

## Poglavje 3

# TOPLOTA IN TERMODINAMIKA

V poglavju o toploti in termodinamiki se ukvarjamo z notranjim stanjem teles in s povezavo med notranjim stanjem teles in njihovimi makroskopskimi lastnostmi. Telesa, s katerimi se ukvarjamo, so praviloma sestavljena iz ogromnega števila atomov in molekul. Zgled makroskopskega telesa je denimo živa celica: v celici s premerom  $10\ \mu\text{m}$  je na primer  $2 \cdot 10^{13}$  molekul vode ter še veliko molekul in ionov drugih snovi.

*Mikroskopsko stanje* celice ali kakega drugega makroskopskega telesa bi načeloma lahko opisali na osnovi fizikalnih zakonov, ki smo jih spoznali pri poglavju o mehaniki: sledili bi gibanju vsake molekule in pri tem upoštevali, kakšen vpliv na njeno gibanje imajo zunanje sile in medsebojno delovanje z drugimi molekulami. Ker imamo opravka z velikim številom molekul, pa ta takoimenovani mikroskopski pristop v praksi ni uresničljiv. Namesto tega opredelimo notranje stanje teles z *makroskopskimi* parametri, ki jih imenujemo *termodinamske spremenljivke*. Nekaj takih parametrov že poznamo: to so denimo masa, prostornina in gostota. V tem poglavju bomo spoznali še druge termodinamske spremenljivke, kot so temperatura, tlak, koncentracija, notranja energija, entalpija, entropija itd. Našteti parametri opredeljujejo stanje sistema.

Termodinamske spremenljivke lahko razdelimo na dve vrsti. Ene so *ekstenzivne*, katerih vrednosti se pri sestavljanju teles seštevajo. Zgled zanje je masa – masa dveh opek je dvakrat večja od mase ene same. Druge so *intenzivne*, ki se pri sestavljanju ne seštevajo, ampak imajo po vsem sistemu enako vrednost, če je sistem homogen. Zgled za intenzivno količino je gostota – gostota opeke je enaka ne glede na to ali imamo eno ali dve opeki.

Večina poglavja je namenjena obravnavi sistemov, ki so v *termodinamskem ravnovesju*. Termodinamsko ravnovesje je posplošitev pojma ravnovesja, ki smo ga obravnavali v mehaniki kot stabilno stanje sistema. *Termodinamski procesi*, pri katerih sistem zaradi zunanjih vplivov preide iz enega ravnovesnega stanja v drugo ravnovesno stanje, so lahko *obrnljivi* ali *neobrnljivi*. Obrnljivost procesov ugotavljamo izkustveno. Iz izkušenj na primer vemo, da se temperaturi dveh teles, ki imata sprva različni temperaturi, sčasoma izenačita, ko ju spravimo v toplotni stik. Iz izkušenj tudi vemo, da obrnjeni proces ni mogoč, torej da se nikoli ne zgodi samo od sebe, da bi se temperatura nekega telesa na enem mestu zvišala, na drugem pa znižala. Zgled za neobrnljiv proces je tudi raztapljanje, na primer sladkorja v vodi.

Izenačevanja temperatur in raztapljanje sta *neobrnljiva* termodinamska procesa, saj vedno potekata le v smeri približevanja termodinamskemu ravnovesju.

Dokler neobrnljivi procesi potekajo, lahko trdimo, da je tak sistem v *neravnovesnem stanju*. Ko pa na primer dosežemo, da se temperaturi v prvem primeru izenačita, ali pa se sladkor v drugem primeru popolnoma raztopi, se stanje sistema ne spreminja več, in tako stanje imenujemo *ravnovesno stanje*.

Poglavje je razdeljeno na tri tematske sklope:

- Uvod v termodinamiko tvorita razdelek, ki ponazori povezavo med mikroskopskim mehanskim opisom sistema in termodinamskim opisom na zgledu idealnega plina ter uvede termodinamske spremenljivke, kot sta temperatura in tlak, ter razdelek, v katerem se posvetimo pojmu temperature in njenemu merjenju.

- Osrednji in najbolj obširni del poglavja se ukvarja s termodinamskim opisom ravnovesnega stanja sistemov. V njem bomo spoznali pojma toplote in notranje energije ter prvi zakon termodinamike, pojem entropije in drugi zakon termodinamike, ter si ogledali kriterije za obrnljivost oziroma neobrnjivost termodinamskih procesov. Osnovne zakone termodinamike bomo uporabili za obravnavo termodinamskih potencialov, termodinamskega ravnovesja in osmoznega tlaka.
- Zaključek poglavja je posvečen obravnavi dveh *neobrnjivih* procesov, prevajanju toplote in transportu snovi.

### 3.1 Zveza med mikroskopskim in makroskopskim opisom stanja idealnega plina

Zvezo med mikroskopskim, mehanskim opisom sistema in termodinamskim opisom s parametri, kot sta tlak in temperatura, bomo spoznali na preprostem zgledu – *idealnem plinu*. Na mikroskopski ravni lahko obravnavamo atome oziroma molekule kot mehanska telesa in njihovo stanje opredelimo z vrednostjo njihove kinetične energije in energije zaradi interakcij med njimi. V plinastem stanju je snov tako razredčena, da molekule plina niso v stalnem stiku in ne delujejo druga na drugo, razen zelo kratek čas ob trku dveh molekul. Idealni plin je približek, v katerem medsebojno delovanje molekul zanemarimo, te pa obravnavamo kot točkasta telesa. Ker obravnavamo molekule kot točkasta telesa, lahko zanemarimo delež, ki ga v prostoru, napolnjenem s plinom, zavzemajo same molekule. Kljub naštetim omejitvam pa je idealni plin dovolj dober približek za realne pline, če so ti dovolj razredčeni.

#### 3.1.1 Notranja energija in temperatura idealnega enoatomnega plina

Naša prva naloga bo definirati temperaturo plina, ki jo bomo povezali s kinetično energijo molekul idealnega plina. Molekule v plinu se neprestano gibljejo, ob trkih s stenami posode ali z drugimi molekulami pa se njihova hitrost lahko spremeni.

Za začetek se omejimo na najenostavnejši primer, na enoatomne pline. Ker razen translacijske kinetične energije ni drugih prispevkov k energiji, je *notranja energija* enoatomnega plina enaka skupni kinetični energiji vseh  $N$  atomov tega plina:

$$W_n \equiv \sum_{i=1}^N \frac{mv_i^2}{2}, \quad (3.1)$$

kjer je  $m$  masa atoma,  $v_i$  pa hitrost  $i$ -tega atoma. Notranja energija plina je makroskopski parameter, odvisna je le od stanja sistema, zato predstavlja *termodinamsko spremenljivko*.

Če skupno kinetično energijo vseh  $N$  molekul delimo z njihovim številom, dobimo *povprečno* kinetično energijo atoma.

$$\frac{W_n}{N} = \frac{m\langle v^2 \rangle}{2}. \quad (3.2)$$

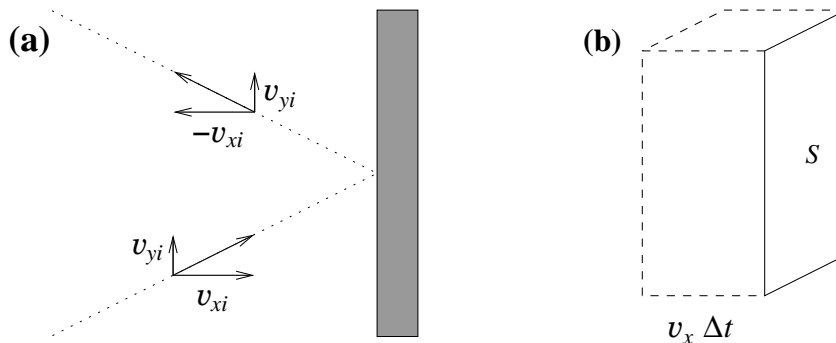
Ta je v zvezi s *temperaturo*  $T$ :

$$\frac{m\langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2}k_B T. \quad (3.3)$$

Z  $\langle v^2 \rangle$  smo označili povprečno vrednost kvadrata hitrosti. Parameter  $k_B$  je *Boltzmannova konstanta*,  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ . Celotna notranja energija plina je potem

$$W_n = \frac{3}{2}Nk_B T. \quad (3.4)$$

Enačba (3.3) povezuje obe sliki, mehansko na mikroskopski ravni ter termodinamsko na makroskopski. V naslednjem razdelku bomo pokazali, da ustreza vpeljani parameter  $T$  uveljavljenemu in merljivemu parametru toplotnega stanja snovi, absolutni *temperaturi*.



Slika 3.1: (a) Molekuli, ki se prožno odbije od stene posode, se komponenta hitrosti v smeri osi  $x$  obrne, komponenti hitrosti v smeri osi  $y$  in  $z$  pa ostaneta enaki. (b) V času  $\Delta t$  dospejo do stene vse molekule s komponento hitrosti  $v_x$ , ki se na začetku tega časovnega intervala nahajajo v prostornini  $Sv_x\Delta t$ .

### 3.1.2 Tlak plina

V posodi s prostornino  $V$ , ki ima, denimo, obliko kocke z osnovno ploskvijo s površino  $S$ , se nahaja  $N$  molekul idealnega plina. Molekule plina se neprestano zaletavajo v stene posode, posledica česar je tlak v posodi. Na osnovi mikroskopskega dogajanja, podanega s porazdelitvijo po hitrostih, lahko tlak plina tudi izračunamo.

Pri določanju tlaka na osnovi poznavanja mikroskopskega dogajanja bomo upoštevali trke molekul v stene posode. Smer pravokotno na eno od sten posode označimo z  $x$  in si izberimo molekulo, označeno z indeksom  $i$ , ki ima pred trkom s steno posode komponento hitrosti v tej smeri enako  $v_{xi}$  (sl. 3.1a). Po prožnem trku s steno posode je komponenta hitrosti molekule v smeri  $x$  ravno obrnjena. Sprememba gibalne količine molekule je torej enaka  $-mv_{xi} - mv_{xi} = -2mv_{xi}$ . Sprememba gibalne količine molekule je enaka sunku sile, s katero nanjo med trkom deluje stena. Sunek sile, s katero pa med trkom deluje molekula na steno posode, je po velikosti nasprotno enak,

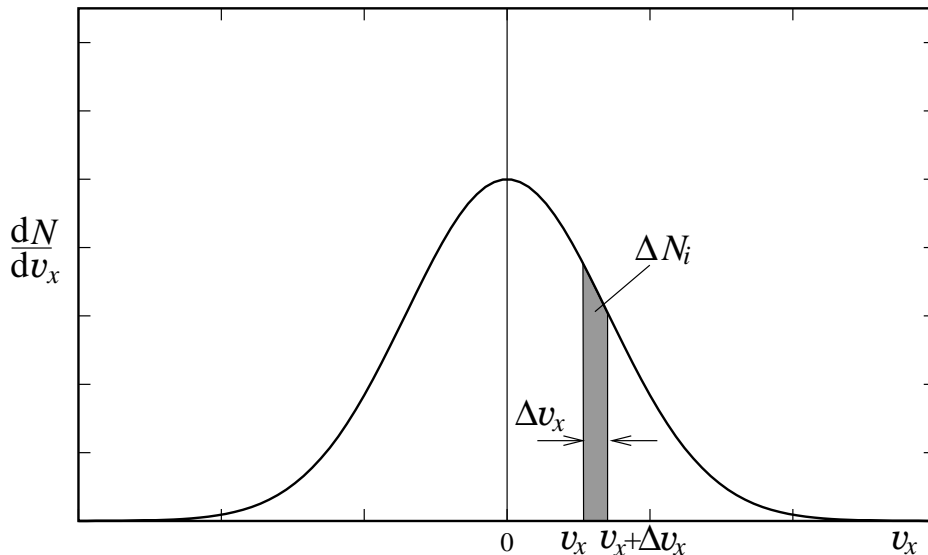
$$\left( \int F dt \right)_i = 2mv_{xi} . \quad (3.5)$$

Silo, s katero deluje plin na steno posode, dobimo tako, da seštejemo sunke sile za vse tiste molekule, ki v časovnem intervalu  $\Delta t$  trčijo v steno, ter dobljeno vsoto delimo z  $\Delta t$ :

$$F = \frac{\sum_i \left( \int F dt \right)_i}{\Delta t} . \quad (3.6)$$

Sila  $F$  ima smer osi  $x$ ; rečemo lahko, da je ta sila posledica tlaka v posodi, ki je enak  $p = F/S$ .

Pri seštevanju sunkov sile moramo upoštevati, da so prispevki posameznih molekul k skupni sili različni, saj so razlike gibalnih količin posameznih molekul ob trku s steno premo sorazmerne z njihovo komponento hitrosti  $v_{xi}$  (en. 3.5). Prispevek molekule z večjo komponento hitrosti  $v_{xi}$  ob trku s steno posode k sili je tako večji, prispevek počasnejše pa manjši. Moramo pa tudi upoštevati, da so molekule porazdeljene glede na komponento hitrosti  $v_x$  tako, da je molekul z večjimi vrednostmi  $v_x$  manj kot molekul z manjšimi vrednostmi  $v_x$ . Z razmislekom se da ugotoviti, kakšna je videti porazdelitev molekul plina glede na komponento hitrosti  $v_x$ . Ker se v povprečju giblje enako število molekul od leve na desno kot v nasprotni smeri, pričakujemo, da bo porazdelitev molekul glede na  $v_x$  simetrična. Ker je molekul z zelo velikimi vrednostmi  $v_x$  v eno ali v drugo smer malo, je porazdelitev približno zvonaste oblike. Ugotovimo lahko še, da bo imela vrh pri  $v_x = 0$ . Tam namreč štejemo tako molekule, ki se gibljejo počasi, kot tudi molekule, ki se sicer ne gibljejo počasi, a je smer njihovega gibanja skorajda pravokotna na smer osi  $x$  in je zato njihova komponenta hitrosti  $v_x$  majhna. Tako opisana porazdelitev  $N$  molekul glede na komponento hitrosti  $v_x$  v odvisnosti od  $v_x$  je prikazana na sliki 3.2. Definiramo še *verjetnostno porazdelitev*, tako da porazdelitveno funkcijo



Slika 3.2: Porazdelitev molekul plina glede na komponento hitrosti v smeri osi  $x$ .  $\Delta N_i$  je število molekul s komponentami hitrosti v smeri osi  $x$  v intervalu med  $v_x$  in  $v_x + \Delta v_x$ .

delimo s celotnim številom molekul:

$$w(v_x) = \frac{1}{N} \frac{dN}{dv_x}. \quad (3.7)$$

Verjetnostna porazdelitev je normalizirana; velja namreč:

$$\int_{-\infty}^{\infty} w(v_x) dv_x = 1. \quad (3.8)$$

Povprečna vrednost hitrosti molekul v smeri osi  $x$  je definirana kot

$$\langle v_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x w(v_x) dv_x, \quad (3.9)$$

Ker je porazdelitev  $w(v_x)$  simetrična, so enake pozitivne in negativne komponente hitrosti enako verjetne,  $w(v_x) = w(-v_x)$ . Povprečna vrednost hitrosti molekul je zato enaka nič. Če ne bi bila enaka nič, bi to pomenilo, da plin kot celota ne miruje!

