = 1 \quad (33)$$

Absorpcija, refleksija, transmisija

Kad je neko realistično tijelo ozračeno, onda ono dio energije zračenja može absorbirati (faktor absorpcije α), reflektirati (faktor refleksije ρ) i transmitirati (faktor transmisije τ):

$$\alpha + \rho + \tau = 1 \quad (33)$$

Većina krutih tijela, čak i kad su transparentna u vidljivom području, nije transparentna za infracrveno zračenje. Dakle, za naše primjene, (33) se pojednostavljuje u

$$\alpha + \rho = 1$$

Absorpcija, refleksija, transmisija

Kad je neko realistično tijelo ozračeno, onda ono dio energije zračenja može absorbirati (faktor absorpcije α), reflektirati (faktor refleksije ρ) i transmitirati (faktor transmisije τ):

$$\alpha + \rho + \tau = 1 \quad (33)$$

Većina krutih tijela, čak i kad su transparentna u vidljivom području, nije transparentna za infracrveno zračenje. Dakle, za naše primjene, (33) se pojednostavljuje u

$$\alpha + \rho = 1$$

Za plinove je obrnuto: $\alpha + \tau = 1$

Sivo tijelo

Intenzitet zračenja (emisija) *sivog* (realističnog) tijela I_s je manji od onog za crno tijelo I : $I_s(T) = \epsilon I(T) = \sigma T^4$, gdje je $\epsilon(T) < 1$ faktor ukupne emisije.

Sivo tijelo

Intenzitet zračenja (emisija) *sivog* (realističnog) tijela I_s je manji od onog za crno tijelo I : $I_s(T) = \epsilon I(T) = \sigma T^4$, gdje je $\epsilon(T) < 1$ faktor ukupne emisije.

Analogno je monokromatski (v. str. 85):

$$I_s(\lambda, T) = \epsilon_\lambda I(\lambda, T),$$

gdje je $\epsilon_\lambda(T)$ faktor monokromatske emisije.

Sivo tijelo

Intenzitet zračenja (emisija) *sivog* (realističnog) tijela I_s je manji od onog za crno tijelo I : $I_s(T) = \epsilon I(T) = \sigma T^4$, gdje je $\epsilon(T) < 1$ faktor ukupne emisije.

Analogno je monokromatski (v. str. 85):

$$I_s(\lambda, T) = \epsilon_\lambda I(\lambda, T),$$

gdje je $\epsilon_\lambda(T)$ faktor monokromatske emisije.

Faktor monokromatske emisije i faktor monokromatske absorpcije $\alpha_\lambda(T)$ su na danoj frekvenciji i temperaturi jednaki: $\alpha_\lambda(T) = \epsilon_\lambda(T)$

Sivo tijelo

Intenzitet zračenja (emisija) *sivog* (realističnog) tijela I_s je manji od onog za crno tijelo I : $I_s(T) = \epsilon I(T) = \sigma T^4$, gdje je $\epsilon(T) < 1$ faktor ukupne emisije.

Analogno je monokromatski (v. str. 85):

$$I_s(\lambda, T) = \epsilon_\lambda I(\lambda, T),$$

gdje je $\epsilon_\lambda(T)$ faktor monokromatske emisije.