Povprečje kvadrata komponente hitrosti  $v_x$  je definirano kot:

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 w(v_x) dv_x. \quad (3.10)$$

Za izpeljavo tlaka plina nam ni treba poznati natančnega matematičnega izraza za verjetnostno porazdelitev, dovolj je poznati njene zgoraj opisane splošne lastnosti. Teoretični izraz za  $w(v_x)$  bomo vendarle podali na koncu razdelka.

Ugotoviti moramo, kolikokrat v dani časovni enoti molekule trčijo v steno posode. V posodi z dano prostornino  $V$  je  $\Delta N_i$  molekul s komponento hitrosti med  $v_x$  in  $v_x + \Delta v_x$  (sl. 3.2). K sili pa ne prispevajo vse molekule v posodi s komponento hitrosti  $v_x$  in  $v_x + \Delta v_x$ , ampak le tiste, ki lahko v času  $\Delta t$  dospejo do stene posode in prožno trčijo z njo (sl. 3.1b). Če se molekule v smeri osi  $x$  gibljejo s hitrostjo  $v_x$ , smejo biti od stene oddaljene kvečjemu  $v_x \Delta t$ . Molekule, ki so dlje, v času  $\Delta t$  ne dospejo do stene posode in ne prispevajo k sili. Število molekul s komponento hitrosti  $v_x$  med  $v_x$  in  $v_x + \Delta v_x$ , ki se v času  $\Delta t$  odbijejo od stene, je enako produktu števila molekul s to hitrostjo  $\Delta N_i$  in razmerja med prostornino kvadra na sliki 3.1b ( $S v_x \Delta t$ ) in celotno prostornino ( $V$ ), torej  $\Delta N_i \cdot (S v_x \Delta t / V)$ .

Vrednost  $\Delta N_i$  izrazimo iz izraza za porazdelitev (3.7):  $\Delta N_i = N w(v_x) \Delta v_x$ . Število molekul, ki v času  $\Delta t$  trči s steno posode, je tako enako  $S n v_x w(v_x) \Delta v_x \Delta t$ . Pri tem smo z  $n = N/V$  označili

številčno gostoto molekul plina. Upošteva je pravkar dobljeni izraz za število trkov lahko zapišemo silo  $F_{\Delta v_x}(v_x)$ , s katero pritiskajo na steno molekule v zamišljenem kvadru z osnovno ploskvijo  $S$  in višino  $v_x \Delta t$  (sl. 3.1) s hitrostjo med  $v_x$  in  $v_x + \Delta v_x$ :

$$F_{\Delta v_x}(v_x) = S n v_x w(v_x) \Delta v_x \Delta t \frac{2m v_x}{\Delta t} = 2m S n v_x^2 w(v_x) \Delta v_x. \quad (3.11)$$

Za zdaj smo šteli k sili samo prispevke molekul s hitrostjo od  $v_x$  do  $v_x + \Delta v_x$ . Da pridemo do rezultata za celotno silo, moramo upoštevati še hitrostno porazdelitev molekul (3.17) in sešteti prispevke molekul z vsemi hitrostmi.

$$F = \sum_i F_{\Delta v_x}(v_x) = 2m S n \int_0^\infty v_x^2 w(v_x) dv_x = m S n \langle v_x^2 \rangle. \quad (3.12)$$

Meje integrala v izrazu (3.12) niso iste kot v izrazu (3.10), saj k tlaku štejemo le molekule, ki z notranje strani ustvarjajo tlak na steno posode, torej moramo šteti le molekule s hitrostmi od 0 do  $+\infty$ . Ker pa je porazdelitev simetrična, je vrednost integrala v izrazu (3.12) enaka ravno polovici  $\langle v_x^2 \rangle$ .

Povprečne vrednosti kvadrata *komponente* hitrosti v smeri osi  $x$  ne poznamo, iz izraza (3.3) pa znamo izraziti povprečno vrednost *velikosti* hitrosti,  $\langle v^2 \rangle$ . Obe količini,  $\langle v_x^2 \rangle$  in  $\langle v^2 \rangle$ , znamo povezati, saj vemo, da velja  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ , ter da so si smeri  $x$ ,  $y$  in  $z$  enakovredne in da zato velja  $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$ . Povprečna vrednost kvadrata komponente hitrosti v smeri osi  $x$  je zato ravno ena tretjina povprečne vrednosti celotne hitrosti,  $\langle v_x^2 \rangle = \langle v^2 \rangle / 3$ .

Skupna sila vseh molekul, ki v času  $\Delta t$  zadanejo steno, je torej z upoštevanjem izraza (3.3) enaka:

$$F = m S n \cdot \frac{k_B T}{m} = S n k_B T. \quad (3.13)$$

Če enačbo še delimo s površino  $S$ , dobimo iskani izraz za tlak plina:

$$p = \frac{F}{S} = n k_B T. \quad (3.14)$$

Če izraz (3.14) pomnožimo s celotno prostornino  $V$ , v kateri imamo zaprt plin, ter se spomnimo, da je celotno število molekul plina enako zmnožku številčne gostote in prostornine,  $N = nV$ , dobimo:

$$pV = N k_B T. \quad (3.15)$$

Enačbo (3.15) lahko zapišemo tudi tako, da število molekul  $N$  izrazimo kot produkt števila molov ( $\nu$ ) in Avogadrovega števila  $N_A$ ,

$$pV = \nu RT. \quad (3.16)$$

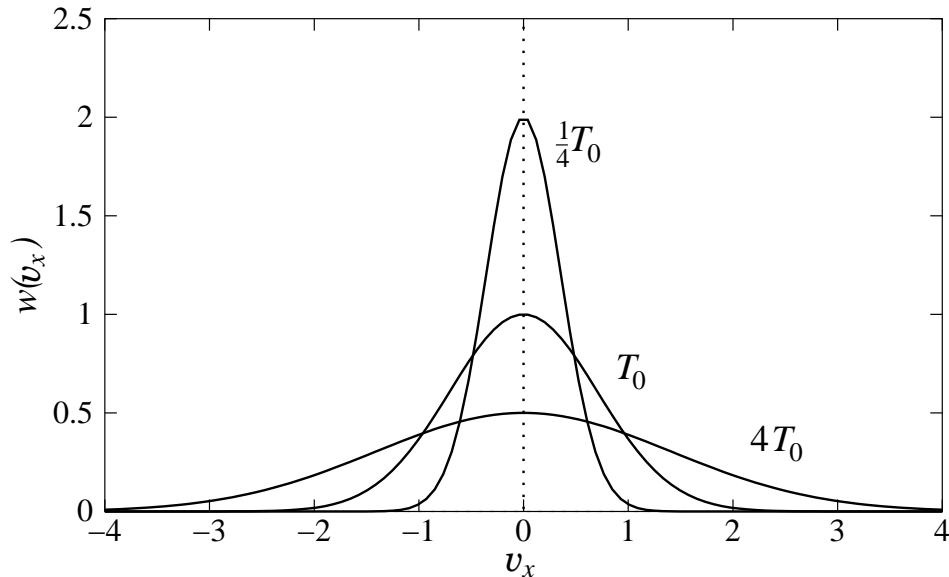
Spotoma smo upoštevali še, da je zmnožek Avogadrovega števila  $N_A$  in Boltzmannove konstante  $k_B$  *splošna plinska konstanta*:  $R = N_A k_B$ . Enačbo (3.16) poznamo – to je *splošna plinska enačba*, ki povezuje tlak, prostornino in temperaturo idealnega plina.

Pri koncu smo. Izhajajoč iz mikroskopskih mehanskih zakonitosti za molekule plina smo izpeljali izraz, ki se ujema z že znanim fenomenološkim izrazom, splošno plinsko enačbo. Ker smo zgradili konsistentno sliko, ki je skladna z že znano makroskopsko plinsko enačbo, smo s tem posredno potrdili tudi izraz (3.3) na strani 70, s katerim smo temperaturo definirali kot povprečje mikroskopskih vrednosti.

Tlak idealnega plina smo lahko izračunali zgolj s kvalitativnim razmislekom o porazdelitvi molekul plina, ne da bi morali natančno poznati verjetnostno porazdelitev po komponenti hitrosti  $w(v_x)$ . Izračunamo jo lahko s predpostavko, da ustreza najbolj verjetni porazdelitvi. Rezultat daljšega računa je izraz

$$w(v_x) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{m v_x^2}{2k_B T} \right). \quad (3.17)$$

Na sliki 3.3 je prikazana oblika verjetnostne porazdelitve (3.17) pri neki temperaturi  $T_0$  ter pri štirikrat višji in štirikrat nižji temperaturi. Čim višja je temperatura, tem širša je porazdelitev.



Slika 3.3: Porazdelitev molekul idealnega plina glede na komponento hitrosti  $v_x$  pri različnih temperaturah.

### 3.2 Temperatura in merjenje temperature

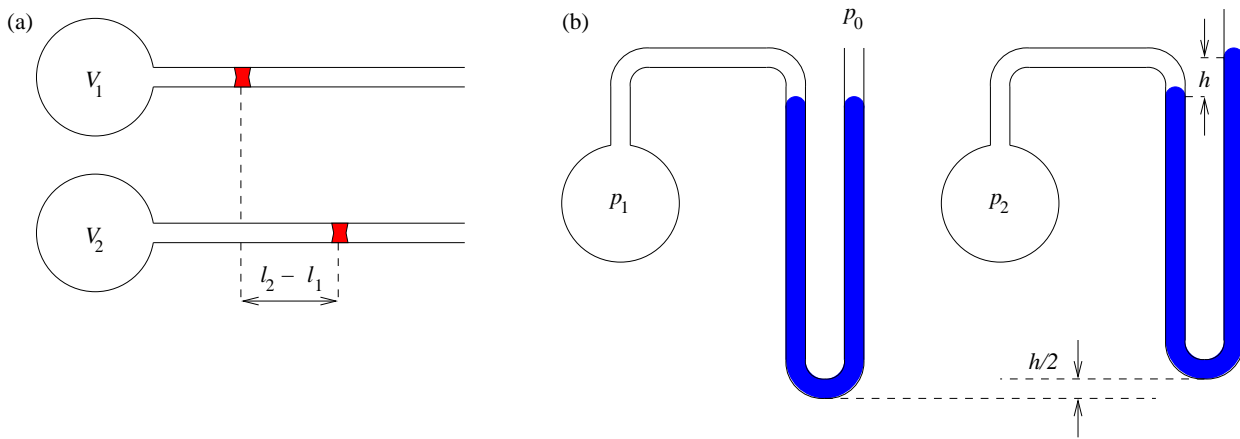
V prejšnjem razdelku smo iz mikroskopskih mehanskih lastnosti, hitrosti molekul plina, definirali makroskopsko lastnost sistema, temperaturo idealnega plina. *Temperatura* ni vezana le na idealni plin, ampak je splošnejša količina, s katero želimo opredeliti, kako hladno ali toplo je nekaj. Pojem temperature si bomo zdaj ogledali nekaj bolj podrobno.

Temperatura telesa se lahko spreminja. Pogosto so vzrok temu druga telesa z drugačno temperaturo. Če segreto železno utež potopimo v hladnejšo vodo, se utež ohladi, voda pa segreje. Na koncu imata voda in železo enaki temperaturi. Pravimo, da sta takrat voda in železo v *toplotnem ravnovesju*. Še drugače povedano: *temperatura* je tista merodajna količina, ki pove, ali bo eno od teles v toplotnem stiku oddalo energijo drugemu. Kadar je temperatura obeh teles enaka, nobeno od teles ne odda ali prejme nobene neto energije od drugega.

Povedano se ujema z mikroskopsko sliko, ki smo si jo ustvarili v prejšnjem razdelku. Pri višji temperaturi se namreč molekule v snovi hitreje gibljejo in močneje zaletavajo. Pri zaletavanju predajajo energijo ena drugi. Dokler trkajo med seboj molekule v notranjosti toplega telesa, prejmejo pri trkih v povprečju enako energije, kot jo oddajo. To pa ne velja za molekule ob meji s hladnejšim telesom. Te v povprečju predajo molekulam onstran meje, v hladnejšem telesu, več energije, kot je dobijo vrnjene, s čimer se njihova povprečna energija zmanjšuje. Črpajo jo s trki z molekulami iz notranjosti toplejšega telesa, s tem pa se postopno zmanjšuje povprečna kinetična energija teh molekul. Proces poteka, dokler se povprečni kinetični energiji molekul v toplem in hladnem telesu ne izenačita.

Zgornja ugotovitev o tem, da se temperaturi dveh dotikajočih se teles izenačita, velja splošno in predstavlja naravni zakon.

Pojem temperature je iz vsakdanjega življenja dobro poznan in zdi se nam, da imamo občutek zanjo. Do neke mere si lahko pri določanju, kaj je toplejše, res pomagamo s svojimi čutili. Dostikrat pa nas čutila zavedejo. Ko bosi stojimo na ploščicah v kopalnici, nas zebe v noge, če se prestopimo na preprogo, pa ne. Ker pa je sistem – v našem primeru kopalnica – v toplotnem ravnovesju, vemo, da mora biti temperatura preproge enaka kot temperatura ploščic. Slednje se nam zdijo hladnejše zato, ker hitreje odvajajo toploto iz naših nog. Ker torej naši občutki niso zanesljivi, potrebujemo način, da zanesljivo in ponovljivo izmerimo, kaj je toplejše, kaj pa hladnejše, da torej izmerimo *temperaturo* danih teles.



Slika 3.4: (a) Plinski termometer pri stalnem tlaku, v katerem kapljica zapira dano prostornino plina. (b) Plinski termometer pri stalni prostornini, pri katerem s premikanjem gibljive cevke, polne živega srebra, uravnavamo tlak tako, da ostaja prostornina plina konstantna.

### 3.2.1 Merjenje temperature s plinskim termometrom

Temperaturo merimo s *termometri*. Za razumevanje je najenostavnejši plinski termometer. Pri tem bomo uporabili nekaj lastnosti idealnega plina, ki smo si jih ogledali v prejšnjem razdelku.

Splošno plinsko enačbo (3.16) delimo s tlakom  $p$  tako, da na levi strani obdržimo le prostornino,

$$V = \frac{m R}{M p} T. \quad (3.18)$$

Pri stalnem tlaku je sprememba prostornine kar premo sorazmerna spremembi temperature.

Raztezanje plinov lahko uporabimo za konstrukcijo *plinskega termometra* (sl. 3.4a). Za raztezek dobimo  $V_2 - V_1 = S(l_2 - l_1) = mR(T_2 - T_1)/Mp$ , pri čemer je  $S$  presek cevke. Vidimo, da velja  $\Delta l/\Delta T = mR/(SMp)$ . Ker so na desni strani izraza same konstantne količine, je lestvica takega termometra linearna.

V praksi plinskih termometrov pri stalnem tlaku ne uporabljamo, ker bi morala biti cevka zelo dolga. Namesto tega raje uporabljamo plinske termometre pri stalni prostornini (sl. 3.4b). Pri stalni prostornini je tlak plina premo sorazmeren temperaturi:

$$p = \frac{m R}{M V} T. \quad (3.19)$$

S premikanjem gibljive cevke, polne živega srebra, uravnamo tlak tako, da je prostornina plina konstantna.

### 3.2.2 Merjenje temperature z živosrebrnim termometrom

Plinski termometri se v praksi uporabljajo za umeritev drugih termometrov, za merjenje temperature v vsakdanjem življenju ali v klinični praksi pa so preokorni. Namesto tega uporabljamo *tekočinske termometre*, v katerih je merilna cevka napolnjena s tekočino, najpogosteje živim srebrom ali obarvanim alkoholom. Tekočinski termometri za svoje delovanje izkoriščajo temperaturno raztezanje tekočin. Odvisnost prostornine od temperature – pojav imenujemo *temperaturno raztezanje* – ni posebnost živega srebra, ampak jo opazimo pri vseh snoveh. Prostornina vsakega telesa in s tem gostota vsake snovi sta odvisni od temperature. Praviloma se snovi z naraščajočo temperaturo ob stalnem tlaku raztezajo, njihova gostota pa manjša.

Od česa je odvisno, za koliko se pri segrevanju spremeni prostornina snovi? Očitno je absolutni prirastek tem večji, čim več snovi imamo. Odvisen je tudi od tega, za kolikšno spremembo

Tabela 3.1: Temperaturni koeficienti prostorninskega raztezka za nekaj različnih snovi pri temperaturi 18 °C.

tekočine		trdne snovi	
snov	$\beta$ (K <sup>-1</sup> )	snov	$\beta$ (K <sup>-1</sup> )
etanol	$11,0 \cdot 10^{-4}$	aluminij	$0,69 \cdot 10^{-4}$
glicerin	$5,0 \cdot 10^{-4}$	baker	$0,50 \cdot 10^{-4}$
voda (0 °C)	$-0,7 \cdot 10^{-4}$	diamant	$0,03 \cdot 10^{-4}$
voda (4 °C)	$0,00 \cdot 10^{-4}$	polivinil	$2,40 \cdot 10^{-4}$
voda (10 °C)	$0,88 \cdot 10^{-4}$	steklo	$0,24 \cdot 10^{-4}$
voda (20 °C)	$2,06 \cdot 10^{-4}$	volfram	$0,13 \cdot 10^{-4}$
živo srebro	$1,8 \cdot 10^{-4}$	železo	$0,35 \cdot 10^{-4}$

temperature ( $dT$ ) gre, in dokler spremembe niso prevelike, smemo vzeti, da je prirastek ( $dV$ ) kar premosorazmeren spremembi temperature:

$$dV = \beta V dT . \quad (3.20)$$

Sorazmernostni koeficient  $\beta$  z enoto 1 K<sup>-1</sup> imenujemo *temperaturni koeficient prostorninskega raztezka*. Če zgornjo enačbo zapišemo malo drugače, ga lahko eksplicitno izrazimo:

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} . \quad (3.21)$$

Koeficient  $\beta$  pove relativno spremembo prostornine snovi pri spremembi temperature 1 K. Odvisen je predvsem od vrste snovi, pri dani snovi pa se lahko tudi spreminja s temperaturo. V tabeli 3.1 so navedeni temperaturni koeficienti prostorninskega raztezka za nekaj različnih trdnih snovi in tekočin. V tabeli vidimo tudi, da je voda v območju od 0 °C do 4 °C izjema pri temperaturnem raztezanju snovi, saj se njena gostota z naraščajočo temperaturo v tem območju povečuje.

Vidimo lahko, da se tekočine na splošno nekaj bolj raztezajo kot trdne snovi. Kaj pa plini, ki jih v tabeli ni? Izkaže se, da je, če so plini dovolj razredčeni, temperaturni koeficient prostorninskega raztezka za vse pline enak. Trditev lahko hitro izpeljemo. Če n. pr. pri stalnem tlaku odvajamo plinsko enačbo (3.18) po temperaturi, nato pa na desni strani izrazimo tlak po splošni plinski enačbi z  $V$  in  $T$ , dobimo:

$$\frac{dV}{dT} = \frac{m R}{M p} = \frac{V}{T} . \quad (3.22)$$

Iz primerjave te enačbe s prejšnjo (3.21) vidimo, da za idealni plin velja:

$$\beta = \frac{1}{T} . \quad (3.23)$$

Pri temperaturi 18 °C je torej temperaturni koeficient prostorninskega raztezka vseh plinov enak  $3,4 \cdot 10^{-3}$  K<sup>-1</sup>, torej se plini raztezajo približno desetkrat bolj kot tekočine.

Za delujoč termometer potrebujemo poleg mehanizma – temperaturnega raztezanja – še nekaj referenčnih točk, s katerimi umerimo lestvico termometra. Pri izbiri referenčnih točk imamo pravzaprav precej svobode. Pri nas je v rabi Celzijeva temperaturna lestvica, ki ima ničlo pri ledišču vode pri standardnem tlaku (101 kPa), sto stopinj na tej lestvici pa ustreza temperaturi vrelišča vode pri istih pogojih.

V fiziki uporabljamo *absolutno* ali *Kelvinovo temperaturno lestvico*. Pri tej je velikost stopinje enaka kot pri Celzijevi lestvici, ničla absolutne lestvice pa je pri *absolutni ničli*  $-273,15$  °C. Ta temperatura je določena z ekstrapolacijo kinetične energije plina proti ničli.

Starejša od obeh omenjenih pa je *Fahrenheitova temperaturna lestvica*, ki se še vedno s pridom uporablja v dobršnjem delu sveta. Daniel Fahrenheit, ki je v prvi polovici osemnajstega stoletja



izumil živosrebrni termometer, je definiral ničlo kot najnižjo temperaturo, ki jo je lahko razmeroma enostavno in ponovljivo dosegel z mešanico ledu in soli, kot drugo umeritveno točko na svoji lestvici pa je vzel temperaturo človeškega telesa. Interval med njima je razdelil na 96 stopinj. V tej temperaturni lestvici voda zmrzuje pri normalnem atmosferskem tlaku pri 32 °F in vre pri 212 °F.

Pri umerjanju termometrov si dandanes pomagajo z nekaj referenčnimi temperaturami, ki so jih z mednarodnim dogovorom razglasili za glavne točke.

Uvodoma smo povedali, da se temperaturi teles v toplotnem stiku izenačita. Kar velja za vsa telesa, velja seveda tudi za termometre. Termometer kaže vedno le svojo temperaturo. Če želimo z njim izmeriti temperaturo okolice, moramo počakati, da se temperatura termometra izenači s temperaturo okolice, kar pri priročnih termometrih navadno traja nekaj minut. To je razlog, zakaj moramo pri merjenju temperature pacienta z živosrebrnim termometrom počakati nekaj minut!

### 3.2.3 Zaznavanje temperature

Že v uvodu tega poglavja smo omenili, da lahko vročino in mraz zaznavamo. Zaznavanje vročine in mraza je povezano s čutnicami v koži. Raziskave so pokazale, da so za občutek vročega odgovorne druge čutnice kot za občutek hladnega.

Zaznavanje temperature je povezano z zaznavanjem bolečine. Pri 34 °C, kolikor je srednja kožna temperatura, ne občutimo ne mraza ne vročine. Segrevanje ali ohlajevanje privede prek občutkov naraščajoče vročine oziroma mraza v obeh skrajnih primerih – meji sta pri okrog 15 °C in 45 °C – do občutka bolečine. Občutek vročega ali hladnega je razen od temperature same odvisen tudi od tega, kako hitro spreminjamo temperaturo, ter kako velik del telesa je izpostavljen temperaturni spremembi. Slednje je povezano z gostoto čutnic po telesu. Njihova površinska gostota je največja na ustnicah (15-20 čutnic za mraz na kvadratni centimeter), precej velika na obrazu, prsih in trebuhu, zelo majhna pa denimo po dlani (1-5 čutnic za mraz na kvadratni centimeter). Nasploh imamo čutnic za mraz 5-10 krat več kot čutnic za vročino.

Telesna temperatura je normalno 37 °C, v odvisnosti od zunanjih pogojev pa lahko za največ dve stopinji niha okrog te vrednosti. Če temperatura v sredini telesa naraste prek 41 °C, pride do krčev, ki so posledica nastalih nepravilnosti v delovanju centralnega živčnega sistema. Nadaljnja rast temperature prek 45 °C povzroči denaturacijo nekaterih beljakovin in smrt. Na drugi strani pomeni znižanje temperature sredine telesa pod 33 °C oslabitev živčnih funkcij in izgubo zavesti. Pod 30 °C odpove sistem za regulacijo temperature, pri 28 °C pa lahko nastopijo srčne fibrilacije in smrt.

Če vemo, da ljudje živijo in delajo na prostem pri temperaturah med –30 °C in 40 °C, vidimo, da so termoregulacijski mehanizmi našega telesa (skupaj s primerno izbranimi oblačili) navzlic drastičnim spremembam temperature okolice sposobni vzdrževati telesno temperaturo v razmeroma ozkem intervalu. Telo ima mehanizme tako za zviševanje, kot za zniževanje temperature. Telo se segreva z delom (drgetanjem), hladi pa z izhlapevanjem vode (potenjem). Tako lahko za bolnika, ki ga trese, vemo, da njegova temperatura narašča. Po drugi strani temperatura bolnika, ki ga obliva pôt, pada. Ob omenjenih primarnih mehanizmih lahko telo regulira temperaturo še s širjenjem in krčenjem žil, kar omogoča natančnejšo regulacijo ohlajanja telesnega jedra oziroma segrevanje kože.

## 3.3 Prvi zakon termodinamike

Prvi zakon termodinamike predstavlja posplošitev zakona o ohranitvi mehanske energije za primere, ko se temperatura sistema spreminja. Spoznali bomo pojma *notranje energije*, s katerim opredelimo stanje telesa, in *toplote* – energije, ki jo telo lahko brez opravljenega dela odda ali prejme iz okolice. Definirali bomo *entalpijo*, termodinamsko spremenljivko, katere sprememba ustreza oddani ali prejeti toploti pri stalnem tlaku. Oglevali si bomo pojem *specifične toplote*, to je toplote, potrebne, da kilogram izbrane snovi segrejemo za eno stopinjo. Razdelek bo zaključila obravnava izotermnih in adiabatnih sprememb ter ustreznih stisljivosti idealnega plina.

### 3.3.1 Notranja energija

Iz mehanike vemo, da ima lahko telo mehansko energijo. To je lahko kinetična energija  $W_k$ , ki jo ima telo zaradi gibanja, ali potencialna energija  $W_p$ , ki jo ima telo zaradi svoje lege glede na druga telesa. Prav tako vemo, da je sprememba mehanske energije enaka dovedenemu oziroma oddanemu delu.

Hitro pa se lahko spomnimo zgledov, ko to ne velja: gnetenje testa, žaganje drv ali mešanje betona. Pri naštetih zgledih opravljamo delo, ne da bi telesom povečali makroskopsko kinetično ali potencialno energijo. To ne pomeni, da zakon o ohranitvi energije zanje ne velja. Res se ni spremenila ne kinetična, ne potencialna energija teles kot celote, torej njihova *makroskopska* energija. Če bi imeli možnost opazovati *mikroskopsko* stanje sistema, pa bi videli, da je bilo vloženo delo porabljeno za povečanje energije sistema na mikroskopski ravni – povprečna hitrost gibanja molekul v snovi je zdaj namreč nekaj večja; energija molekul se je povečala ravno za vloženo delo. Na makroskopski ravni takšne spremembe opredelimo kot spremembo *stanja* sistema. Energijo, ki določa stanje sistema, imenujemo *notranja energija* telesa.

Celotno energijo telesa lahko torej zapišemo kot vsoto kinetične, potencialne in notranje energije:

$$W = \underbrace{W_k + W_p}_{W_{\text{zun}}} + W_n. \quad (3.24)$$

Tudi kinetična in potencialna energija določata stanje telesa, vendar pa se ta dva prispevka k energiji nanašata na zunanje stanje telesa: ali se telo kot celota giblje ali ne, ter kakšna je lega njegovega masnega središča. Notranja energija pa se, nasprotno, nanaša na »notranje« stanje telesa. Vrsta notranje energije, ki smo jo že spoznali, je *prožnostna energija*.

V nadaljevanju tega poglavja se bomo ukvarjali s primeri, pri katerih telo na začetku in koncu opazovanja miruje, njegovo masno središče pa se ne premakne. S tem nam kinetične in potencialne energije ni treba upoštevati.

Notranja energija je odvisna od notranje zgradbe in stanja snovi. Ker je snov zgrajena iz velikega števila molekul, ki se gibljejo in vplivajo druga na drugo, sestavlja notranjo energijo več različnih deležev. V prejšnjem razdelku smo pokazali, da je pri posebej enostavnem primeru – enoatomnem idealnem plinu – notranja energija le-tega kar enaka vsoti posameznih kinetičnih energij molekul plina. Pri večatomnem plinu moramo poleg translacijske kinetične energije upoštevati še energijo zaradi vrtenja in nihanja molekul. Pri neidealnih plinih moramo k njej prišteti še potencialno energijo molekul zaradi medmolekulskih sil; slednje postanejo posebej pomembne pri tekočinah in trdnih snoveh. Ta prispevek je odvisen od gostote snovi. Medmolekulske sile so odvisne od razdalje med molekulami. Če snov, denimo plin, stisnemo, tako da povečamo tlak, s tem zmanjšamo njeno prostornino, povečamo gostoto in zmanjšamo razdalje med molekulami. Zato lahko pričakujemo, da je notranja energija nekega realnega plina v splošnem razen od temperature odvisna tudi od prostornine oziroma tlaka.