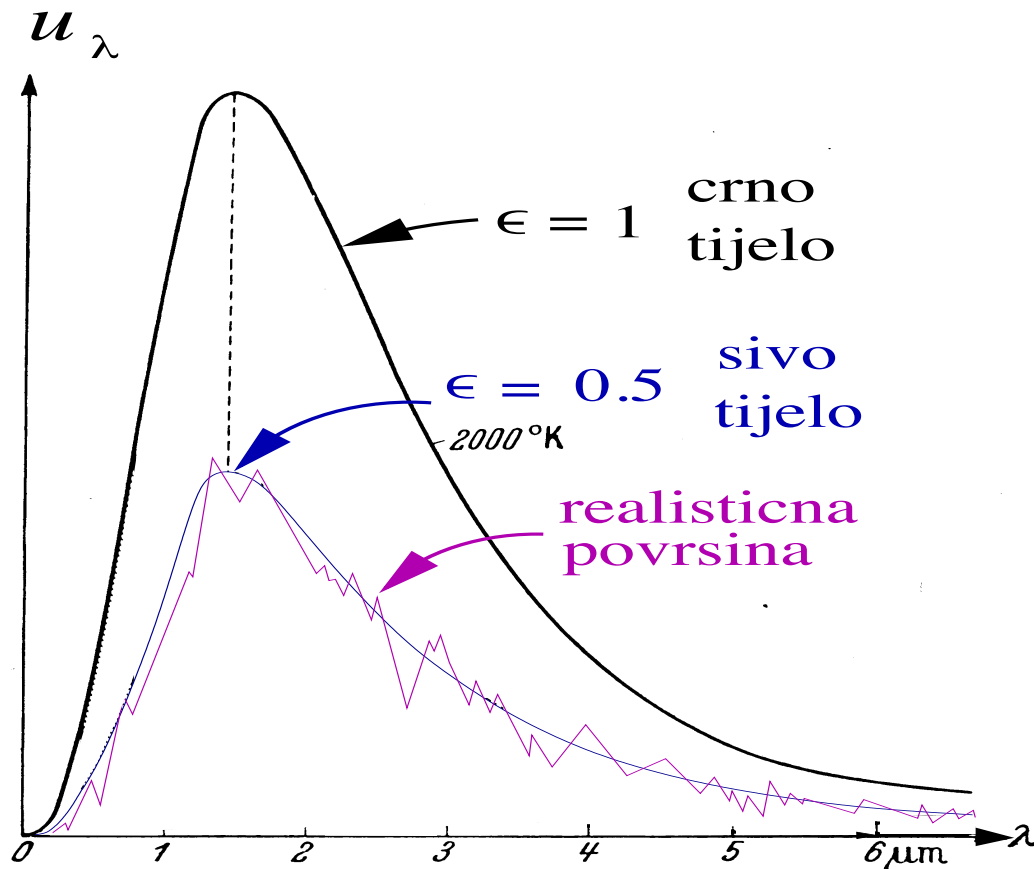
Faktor monokromatske emisije i faktor monokromatske absorpcije $\alpha_\lambda(T)$ su na danoj frekvenciji i temperaturi jednaki: $\alpha_\lambda(T) = \epsilon_\lambda(T)$

To je *Kirchhoff-ov zakon*.

Sivo tijelo—aproksimacija realnog

Sivo tijelo je zapravo aproksimacija realističnog tijela:

$$(\epsilon_\lambda)_{sivo} = const = \epsilon$$

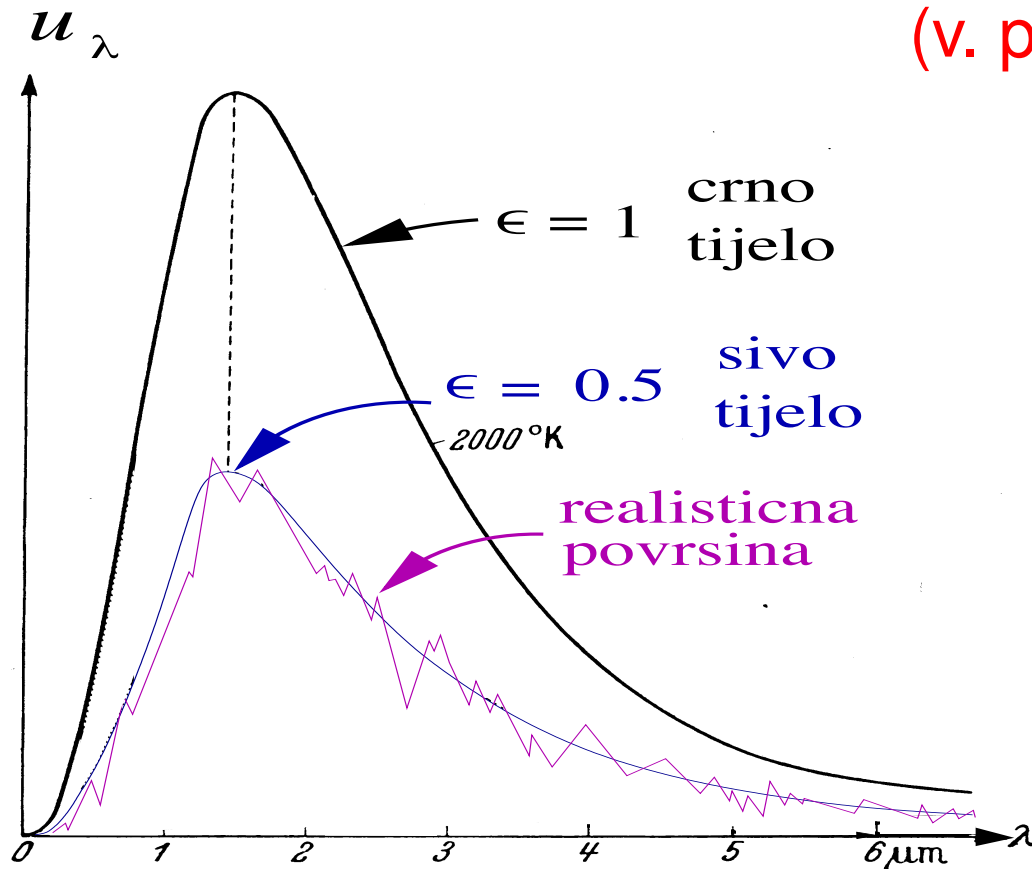


Sivo tijelo—aproksimacija realnog

Sivo tijelo je zapravo aproksimacija realističnog tijela:

$$(\epsilon_\lambda)_{sivo} = const = \epsilon$$

(v. prethodnu stranicu)



$$I_s = \int_0^\infty I_s(\lambda) d\lambda$$

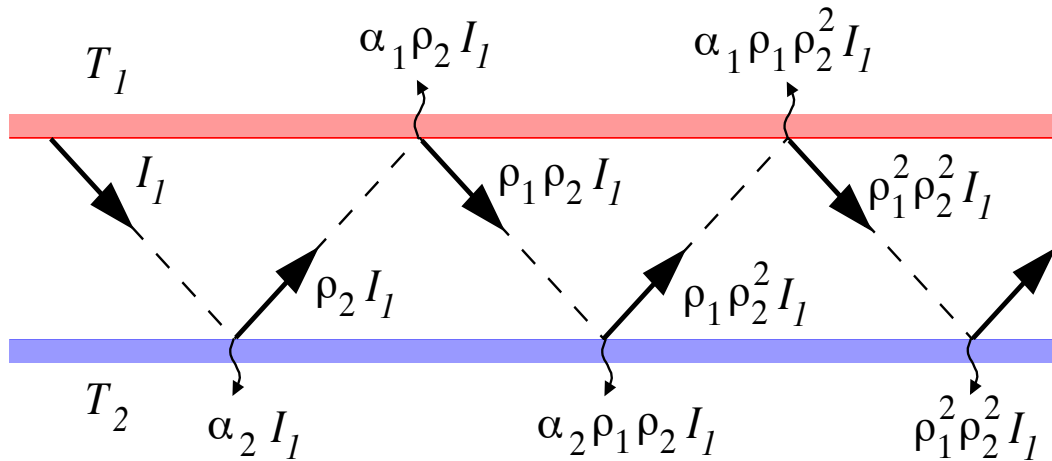
$$= \int_0^\infty (\epsilon_\lambda)_s I(\lambda) d\lambda$$