Medmolekulske sile so odgovorne tudi za energijo, ki jo na makroskopski ravni opišemo kot prožnostno. K notranji energiji štejemo tudi kemično energijo, ki se spreminja ob nastanku in razgradnji kemijskih vezi, in jedrsko energijo, ki se sprošča, kadar se preoblikujejo atomska jedra. Vse procese, pri katerih se spreminja jedrska ali kemijska zgradba snovi, bomo obravnavali posebej.

V poglavju o mehaniki smo pokazali, da je razlika potencialne energije odvisna samo od začetne in končne lege, ne pa od načina, kako telo preide iz začetne v končno lego. Enako velja tudi za notranjo energijo. Sprememba le-te je odvisna le od dovedenega dela, ne pa od načina, kako delo dovajamo – ali ga dovajamo hitro ali počasi, ali gre za mehansko delo ali kakšne druge oblike dela ipd. Termodinamske spremenljivke, kot denimo notranja energija, so *enolične funkcije stanja* – odvisne so le od stanja snovi, ne pa od poti, kako smo prišli do izbranega stanja.

### 3.3.2 Energijski zakon

Notranjo energijo snovi lahko spremenimo na več načinov. Omenili smo že, da pri deformiranju teles del mehanske energije lahko preide v notranjo energijo, telo pa se zaradi tega segreje. Poleg

omenjenega segrevanja zaradi opravljenega dela pa že poznamo še veliko bolj običajen način: telo spravimo v stik s drugim telesom, ki ima višjo temperaturo. Zgledov ni treba iskati daleč: loncu vode postavimo na štedilnik. Vzemimo, da se kinetična in potencialna energija vode ne spremenita, prav tako pa ne dovajamo dela. Voda v loncu, ki je v toplotnem stiku s toplejšim štedilnikom, preide iz začetnega stanja pri dani temperaturi v končno stanje pri drugi, višji temperaturi.

Spremembo notranje energije znamo izračunati, kadar je določena z delom, ki ga je treba dovesti vodi, da preide iz začetnega v končno stanje. V opisanem zgledu pa je makroskopsko delo, ki smo ga dovedli vodi, enako nič, sprememba notranje energije pa je različna od nič. V zakonu o ohranitvi energije moramo zato upoštevati tudi energijo, ki so jo molekule vode na mikroskopski ravni prejele od molekul toplejšega štedilnika, ne da bi bilo opravljeno kakšno makroskopsko delo. Mikroskopsko delo upoštevamo z novo termodinamsko količino, imenovano *toplota*:

$$\Delta W_n = Q + A . \quad (3.25)$$

Po dogovoru delo in toploto štejemo pozitivno, če ju telo prejme, in negativno, če ju odda.

Zveza (3.25), ki pove, da je sprememba notranje energije enaka vsoti dovedene toplote ( $Q$ ) in dovedenega dela ( $A$ ), je znana pod imenom *energijski zakon* ali *prvi zakon termodinamike*. Pogosto ga povedo tudi drugače: energija lahko prehaja med različnimi oblikami energije, ne more pa se uničiti ali nastati iz nič. Delo, ki ga telo opravi, se ne izniči, ampak se zaradi opravljenega dela poveča energija nekega drugega telesa. Podobno je s toploto.

### 3.3.3 Energijski zakon pri stalni prostornini

V poglavju o mehaniki smo se seznanili z izrazom za delo tlaka:

$$A = - \int_{V_1}^{V_2} p dV . \quad (3.26)$$

Delo je pozitivno, če snov stisnemo ( $V_2 < V_1$ ), in negativno, če snov pri razširjanju ( $V_1 < V_2$ ) opravlja delo.

Če je delo tlaka edino delo, lahko energijski zakon (3.25) prepisemo v obliko

$$\Delta W_n = W_{n,2} - W_{n,1} = Q - \int_{V_1}^{V_2} p dV . \quad (3.27)$$

Energijski zakon lahko zapišemo tudi v diferencialni obliki: majhna sprememba notranje energije je enaka vsoti majhnega doprinosa toplote in majhnega doprinosa dela,

$$dW_n = dQ + dA . \quad (3.28)$$

Za delo tlaka lahko v diferencialni obliki zapišemo

$$dW_n = dQ - p dV . \quad (3.29)$$

Če dovajamo toploto tako, da se snov ne more toplotno raztezati, je sprememba prostornine  $dV$  enaka nič, in telo pri segrevanju ne opravlja nobenega dela. Sprememba notranje energije je v tem primeru kar enaka dovedeni toploti:

$$dW_n = dQ . \quad (3.30)$$

### 3.3.4 Energijski zakon pri stalnem tlaku; entalpija

Večina biokemijskih procesov ne poteka pri stalni prostornini, ampak pri stalnem tlaku, navadno kar enakemu zunanjemu tlaku. V tem primeru ne velja več, da je sprememba notranje energije enaka kar prejeti toploti, saj se je le del toplote porabil za povečanje notranje energije, del pa za delo tlaka, s katerim snov pri toplotnem raztezanju odriva okolišnji plin.

Tudi za procese, ki potekajo pri stalnem tlaku, poiščemo takšno termodinamsko spremenljivko, da je njena sprememba pri stalnem tlaku kar enaka dovedeni toploti, tako kot velja za spremembo notranje energije pri stalni prostornini.

Izkaže se, da je taka spremenljivka *entalpija*, definirana kot:

$$H = W_n + pV . \quad (3.31)$$

Hitro se lahko prepričamo, da entalpija res ustreza zahtevi:

$$dH = d(W_n + pV) . \quad (3.32)$$

Diferencial produkta  $d(pV)$  lahko zapišemo kot  $p dV + V dp$ . Pri stalnem tlaku velja  $dp = 0$ , zato zadnji člen odpade in dobimo

$$dH = dW_n + p dV . \quad (3.33)$$

Če za  $dW_n$  vstavimo izraz (3.29), dobimo, kar smo iskali:

$$dH = dQ . \quad (3.34)$$

Enako kot notranjo energijo tudi entalpijo merimo v joulih, in enako kot notranja energija je tudi entalpija odvisna le od stanja snovi, saj je definirana z aritmetično operacijo treh drugih funkcij stanja: notranje energije, tlaka in prostornine. Sprememba entalpije je tako odvisna le od začetnega in končnega stanja, ne pa od načina, kako dosežemo končno stanje.

Razlika med notranjo energijo in entalpijo je majhna, če je delo  $p \Delta V$  majhno v primerjavi s toploto  $Q$ . Ta pogoj je približno izpolnjen, kadar v procesih niso udeleženi plini.

### 3.3.5 Specifična toplota

Eno od vprašanj, ki si jih lahko zastavimo, je, koliko toplote moramo dovesti, da zvišamo temperaturo neke količine dane snovi za določeno število kelvinov. Toplote, potrebni, da kilogram snovi segrejemo za en kelvin, pravimo *specifična toplota snovi*. V splošnem je odvisna od vrste snovi.

Najprej si oglejmo primer, ko dovajamo toploto pri stalni prostornini. Sprememba notranje energije  $dW_n$  je pri dovolj majhnih spremembah temperature kar premo sorazmerna spremembi temperature  $dT$ . Pri homogenih telesih je dovedena toplota kar premo sorazmerna masi snovi – voda v napol praznem loncu zavre v pol krajšem času kot pa zvrhan lonec vode. Zato lahko zapišemo:

$$dQ = m c_V dT . \quad (3.35)$$

Sorazmernostni koeficient  $c_V$  imenujemo *specifična toplota snovi pri stalni prostornini*, enota zanjo je  $1 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . V splošnem je specifična toplota odvisna od temperature,  $c_V = c_V(T)$ , kar moramo upoštevati pri izračunu toplote:

$$Q = m \int_{T_1}^{T_2} c_V(T) dT . \quad (3.36)$$

Če pa dovajamo toploto v območju, ko se  $c_V$  ne spreminja veliko – na splošno to velja, če je razlika med začetno temperaturo  $T_1$  in končno temperaturo  $T_2$  majhna – pa se zgornji izraz poenostavi:

$$Q = m c_V \int_{T_1}^{T_2} dT = m c_V (T_2 - T_1) = m c_V \Delta T . \quad (3.37)$$

Ker vemo, da pri stalni prostornini velja  $\Delta W_n = Q$ , lahko specifično toploto pri stalni prostornini izrazimo iz enačbe (3.35).

Drugi posebni primer izraza za dovedeno toploto je, kadar dovajamo toploto pri stalnem tlaku. Ker vemo, da je sprememba toplote pri stalnem tlaku enaka spremembi entalpije (3.34), lahko analogno z definicijo specifične toplote pri stalni prostornini (3.35) definiramo *specifično toploto pri stalnem tlaku*:

$$dQ = m c_p dT . \quad (3.38)$$

Ker se snov pri segrevanju pri stalnem tlaku razteza in pri tem ob odhrivanju okolišnje snovi opravlja delo, pričakujemo, da bo specifična toplota pri stalnem tlaku večja od specifične toplote pri stalni prostornini. Razliko med eno in drugo specifično toploto lahko dobimo, če spremembo entalpije zapišemo kot vsoto spremembe notranje temperature in člena  $p dV$  (3.33), sprememba notranje energije pa je skladno z (3.35) podana z izrazom  $dW_n = m c_V dT$ . Odtod:

$$m c_p dT = m c_V dT + p dV . \quad (3.39)$$

Ker lahko pri stalnem tlaku zapišemo splošno plinsko enačbo (3.16) v obliki

$$p dV = \frac{m}{M} R dT , \quad (3.40)$$

vidimo, da je razlika specifičnih toplot enaka:

$$c_p - c_V = \frac{R}{M} . \quad (3.41)$$

Specifično toploto snovi določamo kalorimetrično. Meritev je podrobneje opisana v navodilih za vaje pri vaji »Merjenje toplote in specifična toplota snovi«.

### Specifična toplota idealnih plinov

Za začetek si oglejmo notranjo energijo enoatomnega idealnega plina, v katerem je  $N$  atomov, ki se nahajajo v prostornini  $V$ . Ker velja  $N = \nu N_A = (m/M)N_A$ , lahko notranjo energijo enoatomnega plina (3.4) zapišemo kot:

$$W_n = m \frac{3}{2} \frac{R}{M} T . \quad (3.42)$$

Upoštevali smo že znano zvezo  $R = N_A k_B$ .

Skladno z izrazom (3.35) lahko torej za specifični toploti enoatomnega plina s tremi prostostnimi stopnjami zapišemo

$$c_V = \frac{3}{2} \frac{R}{M} , \quad (3.43)$$

V tem najenostavnejšem zgledu je notranja energija plina kar enaka vsoti kinetičnih energij posameznih atomov, oziroma povprečni kinetični energiji atoma, pomnoženi s celotnim številom atomov  $N$  (3.3). Atomi se lahko gibljejo v treh neodvisnih smereh,  $x$ ,  $y$  in  $z$ :

$$W_k = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2 . \quad (3.44)$$

Pravimo, da ima atom tri *prostostne stopnje*, saj so za opis njegove lege potrebni trije podatki in se lahko neodvisno giblje na tri različne načine (translacija v smeri katerekoli od koordinatnih osi). Za idealni plin, v katerem atomi povsem naključno trkajo, velja *ekviparticijski izrek*, ki pravi, da vsaki prostostni stopnji molekule ustreza energija  $k_B T/2$  (en. 3.3).

Skladno z enačbo (3.41) lahko specifično toploto enoatomnega plina pri konstantem tlaku izrazimo iz (3.43):

$$c_p = \frac{3}{2} \frac{R}{M} + \frac{R}{M} = \frac{5}{2} \frac{R}{M} . \quad (3.45)$$

Za razmerje specifičnih toplot dobimo  $c_p/c_V = 5/3 \approx 1,66$ . Pogled na razpredelnico 3.2 pokaže, da se vrednost zelo dobro ujema z eksperimentalno določeno vrednostjo za enoatomne pline.

Za določitev specifične toplote dvoatomne molekule bomo upoštevali, da imajo dvoatomne molekule pet prostostnih stopenj. Prvi od atomov je lahko kjerkoli v prostoru, zanj torej potrebujemo tri podatke. Ko enkrat poznamo njegovo lego, pa pri legi drugega nimamo več vse svobode: ne more biti kjerkoli v prostoru, ampak je lahko le nekje na krogelni lupini s središčem v prvem atomu in radijem, podanim z razdaljo kemijske vezi med atomoma. Za opis njegove lege potrebujemo le še dva, ne pa treh podatkov, podobno, kot potrebujemo le dva podatka – geografsko širino in dolžino

Tabela 3.2: Specifični toploti  $c_p$  in  $c_V$  nekaterih plinov pri normalnih pogojih.

plin	$M$ [kg/kmol]	$c_p$ [kJ/kg K]	$c_V$ [kJ/kg K]	$c_p/c_V$
He	4,00	5,23	3,16	1,66
Ar	49,95	0,519	0,314	1,66
Kr	83,80	0,251	0,151	1,67
H <sub>2</sub>	2,01	14,24	10,09	1,41
N <sub>2</sub>	28,00	1,034	0,737	1,40
O <sub>2</sub>	31,99	0,917	0,565	1,40
zrak	29,0	1,005	0,716	1,40
CH <sub>4</sub>	16,04	2,207	1,688	1,31
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	28,05	1,516	1,220	1,24
CO <sub>2</sub>	44,01	0,827	0,632	1,31
NH <sub>3</sub>	17,03	2,160	1,702	1,27
N <sub>2</sub> O	44,01	0,878	0,674	1,30

– za natančno določitev katerekoli lege na Zemljinem površju. Pet prostostnih stopenj dvoatomne molekule lahko interpretiramo tudi s petimi neodvisnimi načini gibanja takšne molekule. Tri prostostne stopnje odpadejo na translatorno gibanje masnega središča molekule. Ob translatornem gibanju pa se lahko dvoatomna molekula tudi vrti, kar prinese dodatni dve prostostni stopnji. Celotno kinetično energijo dvoatomne molekule lahko zapišemo kot vsoto treh translatorskih in dveh vrtilnih členov:

$$W_k = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 + \frac{1}{2}J\omega_\xi^2 + \frac{1}{2}J\omega_\eta^2. \quad (3.46)$$

Z  $J$  smo označili vztrajnostni moment molekule okoli obeh glavnih osi ( $\xi$  in  $\eta$ ), pravokotnih na zveznico atomov.

Notranja energija dvoatomnega plina je, upoštevaje ekviparticijski izrek, tako  $W_n = 5mRT/2M$ , specifični toploti pri stalni prostornini ter stalnem tlaku pa sta

$$c_V = \frac{5}{2} \frac{R}{M}, \quad c_p = c_V + \frac{R}{M} = \frac{7}{2} \frac{R}{M}, \quad (3.47)$$

odtod  $c_p/c_V = 7/5 \approx 1,4$ . Tudi tu lahko ob primerjavi z vrednostmi v razpredelnici 3.2 ugotovimo, da se vrednost zelo dobro ujema z eksperimentalno določeno vrednostjo za dvoatomne pline.

Pri tri- in večatomnih molekulah moramo v splošnem upoštevati vrtenje okoli vseh treh osi. Opravka imamo s tremi translacijskimi in tremi rotacijskimi prostostnimi stopnjami, kar nanese skupaj šest, in za take pline pričakujemo vrednost specifične toplote pri stalni prostornini  $c_V = \frac{6}{2}R/M = 3R/M$ , ter  $c_p = c_V + R/M = 4R/M$ . Odtod dobljeno razmerje specifičnih toplot,  $c_p/c_V = 4/3 \approx 1,33$ , se z vrednostmi v tabeli 3.2 ujemajo nekaj slabše kot vrednosti za eno- in dvoatomne pline, vseeno pa odstopanje praviloma ostaja pod 5%.

V tabeli 3.2 lahko opazimo lahko še nekaj: kot lahko pričakujemo iz enačb (3.43,3.45) in (3.47), sta specifični toploti obratno sorazmerni z molsko maso  $M$ , zato imajo plini z manjšo molsko maso (vodik, helij) večjo specifično toploto kot plini z večjo molsko maso (argon, kripton).

### Specifična toplota kovin

Ob plinih so kovine drug posebni primer, za katerega znamo o specifični toploti povedati kaj več. Gradniki kovin, atomi, so urejeni v kristalno mrežo. Atomi v kristalu ne mirujejo, ampak se termično gibljejo in nihajo okrog svoje ravnovesne lege. Mislimo si lahko, da je vsak atom z drobnimi vzmetmi vezan na svoje sosede, tako da lahko niha okrog svoje ravnovesne lege. Nihanje smo obravnavali že v poglavju o mehaniki, kjer smo pokazali, da je povprečna kinetična energija pri harmoničnem

Tabela 3.3: Primerjava izmerjenih specifičnih toplot nekaterih kovin pri stalni prostornini z vrednostjo izraza, podanega z enačbo (3.50).

snov	$M$ [kg/kmol]	$c_V$ pri 0 °C [J/kg K]	$3R/M$ [J/kg K]
aluminij	26,98	880	920
železo	55,85	450	450
baker	63,54	380	390
srebro	107,87	230	230
svinec	207,19	130	120

nihanju enaka povprečni prožnostni energiji:  $\langle W_k \rangle = \langle W_p \rangle$ . Dovolj je torej, da izračunamo eno od njiju.

Iz ekviparticijskega izreka vemo, da je povprečna kinetična energija pri termičnem gibanju atoma v eni smeri enaka  $k_B T/2$ . Skupna energija oscilatorja je potemtakem dvakrat tolikšna. Če upoštevamo še, da lahko atomi v kristalni mreži nihajo v vseh treh smereh, in privzamemo, da so nihanja neodvisna, dobimo za povprečno energijo atoma v kristalni mreži:

$$\langle W \rangle = 3 \cdot 2 \cdot \frac{1}{2} k_B T = 3k_B T. \quad (3.48)$$

Povprečna energija  $N$  gradnikov je enaka

$$W_n = N \langle W \rangle = 3 \frac{m}{M} RT. \quad (3.49)$$

Specifično toploto pri stalni prostornini izračunamo kot prej (3.35):

$$c_V = \frac{1}{m} \left( \frac{dW_n}{dT} \right)_V = 3 \frac{R}{M}. \quad (3.50)$$

Izraz (3.50) je znan kot *Dulong-Petitovo pravilo* in navkljub velikim približkom, ki smo jih uporabili pri izpeljavi, razmeroma dobro opiše specifično toploto snovi s preprosto kristalno strukturo pri temperaturah blizu sobne (tabela 3.3).

### 3.3.6 Izotermni procesi

*Izotermni procesi* pravimo procesom, ki potekajo pri stalni temperaturi. Kot izotermne procese lahko obravnavamo vse procese, ki potekajo dovolj počasi, da se temperatura telesa, ki je v toplotnem stiku z okolico, v vsakem trenutku izenači s temperaturo okolice.

Ker je končna temperatura telesa pri izotermnem razpenjanju enaka začetni, je sprememba notranje energije pri takem procesu enaka nič,  $\Delta W_n = 0$ . Iz energijskega zakona (3.25) tako vidimo, da je prejeta toplota enaka

$$Q = -A. \quad (3.51)$$

Dovedena toplota se pri izotermnem procesu ne porabi za segrevanje snovi, ampak gre neposredno na račun opravljenega dela. Velja seveda tudi obratno: če vložimo delo, denimo s stiskanjem, telo odda toploto okolici. Podoben razmislek velja tudi za razpenjanje: pri razpenjanju snovi priteče iz okolice ravno toliko toplote, da temperatura ostane nespremenjena.

Pri izotermnih procesih so na desni strani splošne plinske enačbe (3.16) same konstante, zato jo lahko za izotermne procese prepišemo v obliko

$$pV = \text{konst.} \quad (3.52)$$

Enačba (3.52) je znana tudi kot *enačba izoterme*.

Oglejmo si, koliko toplote prejme iz okolice idealni plin, če ga od začetnega stanja pri tlaku  $p$  in prostornini  $V$  razpnemo do končnega stanja pri tlaku  $p'$  in prostornini  $V'$ . Ker plin razpenjamo, velja  $p' < p$  in  $V' > V$ . Najprej izračunamo opravljeno delo ( $dA = -p dV$ ), pri čemer upoštevamo, da lahko tlak izrazimo z enačbo (3.16),

$$A = - \int_V^{V'} p dV = -\nu RT \int_V^{V'} \frac{dV}{V} = -\nu RT \ln \frac{V'}{V}. \quad (3.53)$$

Prejeta toplota je potem skladno z (3.51) tudi enaka

$$Q = \nu RT \ln \frac{V'}{V}. \quad (3.54)$$

Izračunali bomo še izotermno stisljivost idealnega plina. V poglavju o mehaniki smo že zapisali zvezo med spremembo gostote telesa in tlakom, ki to spremembo povzroči (en. 2.100). Stisljivost opisuje tudi zvezo med spremembo prostornine telesa in tlakom, ki to spremembo povzroči

$$\frac{\Delta V}{V} = -\chi \Delta p. \quad (3.55)$$

Pri tem je  $\Delta V/V$  relativna sprememba prostornine,  $\Delta p$  pa sprememba tlaka, ki to spremembo povzroči. Sorazmernostni faktor  $\chi$  je *stisljivost*, enota zanjo je  $1 \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ . Z negativnim predznakom smo označili, da povečanju tlaka ustreza zmanjšanje prostornine.

Enačba (3.55) velja v splošnem za trdne snovi, tekočine in pline. Pri plinih znamo o stisljivosti povedati nekaj več. Oglejmo si primer *izotermnega stiskanja*, ko plin stiskamo zelo počasi, tako da lahko sproti odvaja toploto. Temperaturo plina smemo zato imeti za konstantno. V tem primeru z odvajanjem enačbe  $pV = \text{konst.}$  po  $V$  dobimo:

$$\frac{dp}{dV} V + p = 0, \quad (3.56)$$

oziroma, če enačbo (3.56) preuredimo,

$$\frac{dV}{V} = -\frac{dp}{p}. \quad (3.57)$$

Iz primerjave te enačbe z enačbo (3.55) dobimo izraz za izotermno stisljivost plina:

$$\chi_T = \frac{1}{p}. \quad (3.58)$$

### 3.3.7 Adiabatni procesi

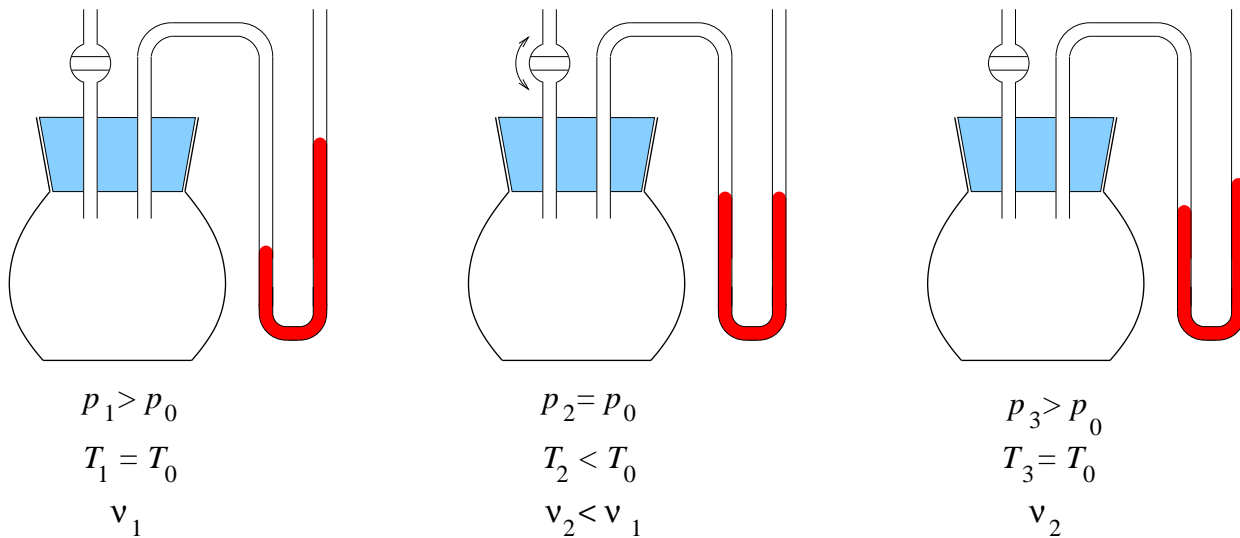
Procese, pri katerih telo ne izmenja nič toplote z okolico, imenujemo *adiabatne procese*. Kot adiabatne lahko obravnavamo procese, ki se bodisi dogajajo v toplotno izoliranih sistemih, bodisi so dovolj hitri, da v času procesa sistem ne izmenja takorekoč nič toplote z okolico. Zgled za adiabatni proces je hitro stiskanje ali razpenjanje plina.

Ker pri adiabatnih procesih telo ne izmenja nobene toplote z okolico, velja  $dQ = 0$ , tako da lahko zapišemo energijski zakon kot: (3.28),

$$dW_n = dA. \quad (3.59)$$

Pri adiabatnih procesih je sprememba notranje energije enaka kar dovedenemu delu. Če snov delo prejme, se segreje, če ga odda, se ohladi. Plin, ki med hitrim adiabatnim raztezanjem oddaja delo, se zato ohladi, nasprotno pa se ob hitrem stiskanju, ko delo prejema, segreje. Slednje, denimo, opazimo pri kolesarski tlačilki.





Slika 3.5: Poskus z adiabatnim razširjanjem plina. V bučo pihnemo, tako da je tlak v njej večji kot v okolici, ter počakamo, da se temperatura zraka v buči izenači z zunanjo (a). Na hitro odpremo in zapremo ventil (b), s čimer se tlak v buči izenači z zunanjim, zrak pa se zaradi razpenjanja ohladi. Zrak v buči se postopno segreva, njegov tlak pa narašča (c).

Adiabatno raztezanje plina lahko ilustriramo z naslednjim poskusom (sl. 3.5). Velika steklena buča je začepljena, skozi zamašek pa sta speljani dve cevki. Prva (na sliki levo), ki jo lahko z ventilom odpiramo in zapiramo, je povezana z okolico, druga (na sliki desno) pa vodi do manometra. Skozi prvo cevko pihnemo, da se tlak v buči nekoliko poveča, takoj zatem pa ventil zapremo (a). Zrak v buči ima zdaj nekaj višji tlak od okolice, kar lahko opazimo na manometru. Ker smo ga s pihanjem stisnili, pa se je tudi nekoliko segrel. Počakati moramo nekaj minut, da se temperatura zraka v buči izenači z okolico. (Pri oceni, koliko časa moramo čakati, si pomagamo z manometrom. Sprva, ko se plin v buči ohlaja, lahko opazimo, da tlak v buči pada. Sčasoma, ko se temperaturi izenačita, pa se tlak ustavi na neki vrednosti, višji od zunanje tlaka, saj je stolpec obarvane vode v zunanjem kraku višji od tistega v notranjem.) Na hitro odpremo in spet zapremo ventil, ravno dovolj, da zrak puhne iz buče in se tlak v buči hipno izravna z zunanjim tlakom (b). Če bi zraku pustili, da bi se počasi izotermno razširil, bi kraka v manometru ostala v isti višini. Pri našem poskusu pa opazimo nekaj drugega: tlak v buči postopoma spet narašča in se končno ustavi na neki vrednosti (c), tako da je stolpec vode v zunanjem kraku višji od tistega v notranjem. Kako si lahko to razložimo? Zrak, ki je butnil iz buče in se razširil, ko smo odprli ventil, je opravil delo. Ker je proces potekal hitro, v tem času sistem ni izmenjal nobene toplote z okolico. Oddano delo je šlo na račun notranje energije: zrak se je ob razširjanju ohladil. Hip zatem, ko smo zopet zaprli ventil, je tlak plina v buči enak zunanemu, njegova temperatura pa je nižja od zunanje (b). Sčasoma se zaradi pritekanja toplote iz okolice plin v buči segreje, zaradi česar njegov tlak naraste, kar lahko spremljamo z manometrom. Pritekanje toplote se ustavi, ko se temperaturi izenačita.