$$= \epsilon \int_0^\infty I(\lambda) d\lambda$$

$$= \epsilon \sigma T^4$$

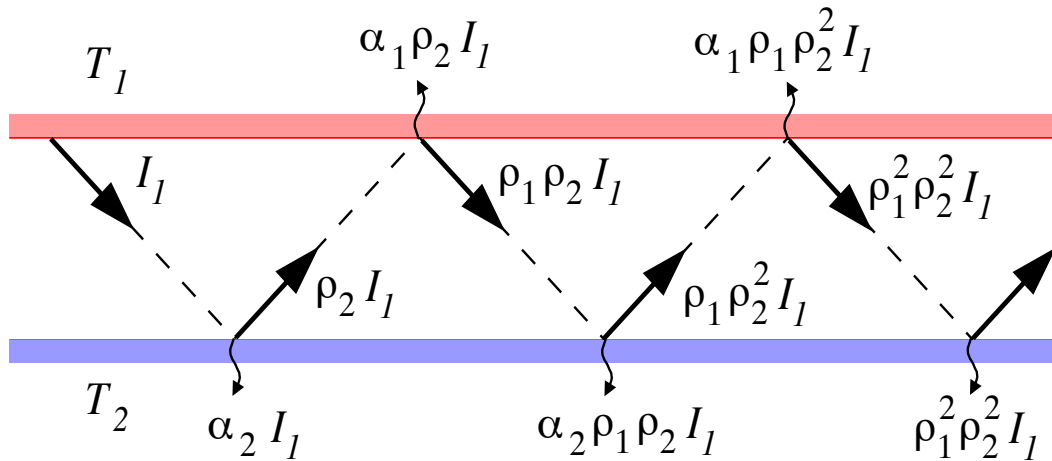
Sive površine

Simulacija interakcije s okolinom: dvije beskonačne sive ravnine:



Sive površine

Simulacija interakcije s okolinom: dvije beskonačne sive ravnine:



Toplina prenesena u jedinici vremena i kroz jediničnu površinu s ravnine 1 na ravninu 2 je:

$$\frac{Q_{1 \rightarrow 2}}{tS} = \alpha_2 I_1 + \alpha_2 \rho_1 \rho_2 I_1 + \alpha_2 \rho_1^2 \rho_2^2 I_1 + \dots = \frac{\alpha_2 I_1}{1 - \rho_1 \rho_2}$$

Sive površine

Analogno dobivamo: $\frac{Q_{2 \rightarrow 1}}{tS} = \frac{\alpha_1 I_2}{1 - \rho_1 \rho_2}$

Sive površine

Analogno dobivamo: $\frac{Q_{2 \rightarrow 1}}{tS} = \frac{\alpha_1 I_2}{1 - \rho_1 \rho_2}$

Dakle, ukupna izmijenjena snaga zračenja je

$$\frac{Q_{1 \leftrightarrow 2}}{tS} = \frac{\alpha_2 I_1 - \alpha_1 I_2}{1 - \rho_1 \rho_2} \quad (34)$$

Sive površine

Analogno dobivamo: $\frac{Q_{2 \rightarrow 1}}{tS} = \frac{\alpha_1 I_2}{1 - \rho_1 \rho_2}$

Dakle, ukupna izmijenjena snaga zračenja je

$$\frac{Q_{1 \leftrightarrow 2}}{tS} = \frac{\alpha_2 I_1 - \alpha_1 I_2}{1 - \rho_1 \rho_2} \quad (34)$$

Uzimajući $\tau = 0$, iz (33) i Kirchhoffovog zakona slijedi $\rho = 1 - \alpha = 1 - \epsilon$ pa se (34), primjenom (32), pojednostavljuje u

$$Q_{1 \leftrightarrow 2} = \frac{\sigma S (T_1^4 - T_2^4)}{\frac{1}{\epsilon_1} + \frac{1}{\epsilon_2} - 1} t \quad (35)$$

Mnoge druge realističnije interakcije zračenjem su dobavljive iz literature.

Otpor zračenja

(35) se može napisati i u obliku

$$Q_{1\leftrightarrow 2} = \frac{T_1 - T_2}{R} t, \quad (36)$$

gdje je R toplinski otpor zračenja:

$$R = \frac{\frac{1}{\epsilon_1} + \frac{1}{\epsilon_2} - 1}{(T_1 + T_2)(T_1^2 + T_2^2)\sigma S} \quad (37)$$

Otpor zračenja

(35) se može napisati i u obliku

$$Q_{1\leftrightarrow 2} = \frac{T_1 - T_2}{R} t, \quad (36)$$

gdje je R toplinski otpor zračenja:

$$R = \frac{\frac{1}{\epsilon_1} + \frac{1}{\epsilon_2} - 1}{(T_1 + T_2)(T_1^2 + T_2^2)\sigma S} \quad (37)$$

analogno prikazu toplina kondukcije i konvekcije, (21) i (23), na str. 68 i 70.