Splošna plinska enačba (3.16) se pri izotermnih procesih ( $T = \text{konst.}$ ) poenostavi v preprosto zvezo med tlakom in prostornino:  $pV = \text{konst.}$  Poskusili bomo izpeljati ustrezno zvezo tudi za adiabatne procese. Preprost razmislek nam pove, da tlak pri adiabatnem stiskanju plina narašča hitreje kot pri izotermnem – pri slednjem namreč sproti odvajamo ravno toliko toplote, kolikor dela vlagamo, zato se plin ne segreva. Pri adiabatnem stiskanju pa se plin segreje, kar dodatno prispeva k povečanju tlaka.

Podprimo razmišljanje še z računom! Za adiabatni proces velja  $dW_n = dA$ , oziroma

$$m c_V dT = -p dV . \quad (3.60)$$

V enačbi nastopajo tri spremenljivke: temperatura  $T$ , tlak  $p$  in prostornina  $V$ , ki pa niso neodvisne, ampak jih povezuje splošna plinska enačba (3.16). Tlak na desni strani enačbe znamo tako izraziti

z drugimi količinami,  $p = \nu RT/V = mRT/MV$ . Ko upoštevamo, da je razmerje  $R/M$  enako razliki specifičnih toplot (en. 3.41), dobimo:

$$m c_V dT = -m (c_p - c_V) T \frac{dV}{V} . \quad (3.61)$$

Masi se pokrajšata, obe strani enačbe delimo še s  $c_V$  in s  $\kappa$  označimo razmerje specifičnih toplot:  $\kappa = c_p/c_V$ . Enačbo delimo še s temperaturo  $T$ , tako da zberemo na levi strani člene, odvisne le od temperature, na desni pa člene, odvisne le od prostornine:

$$\frac{dT}{T} = -(\kappa - 1) \frac{dV}{V} . \quad (3.62)$$

Z integriranjem leve strani enačbe od  $T_1$  do  $T_2$ , desne pa od  $V_1$  do  $V_2$  dobimo  $\ln T_2 - \ln T_1 = -(\kappa - 1)(\ln V_2 - \ln V_1)$ . Enačno preuredimo tako, da izraze z indeksom 1 zberemo na eni, tiste z indeksom 2 pa na drugi strani enačaja. Upoštevamo še  $\ln T + (\kappa - 1) \ln V = \ln(TV^{\kappa-1})$ . Če je logaritem argumenta konstanten, mora biti konstanten tudi argument sam, kar nas pripelje do izraza

$$T_1 V_1^{\kappa-1} = T_2 V_2^{\kappa-1} . \quad (3.63)$$

Zvezo med prostornino in tlakom pri adiabatnih procesih dobimo, če zgornjo enačbo (3.63) pomnožimo s splošnim plinskim zakonom:  $pV/T = \text{konst.}$ , oziroma  $p_1 V_1/T_1 = p_2 V_2/T_2$ . Temperatura se krajša, ostane pa

$$p_1 V_1^\kappa = p_2 V_2^\kappa . \quad (3.64)$$

Enačba (3.64) je znana kot *enačba adiabate*.

Za adiabatno stisljivost smo prej z razmislekom ugotovili, da mora biti manjša od izotermne, saj pri hitrem adiabatnem stiskanju plina tlak pri stiskanju narašča hitreje kot pri izotermnem. Kolikšna je adiabatna stisljivost, lahko izračunamo podobno kot prej z odvajanjem enačbe adiabate (3.64),  $pV^\kappa = \text{konst.}$  po  $V$ :

$$\frac{dp}{dV} V^\kappa + p \kappa V^{\kappa-1} = 0 , \quad (3.65)$$

oziroma, če enačbo (3.65) delimo z  $V^\kappa$  in preuredimo tako, da na eni strani ostane le  $(1/V)(dV/dp)$ ,

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dp} = -\frac{1}{\kappa p} . \quad (3.66)$$

Izraz na desni strani enačbe je *adiabatna stisljivost* idealnega plina,

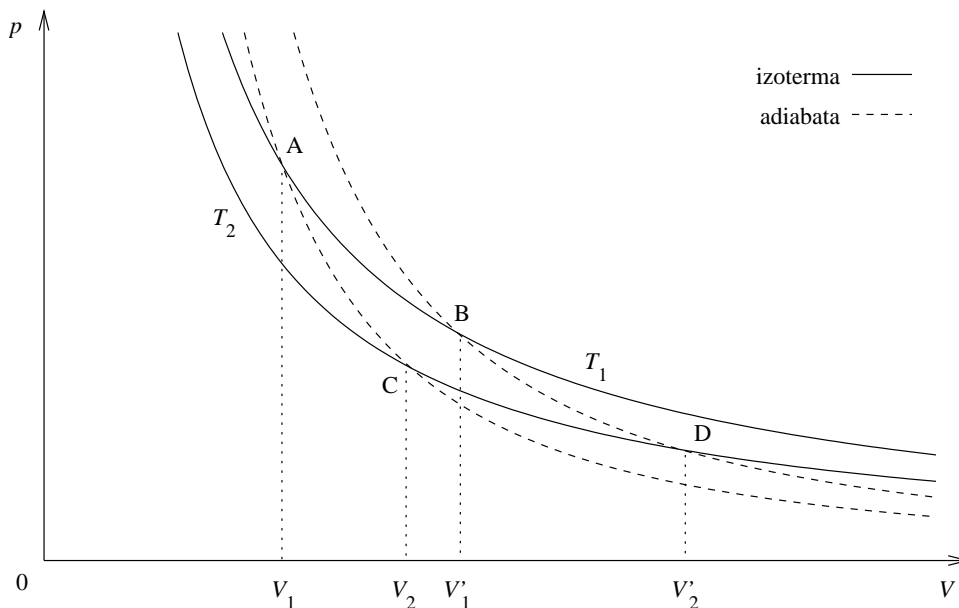
$$\chi_S = \frac{1}{\kappa p} . \quad (3.67)$$

Ker je razmerje specifičnih toplot  $\kappa$  vedno večje od 1, je adiabatna stisljivost vedno manjša od izotermne.

### 3.4 Drugi zakon termodinamike

Prvi zakon termodinamike pove, da energije ni mogoče uničiti ali ustvariti iz nič, mogoče pa jo je pretvoriti iz ene oblike v drugo. Iz izkušenj vemo, da slednje ne gre vedno – notranjo energijo, na primer, lahko le pod določenimi pogoji pretvorimo v delo, in še tedaj lahko v delo pretvorimo le del energije. Kaže torej, da imamo poleg energijskega zakona opravka še z nekim drugim zakonom. V tem razdelku se bomo ukvarjali z matematično formulacijo tega zakona.

Izkazalo se bo, da je opisani problem pri pretvarjanju med različnimi oblikami energije povezan še z drugim izkustvenim opažanjem, tistim o neobrnljivosti nekaterih procesov: procesi v izoliranem sistemu spontano potekajo v smeri čim večje neurejenosti, v nasprotno smer pa ne. Oba pogleda bo povzel drugi zakon termodinamike, ki ga bomo podali v tem poglavju. Za njegovo formulacijo bomo morali vpeljati novo termodinamsko funkcijo stanja, *entropijo*. Ogleдали si bomo tudi njeno mikroskopsko sliko in si ogledali, kako je z njo povezana obrnljivost procesov.



Slika 3.6: Diagram odvisnosti tlaka od prostornine za idealni plin. Narisani sta izoterma pri temperaturah  $T_1$  in  $T_2$  (polni črti) in par adiabat za enoatomni idealni plin (črtkani črti).

### 3.4.1 Entropija

Pri vpeljavi pojma entropije si pomagamo s faznim diagramom  $p$ - $V$  za idealni plin (sl. 3.6). Neprekinjene črte na njem so *izoterme*, ki povezujejo stanja sistema, med katerimi je mogoče prehajati z izotermnimi procesi. Prekinjene črte so *adiabate*, med katerimi je mogoče prehajati z adiabatnimi procesi. Poznamo tudi količino, s katero lahko opredelimo izbrano izotermo – to je temperatura  $T$ , ki se vzdolž izoterme ne spreminja. Analogno s tem definiramo *entropijo* – zanjo bomo uporabili oznako  $S$  – kot količino, ki je konstanta za izbrano adiabeto in se vzdolž te ne spreminja. Pokazali bomo, da je tako vpeljana količina funkcija stanja.

Entropijo bi radi izrazili z že znanimi termodinamskimi spremenljivkami. Začnimo z obrnljivim izotermnim razpenjanjem idealnega plina iz začetnega stanja A (sl. 3.6) pri temperaturi  $T_1$ , tlaku  $p_1$  in prostornini  $V_1$  v končno stanje B ( $T_1' = T_1$ ,  $p_1'$ ,  $V_1'$ ). Pri tem procesu moramo plinu dovesti toploto  $Q_1$ , ki je (3.54):

$$Q_1 = \nu RT_1 \ln \frac{V_1'}{V_1}. \quad (3.68)$$

Pri drugem obrnljivem izotermnem procesu razpnemo isto količino plina iz začetnega stanja C ( $T_2$ ,  $p_2$ ,  $V_2$ ) v končno stanje D ( $T_2' = T_2$ ,  $p_2'$ ,  $V_2'$ ), pri čemer moramo plinu dovesti toploto

$$Q_2 = \nu RT_2 \ln \frac{V_2'}{V_2}. \quad (3.69)$$

Začetni in končni stanji izberemo tako, da pripelje sistem iz prvega začetnega stanja ( $T_1$ ,  $p_1$ ,  $V_1$ ) v drugo začetno stanje ( $T_2$ ,  $p_2$ ,  $V_2$ ) obrnljiv adiabatni proces, prav tako pa naj tudi končni stanji ( $T_1$ ,  $p_1'$ ,  $V_1'$ ) in ( $T_2$ ,  $p_2'$ ,  $V_2'$ ) ležita na isti adiabeti. V tem primeru povezujeta prvo in drugo začetno stanje ter prvo in drugo končno stanje enačbi (3.63):

$$T_1 V_1^{\kappa-1} = T_2 V_2^{\kappa-1}, \quad (3.70)$$

$$T_1 V_1'^{\kappa-1} = T_2 V_2'^{\kappa-1}. \quad (3.71)$$

Z deljenjem teh dveh enačb dobimo zvezo:

$$\frac{V_1'}{V_1} = \frac{V_2'}{V_2}. \quad (3.72)$$

To pomeni, da sta logaritma, ki nastopata v izrazih (3.68) in (3.69) enaka, izraza za toploto pa se razlikujeta samo po temperaturah. Drugače povedano, količnika  $Q_1/T_1$  in  $Q_2/T_2$  sta za oba procesa enaka:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}. \quad (3.73)$$

Pri obrnljivem izotermnem procesu med stanji, ležečimi na istih dveh adiabatih, je torej razmerje med dovedeno toploto in temperaturo enako, ne glede na to, po kateri izotermi poteka sprememba. To pomeni, da se adiabatni razlikujeta ravno za razmerje med toploto in temperaturo (3.73). Ta količina ima torej lastnost *entropije*, količine, ki smo jo vpeljali kot funkcijo stanja, lastno dani adiabatni. Za obrnljive izotermne procese lahko torej ugotovimo, da je sprememba entropije pri opisanem sistemu enaka

$$\Delta S = S' - S = \frac{Q}{T}. \quad (3.74)$$

Pri izotermnem stiskanju ali razpenjanju dane mase  $m$  idealnega plina od začetne prostornine  $V$  do končne prostornine  $V'$  (en. 3.68 in 3.69) se torej entropija spremeni za:

$$\Delta S = \nu R \ln \frac{V'}{V}. \quad (3.75)$$

Izraz (3.74), izpeljan za izotermne procese, želimo posplošiti. Za majhne obrnljive izotermne spremembe lahko spremembo entropije zapišemo

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (3.76)$$

Diferencialno obliko izraza za spremembo entropije (3.76) lahko porabimo tudi za izračun spremembe entropije pri procesih, kjer se temperatura spreminja. Pri segrevanju ali ohlajanju snovi z dano, od temperature neodvisno specifično toploto tako imamo:

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T}. \quad (3.77)$$

Spremembo entropije pri segrevanju ali ohlajanju pri stalni prostornini dobimo, če v splošni izraz za spremembo entropije pri obrnljivih procesih (3.77) vstavimo izraz za spremembo toplote  $dQ = mc_V dT$ , dobljen iz izraza (3.35):

$$\Delta S = mc_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = mc_V \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (3.78)$$

### 3.4.2 Mikroskopska slika entropije

Pri plinih se da entropijo definirati z mikroskopskim stanjem snovi. Zvezo med mikroskopsko in makroskopsko sliko je leta 1872 za idealni plin podal avstrijski fizik Ludwig Boltzmann, ki je entropijo makroskopskega stanja definiral z izrazom:

$$S = k_B \ln \Omega, \quad (3.79)$$

kjer je  $\Omega$  število mikroskopskih stanj, ki ustrezajo temu makroskopskemu stanju.

Pokazali bomo, da se tako vpeljana entropija za idealni plin ujema s termodinamsko definicijo (3.75). Za vsako molekulo posebej lahko določimo njeno *mikroskopsko stanje*, torej njeno lego in hitrost. Prostornino  $V$  v mislih razdelimo na drobne celice s prostornino  $v$ , dovolj velike, da lahko v vsako spravimo po eno molekulo. Skupno število teh celic je  $V/v$ , to je obenem tudi število načinov, kako lahko razporedimo eno molekulo. Če imamo dve molekuli, lahko drugo molekulo spravimo v katerokoli celico razen tiste, v kateri je že prva molekula. Število načinov, kako lahko razporedimo dve molekuli, je potem enako:

$$\Omega = \left(\frac{V}{v}\right) \left(\frac{V}{v} - 1\right) \approx \left(\frac{V}{v}\right)^2. \quad (3.80)$$

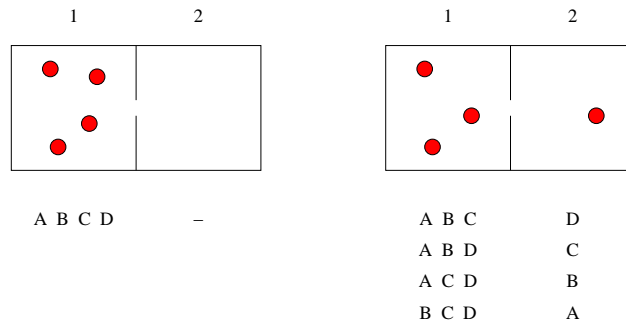
Ker velja  $V/v \gg 1$ , smo lahko pisali približni izraz. Enako kot za drugo molekulo, velja tudi za tretjo in naslednje molekule, tako da za sistem z  $N$  molekulami razredčenega plina – torej takega, pri katerem je število molekul  $N$  veliko manjše od števila celic  $V/v$  – dobimo

$$\Omega \approx \left(\frac{V}{v}\right)^N. \quad (3.81)$$

Upoštevaje izraz za entropijo (3.79) izračunajmo, za koliko se spremeni entropija, če dano količino plina izotermno razpne od začetne prostornine  $V$  do končne prostornine  $V'$ :

$$\begin{aligned} \Delta S &= k_B \ln \left(\frac{V'}{v}\right)^N - k_B \ln \left(\frac{V}{v}\right)^N \\ &= k_B N [\ln V' - \ln v - \ln V + \ln v] \\ &= k_B N \ln \frac{V'}{V}. \end{aligned} \quad (3.82)$$

Če upoštevamo še, da je skupno število molekul enako produktu števila molov in Avogadrovemu številu,  $N = \nu N_A$ , in zvezo  $k_B N_A = R$ , vidimo, da je zgornji rezultat (3.82) enak prej izpeljanemu izrazu za spremembo entropije (3.75). Pri izpeljavi enačbe (3.82) nismo upoštevali porazdelitve molekul po hitrostih. To smo lahko storili, ker se pri izotermnih procesih temperatura in z njo porazdelitev molekul po hitrostih ne spremeni, tako da se ta člena pri spremembi entropije vzajemno odštejeta in ne prispevata nič.

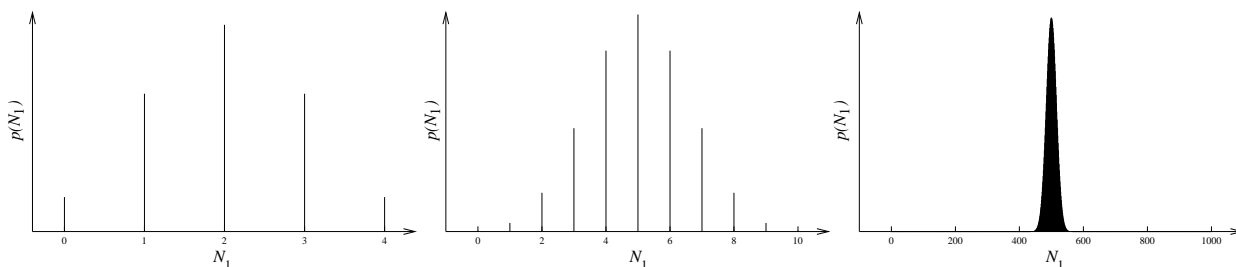


Slika 3.7: Vsa makroskopska stanja niso enako pogosta. Štiri molekule lahko v en predelek razporedimo na en sam način; po drugi strani pa obstajajo štirje načini, kako razporediti molekule tako, da so tri v levem in ena v desnem predelku.

Kadar je število molekul zelo veliko, se plin vedno porazdeli tako, da so molekule po prostoru porazdeljene približno enakomerno. Da bomo to razumeli, si najprej vseeno zamislimo dosti manjši sistem s samo štirimi molekulami in si oglejmo, kako se molekule porazdelijo med dvema enakima predelkoma. Porazdelijo se lahko na pet različnih načinov (tabela 3.4), ki ustrezajo petim makroskopskim stanjem, vendar vsi načini niso enako pogosti. Za hip si predstavljajmo, da lahko molekule označimo s črkami od A do D (sl. 3.7). Stanje, v katerem so vse molekule zbrane v levem predelku, lahko dosežemo na en sam način, na štiri načine pa lahko dosežemo, da so tri molekule v levem predelku in ena v desnem. Slednje stanje je glede na temeljno predpostavko, da so *vsaka mikroskopska stanja enako verjetna*, da torej posamezno molekulo najdemo z enako verjetnostjo v levem ali desnem predelku, in da je enako verjetno, da se molekula giblje iz leve na desno ali obratno, potemtako štirikrat pogostejše kot prvo, ali še drugače: štiri različna mikroskopska stanja ustrezajo istemu makroskopskemu stanju (tri molekule v levem in ena v desnem predelku). Še pogostejše pa je stanje, pri katerem sta dve molekuli v levem, dve pa v desnem predelku. Kar šest načinov je, da se molekule razporedijo tako: (AB:CD), (AC:BD), (AD:BC), (BC:AD), (BD:AC) in (CD:AB). V tabeli 3.4 so zbrana števila ustreznih mikroskopskih stanj za vsako od petih makroskopskih stanj. Obenem so izračunane tudi verjetnosti, da naletimo na molekule v posameznem makroskopskem

Tabela 3.4: Verjetnosti za posamezna makroskopska stanja pri porazdelitvi štirih molekul med dvema predelkoma. Z  $N_1$  je označeno število molekul v levem, z  $N_2$  pa število molekul v desnem predelku. Verjetnost  $p(N_1)$  je število načinov, s katerimi se da doseči posamezno makroskopsko stanje, deljeno s skupnim številom načinov.

$N_1$	$N_2$	št. načinov	$p(N_1)$
4	0	1	1/16
3	1	4	4/16
2	2	6	6/16
1	3	4	4/16
0	4	1	1/16
			16



Slika 3.8: Verjetnost  $p(N_1)$ , da v levem predelku najdemo  $N_1$  molekul, pri skupnem številu molekul  $N = 4$ ,  $N = 10$  in  $N = 1000$ . Verjetnosti so normalizirane na največjo verjetnost pri danem številu molekul; te so 0,375 za  $N = 4$ , 0,246 za  $N = 10$  in 0,025 za  $N = 1000$ .

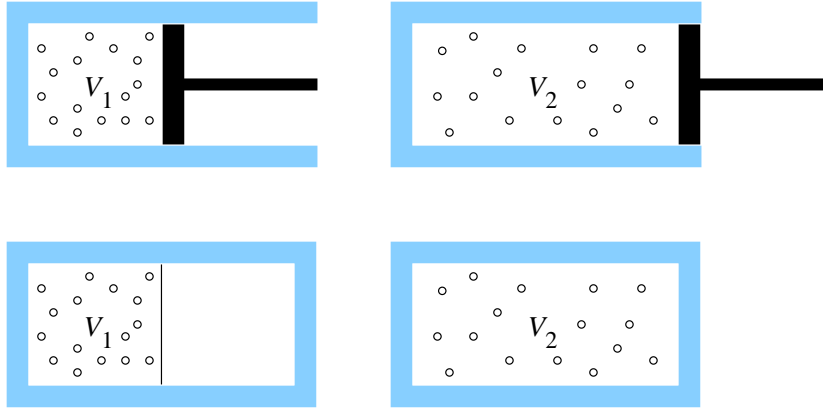
stanju. Te so enake številu mikroskopskih stanj, ustrežajočih danemu makroskopskemu stanju, deljenemu s skupnim številom mikroskopskih stanj.

Že v poenostavljenem zgledu s štirimi molekulami smo videli, da je najverjetnejša razporeditev tista, pri kateri je polovica molekul v levem, polovica pa v desnem predelku. Z naraščajočim številom molekul postajajo tista makroskopska stanja, v katerih je približno polovica v levem, polovica pa v desnem predelku, vse bolj verjetna. Za deset enakih molekul dobimo  $2^{10} = 1024$  različnih mikroskopskih stanj in 11 različnih makroskopskih stanj z naslednjimi verjetnostmi:  $1/1024$ ,  $10/1024$ ,  $45/1024$ ,  $120/1024$ ,  $210/1024$ ,  $252/1024$ ,  $210/1024$ ,  $120/1024$ ,  $45/1024$ ,  $10/1024$  in  $1/1024$ . Verjetnost, da v levem predelku najdemo bodisi polovico molekul, bodisi eno več ali manj, je enaka:

$$\frac{210 + 252 + 210}{1024} \approx 0,66 .$$

Če skupno število molekul še povečujemo, se porazdelitev vse bolj oži. Na sliki 3.8 so prikazane verjetnosti, da najdemo v levem predelku dano število molekul, za tri različna skupna števila molekul:  $N = 4$ ,  $N = 10$  in  $N = 1000$ . Pri številih molekul, s kakršnimi imamo opravka v praksi, denimo  $10^{20}$  molekule, postanejo verjetnosti, da bi število molekul v posameznem predelku znatno odstopalo od  $N/2$ , zanemarljivo majhne.

Ena od interpretacij entropije pravi, da je entropija »merilo za nered«, ter da vsak izoliran sistem teži k stanju z največjim neredom. Nered lahko definiramo kot število mikroskopskih stanj, ki ustrezajo danemu makroskopskemu stanju. Stanje, v katerem je v vsakem predelku polovica vseh molekul, je potemtakem bolj neurejeno kot tisto, v katerem so vse molekule zbrane v enem predelku.



Slika 3.9: Obrnljivo in neobrnjlivo razpenjanje plina. Pri obrnljivem počasi popuščamo bat, dokler se plin ne razširi do svoje končne prostornine. Pri neobrnjlivem pa odstranimo pregrado med dvema deloma rezervoarja. Pri tem se plin razširi tako, da je približno polovico molekul v levem, polovico pa v desnem predelku.

### 3.4.3 Entropijska formulacija drugega zakona termodinamike

Obravnavamo dano maso plina, zaprto v predelku s prostornino  $V_1$ , ki ga razpnemo do končne prostornine  $V_2$  (sl. 3.9). Prvič to napravimo obrnljivo, tako da počasi popuščamo bat in da proces poteka prek samih ravnovesnih stanj. Drugič spremembo opravimo neobrnjlivo, tako da odstranimo pregrado med predelkoma in pustimo, da se molekule razširijo po celotni prostornini  $V_2$ . Plin pri tem ne prejme nobene toplote iz okolice, saj je toplotno izoliran, niti ob razpenjanju ne opravi dela proti zunanjemu tlaku, saj je bil prvotno v drugem delu prostornine vakuum.

Za prvi primer – obrnljiv proces – znamo izračunati spremembo entropije z izrazom (3.75). Pri drugem primeru smo po drugi poti prišli do istega končnega stanja in potemtakem do enake spremembe entropije, saj je ta funkcija stanja. Za izračun spremembe entropije pri neobrnjlivem procesu ne moremo uporabiti izraza (3.77), ki velja le za obrnljive procese – ker sistem ni izmenjal toplote, bi bila tako izračunana sprememba entropije pri tem procesu enaka nič! Sprememba entropije je pri neobrnjlivem procesu očitno večja od vrednosti  $\int dQ/T$ . Enačbo (3.77) zato dopolnimo tako, da bo zajemala tudi neobrnjlive procese:

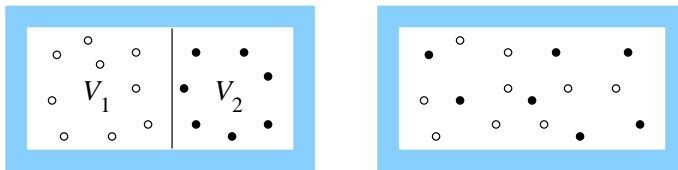
$$\Delta S \geq \int \frac{dQ}{T}. \quad (3.83)$$

Enačaj velja pri obrnljivih procesih, neenačaj pri neobrnjlivih. Integral  $\int dQ/T$  v enačbi (3.83) se nanaša na obrnljivi proces. Če pa hočemo spremembo entropije izračunati, si pomagamo tako, da izračunamo spremembo entropije pri ustreznem nadomestnem *obrnjlivem* procesu med istim začetnim in končnim stanjem.

Če si še enkrat ponovimo, kaj se dogaja pri miselnem poskusu s slike 3.9: ko odpremo pregrado med predelkoma, molekule potujejo po obeh predelkih. Po dovolj dolgem času je enako verjetno, da se bo molekula nahajala v levem ali v desnem predelku. Pri teh pogojih je daleč najbolj verjetna porazdelitev, pri katerih je skoraj natančno polovica molekul v levem, polovica pa v desnem predelku.

»Mikroskopsko različico« *drugega zakona termodinamike* lahko formuliramo tako: sistem z velikim številom molekul, prepuščen samemu sebi, bo po dovolj dolgem času dosegel tisto makroskopsko stanje, ki je najbolj verjetno, in bo v njem vztrajal. Najbolj verjetno pa je tisto stanje, kateremu ustreza največje število mikroskopskih stanj.

Za ilustracijo si oglejmo izračun spremembe entropije pri dveh zgledih neobrnjlivih procesov, mešanju tople in hladne vode ter mešanju dveh plinov.



Slika 3.10: Toplotno izolirana posoda, predeljena na dva predelka s prostorninama  $V_1$  in  $V_2$ , v katerih sta pod enakim tlakom  $p$  različni vrsti razredčenega plina. Ko odstranimo pregrado med predelki, se obe vrsti plina razširita po celotni prostornini posode.

**Sprememba entropije pri mešanju tople in hladne vode.** Pri izračunu spremembe entropije pri ireverzibilnem procesu, kot je mešanje, si lahko pomagamo z izrazom (3.78). Denimo, da zmešamo kilogram vode s temperaturo  $T_1 = 10^\circ\text{C}$  in kilogram vode s temperaturo  $T_2 = 20^\circ\text{C}$ . Na pamet lahko izračunamo, da bo zmesna temperatura enaka  $T_z = 15^\circ\text{C}$ , odtod pa dobimo za spremembo entropije

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 \\ &= m_1 c_V \ln \frac{T_z}{T_1} + m_2 c_V \ln \frac{T_z}{T_2} = m c_V \left( \ln \frac{T_z}{T_1} + \ln \frac{T_z}{T_2} \right) = 1,3 \text{ J/K} .\end{aligned}$$

Entropija se pri mešanju tople in hladne vode poveča.

**Sprememba entropije pri mešanju dveh plinov.** Za drugi zgled izračunajmo še spremembo entropije pri mešanju dveh plinov. Toplotno izolirana posoda je predeljena na dva dela s prostorninama  $V_1$  in  $V_2$ . V predelkih sta različni vrsti razredčenega plina, obe pod enakim tlakom  $p$ . Ko odstranimo pregrado med deloma, se tako en kot drug plin razširita po celi posodi (sl. 3.10).