Otpori u seriji

Toplina koja na jednoj strani uđe, mora na drugoj izaći.
Dakle $Q_1 = Q_2 = \dots = Q_n$, odakle je

$$\frac{T_1 - T_2}{R_1} = \frac{T_2 - T_3}{R_2} = \dots = \frac{T_n - T_{n+1}}{R_n}$$

Otpori u seriji

Toplina koja na jednoj strani uđe, mora na drugoj izaći.
Dakle $Q_1 = Q_2 = \dots = Q_n$, odakle je

$$\frac{T_1 - T_2}{R_1} = \frac{T_2 - T_3}{R_2} = \dots = \frac{T_n - T_{n+1}}{R_n}$$

$$\Rightarrow T_2 = \frac{T_1 R_2 + T_3 R_1}{R_1 + R_2} \Rightarrow \frac{T_1 - T_3}{R_3} = \frac{T_1 - T_3}{R_1 + R_2}$$

Otpori u seriji

Toplina koja na jednoj strani uđe, mora na drugoj izaći.
Dakle $Q_1 = Q_2 = \dots = Q_n$, odakle je

$$\frac{T_1 - T_2}{R_1} = \frac{T_2 - T_3}{R_2} = \dots = \frac{T_n - T_{n+1}}{R_n}$$

$$\Rightarrow T_2 = \frac{T_1 R_2 + T_3 R_1}{R_1 + R_2} \quad \Rightarrow \quad \frac{T_1 - T_3}{R_3} = \frac{T_1 - T_3}{R_1 + R_2}$$

$$\Rightarrow R_3 = R_1 + R_2; \quad \text{slično:} \quad R_4 = R_1 + R_2 + R_3$$

Otpori u seriji

Toplina koja na jednoj strani uđe, mora na drugoj izaći.
Dakle $Q_1 = Q_2 = \dots = Q_n$, odakle je

$$\frac{T_1 - T_2}{R_1} = \frac{T_2 - T_3}{R_2} = \dots = \frac{T_n - T_{n+1}}{R_n}$$

$$\Rightarrow T_2 = \frac{T_1 R_2 + T_3 R_1}{R_1 + R_2} \Rightarrow \frac{T_1 - T_3}{R_3} = \frac{T_1 - T_3}{R_1 + R_2}$$

$$\Rightarrow R_3 = R_1 + R_2; \quad \text{slično:} \quad R_4 = R_1 + R_2 + R_3$$

Indukcijom dobivamo:

$$R_s = \sum_{i=1}^n R_i \quad (38)$$

Otpori u paraleli

Ukupna toplina je suma svih pojedinačnih:

$Q_p = Q_1 + Q_2 + \dots + Q_n$, odakle je

$$\frac{T_1 - T_2}{R_1} + \frac{T_1 - T_2}{R_2} + \dots + \frac{T_1 - T_2}{R_n} = \frac{T_1 - T_2}{R_p}$$

Otpori u paraleli

Ukupna toplina je suma svih pojedinačnih:

$Q_p = Q_1 + Q_2 + \dots + Q_n$, odakle je

$$\frac{T_1 - T_2}{R_1} + \frac{T_1 - T_2}{R_2} + \dots + \frac{T_1 - T_2}{R_n} = \frac{T_1 - T_2}{R_p}$$

Slijedi:
$$\frac{1}{R_p} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{R_i} \quad (39)$$

Otpori u paraleli

Ukupna toplina je suma svih pojedinačnih:

$Q_p = Q_1 + Q_2 + \dots + Q_n$, odakle je

$$\frac{T_1 - T_2}{R_1} + \frac{T_1 - T_2}{R_2} + \dots + \frac{T_1 - T_2}{R_n} = \frac{T_1 - T_2}{R_p}$$

Slijedi:
$$\frac{1}{R_p} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{R_i} \quad (39)$$

Pogledajmo sad primjenu dobivenih rezultata na požar visokih temperatura s intenzivnim toplinskim tokovima u zatvorenim prostorima.