Entropijo mešanja dobimo kot vsoto prispevkov entropije (3.75), ko se je prvi plin razširil z začetne na končno prostornino, in podobnega prispevka za drugi plin:

$$\Delta S = \nu_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + \nu_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} . \quad (3.84)$$

V enačbi (3.84) obrnemo kvociente prostornin, s čimer se spremeni predznak logaritmov. Za idealne pline se enačba še nadalje poenostavi, saj lahko upoštevamo splošno plinsko enačbo (3.16) in izrazimo prostorninski delež z molskim deležem:

$$\frac{V_1}{V_1 + V_2} = \frac{\nu_1 RT/p}{\nu_1 RT/p + \nu_2 RT/p} = \frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2} = X_1 \quad (3.85)$$

Količina  $X_1$  je *molski delež* prve komponente. Podoben izraz dobimo tudi za drugo komponento, skupna entropija mešanja pa je tedaj enaka

$$\Delta S = -R (\nu_1 \ln X_1 + \nu_2 \ln X_2) . \quad (3.86)$$

### 3.5 Termodinamsko ravnovesje

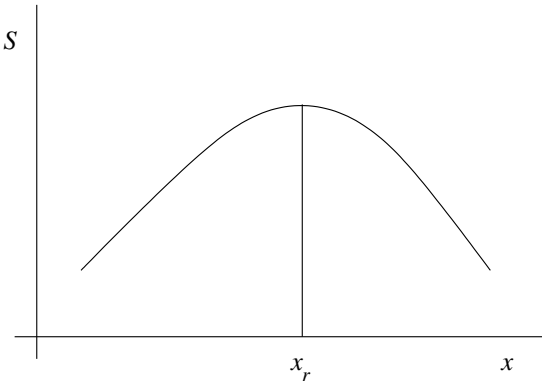
V prejšnjih razdelkih smo si pripravili neka orodja, ki nam bo pomagalo obravnavati sisteme v *termodinamskem ravnovesju*. Za izolirane sisteme vemo, da težijo k čimbolj neurejenemu stanju. Na zgledu idealnega plina smo si tudi ogledali, kaj razumemo kot karseda neurejeno stanje – to je stanje, v katerem doseže entropija maksimum.

V nadaljevanju tega razdelka bomo vpeljali termodinamske potenciale, kot sta prosta energija in prosta entalpija. Uvedli bomo tudi kemijski potencial in ga uporabili pri obravnavi sistemov, sestavljenih iz več faz ali porazdeljenih med več predelkov. Barometriško formulo, ki jo že poznamo iz poglavja o mehaniki, bomo izpeljali po termodinamski poti in pri tem uvedli Boltzmannov faktor. Kot zglede bomo obdelali raztapljanje plinov, polprepustne membrane in fazne spremembe.



### 3.5.1 Termodinamsko ravnovesje in termodinamski potenciali

Vzemimo toplotno izoliran idealni plin, ki se nahaja v določenem prostoru s končno prostornino. Ravnovesno stanje je samo eno. Entropija ne more imeti večje vrednosti, kot jo ima sistem, ki je v tem stanju, kar je tudi v skladu z mikroskopsko definicijo entropije, to je, da ustreza najbolj verjetnemu stanju. Glede na katerikoli parameter sistema, ki meri stopnjo neravnovesnosti sistema, je entropija pri ravnovesni vrednosti tega parametra maksimalna (sl. 3.11). Zato rečemo, da je entropija pri navedenih pogojih *termodinamski potencial*.



Slika 3.11: V ravnovesnem stanju ( $x_r$ ) zavzame entropija  $S$  maksimalno vrednost glede na poljubni parameter  $x$ .

Večina procesov, ki jih bomo obravnavali, poteka pri stalni temperaturi. Obravnavamo pač sisteme, ki so v dobrem toplotnem stiku z okolico, okolica pa je v splošnem velik toplotni rezervoar. Lastnost termodinamskega potenciala ima pri stalni temperaturi in stalni prostornini *prosta energija*:

$$F = W_n - TS, \quad (3.87)$$

pri stalni temperaturi in stalnem tlaku pa *prosta entalpija*:

$$G = H - TS. \quad (3.88)$$

V ravnovesnem stanju imata ti dve funkciji najmanjšo možno vrednost (sl. 3.12). Pokazali bomo to za prosto entalpijo. Izrazimo spremembo proste entalpije:

$$dG = dH - TdS - SdT. \quad (3.89)$$

Pri stalnem tlaku je sprememba entalpije enaka dovedeni toploti (3.34). Ker je temperatura stalna, velja  $dT = 0$ . Torej je sprememba proste entalpije enaka

$$dG = dQ - TdS. \quad (3.90)$$

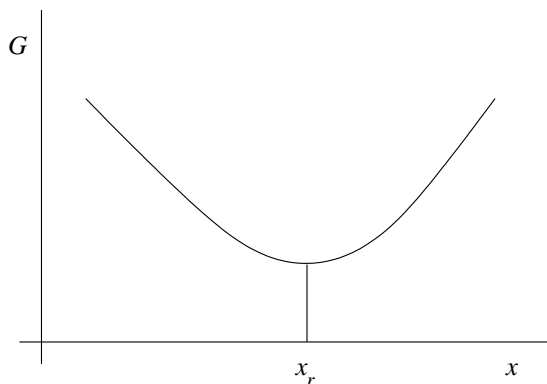
Z upoštevanjem neenačbe (3.83) dobimo

$$dG \leq 0. \quad (3.91)$$

### 3.5.2 Večfazni in večpredelčni sistemi

Večina snovi se glede na zunanje pogoje lahko nahaja v plinasti, tekoči ali trdni fazi. Pod določenimi pogoji je lahko več faz v ravnovesju, del snovi je lahko denimo v tekočem stanju, del pa v plinastem. Pri poglavju o ravnovesju preučujemo porazdelitev snovi med več fazami. Odgovoriti hočemo na vprašanje, kolikšen del snovi se nahaja v vsaki fazi pri določenih zunanjih pogojih, kot sta na primer temperatura in tlak.

S podobno analizo imamo opravka tudi pri sistemih, pri katerih se lahko določena snov nahaja v različnih predelkih, to je podprostorih prostora, v katerem se nahaja sistem. Pri tem predstavlja



Slika 3.12: V ravnovesnem stanju ( $x_r$ ) zavzame prosta entalpija  $G$  minimalno vrednost glede na poljubni parameter  $x$ .

vsak od teh podprostorov za to snov različno fizikalno okolje. Kot ilustracijo takih sistemov navedimo za fiziologijo pomembna primera topnosti plina v tekočini ter topnosti snovi v membranah. Pri *topnosti plina v tekočini* (n. pr. kisika v vodi) želimo ugotoviti, koliko plina je raztopljenega v enoti prostornine tekočine, če vemo, kolikšen je zunanji tlak tega plina. Dva predelka sta v tem primeru del prostora, kjer se nahaja plin, ter del prostora, ki ga zaseda tekočina, v kateri se plin raztaplja. Tudi v primeru *topnosti snovi v membranah* imamo navadno opravka z dvema predelkoma, ki sta prostorsko ločena: topilo (vodna raztopina) in notranjost membrane. Zanima nas, kako je snov porazdeljena med tema predelkoma. O predelkih lahko govorimo tudi pri problemu *adsorpcije*. V tem primeru predstavlja enega od predelkov denimo raztopina neke snovi, drugega pa vezavna mesta, na katera se lahko ta snov adsorbira.

Poleg prostorske predelitve imamo opravka tudi s kemično predelitvijo. Pri večkomponentnih sistemih lahko sestavine med seboj kemijsko reagirajo. Atomi določene snovi se v sistemu nahajajo bodisi samostojno, bodisi vezani v kemijsko spojino z atomi istega ali drugih elementov.

### 3.5.3 Kemijski potencial in pogoji termodinamskega ravnovesja

Obravnavali bomo primer, pri katerem se neka snov lahko nahaja v dveh predelkih (zglede za to je denimo raztapljanje plina). Sistem naj bo pri stalni temperaturi in stalnem tlaku. Prosto entalpijo celotnega sistema lahko napišemo kot vsoto proste entalpije enega predelka ter proste entalpije drugega predelka:

$$G = G_1 + G_2 . \quad (3.92)$$

Vpeljemo pojem *kemijskega potenciala*. *Kemijski potencial* ( $\mu$ ) je količina, ki meri, za koliko se poveča prosta entalpija homogeno porazdeljene snovi, če sistemu dodamo en kilomol te snovi. Velja denimo

$$dG_1 = \mu_1 d\nu_1 \quad p, T = \text{konst.} , \quad (3.93)$$

oziroma

$$\mu_1 = \frac{dG_1}{d\nu_1} \quad p, T = \text{konst.} . \quad (3.94)$$

Naj poudarimo, da je vrednost kemijskega potenciala neodvisna od velikosti sistema. Zato lahko zapišemo  $G_1 = \nu_1 \mu_1$ , celotno prosto entalpijo pa zapišemo kot vsoto

$$G = \nu_1 \mu_1 + \nu_2 \mu_2 . \quad (3.95)$$

Poiščimo sedaj pogoj za termodinamsko ravnovesje. Termodinamsko ravnovesje imamo takrat, ko se vrednost proste entalpije ne spremeni ( $dG = 0$ ), če malo snovi ( $d\nu$ ) preide iz enega predelka v drugega. Glede na definicijo kemijskega potenciala lahko zapišemo majhno spremembo proste entalpije kot

$$dG = \mu_1 d\nu_1 + \mu_2 d\nu_2 . \quad (3.96)$$

Ker velja  $d\nu_1 = -d\nu_2$ , torej, da je količina snovi, ki smo jo v prvem predelku pridobili, enaka količini snovi, izgubljeni v drugem predelku, in ker obenem zahtevamo, da se prosta entalpija ne spremeni ( $dG = 0$ ), velja:

$$0 = \mu_1 d\nu_1 - \mu_2 d\nu_1 . \quad (3.97)$$

Enačba je izpolnjena samo, kadar sta kemijska potenciala enaka:

$$\mu_1 = \mu_2 . \quad (3.98)$$

Sistem je torej v ravnovesnem stanju, če sta vrednosti kemijskih potencialov v obeh predelkih enaki. Če želimo ugotoviti porazdelitev snovi med predelki, moramo poznati vrednosti kemijskih potencialov za posamezne predelke.

### 3.5.4 Kemijski potencial idealnega plina

Kemijski potencial idealnega plina izračunamo iz izraza za prosto entalpijo idealnega plina,

$$G = H - TS , \quad (3.99)$$

kjer je  $H$  entalpija,  $T$  absolutna temperatura,  $S$  pa entropija. V večini primerov nas zanimajo vrednosti kemijskega potenciala glede na neko *standardno stanje sistema*, ki ga bomo označili z indeksom 0. V standardnem stanju velja

$$G_0 = H_0 - TS_0 . \quad (3.100)$$

Kemijska potenciala pa sta

$$\begin{aligned} \mu &= G/\nu = \bar{H} - T\bar{S} \\ \mu_0 &= G_0/\nu = \bar{H}_0 - T\bar{S}_0 \end{aligned} \quad (3.101)$$

Prečna črta nad količinami označuje, da so to molarne vrednosti, n. pr.  $\bar{S}$  je entropija enega kilomola. Razlika kemijskih potencialov je enaka

$$\mu - \mu_0 = \bar{H} - \bar{H}_0 - T(\bar{S} - \bar{S}_0) . \quad (3.102)$$

Sprememba entropije, ki smo jo izračunali pri izotermnem raztezanju idealnega plina (3.75), je bila enaka

$$\Delta S = \nu R \ln \frac{V}{V_0} = \nu R \ln \frac{p_0}{p} = -\nu R \ln \frac{p}{p_0} . \quad (3.103)$$

Potem lahko zapišemo razliko molarnih vrednosti entropije tudi kot

$$\bar{S} - \bar{S}_0 = -R \ln \frac{p}{p_0} . \quad (3.104)$$

Velja torej

$$\mu - \mu_0 = \bar{H} - \bar{H}_0 + RT \ln \frac{p}{p_0} . \quad (3.105)$$

Kemijska potenciala lahko potem definiramo kot

$$\mu = \bar{H} + RT \ln p , \quad (3.106)$$

$$\mu_0 = \bar{H}_0 + RT \ln p_0 . \quad (3.107)$$

Ker so pri praktični uporabi kemijskega potenciala pomembne le razlike kemijskih potencialov, smemo imeti v izrazu za kemijski potencial v logaritmu količino  $z$  enoto. To je treba vedeti, ker obstaja v literaturi več različno definiranih standardnih stanj. Če je standardno stanje n. pr. stanje plina pri tlaku  $p_0 = 1$  atm in merimo tlake v atmosferah, potem je razlika kemijskih potencialov enaka kar

$$\mu - \mu_0 = \bar{H} - \bar{H}_0 + RT \ln p . \quad (3.108)$$

Izračunana razlika kemijskih potencialov bi bila napačna, če bi v formuli uporabili za tlak kako drugo enoto.

### 3.5.5 Barometrsko formula in Boltzmannov faktor

Za zgled izračunajmo, kako se gostota zraka  $\rho(z)$  v atmosferi spreminja z višino  $z$ . Predpostavimo, da temperatura ni odvisna od višine  $z$ , ampak je konstantna. Enačbo (3.105) lahko prepišemo še enkrat,

$$\mu - \mu_0 = \bar{H} - \bar{H}_0 + RT \ln \frac{\rho}{\rho_0}, \quad (3.109)$$

pri čemer smo tokrat namesto tlaka pisali gostoto. Da to lahko naredimo, se vidi iz splošne plinske enačbe:  $pV = (m/M)RT$ . Če jo delimo z maso  $m$ , dobimo  $p/\rho = RT/M$ . Pri stalni temperaturi so na desni strani same konstante, zato je  $p = \text{konst} \cdot \rho$ . Konstanta pa se v razmerju  $p/p_0$  tako ali tako pokrajša.

Z  $\rho_0$  označimo gostoto na višini  $z = 0$ :  $\rho_0 = \rho(z = 0)$ . Razlika med entalpijo  $\bar{H}$  na višini  $z$  in entalpijo  $\bar{H}_0$  na višini  $z = 0$  je enaka ustrezni razliki potencialne energije:

$$\bar{H} - \bar{H}_0 = Mgz. \quad (3.110)$$

Ker morata biti v ravnovesju kemijska potenciala enaka, je leva stran izraza (3.109) enaka nič:

$$0 = Mgz + RT \ln \frac{\rho}{\rho_0}, \quad (3.111)$$

oziroma, če enačbo delimo z  $RT$  in antilogaritmujemo, dobimo:

$$\rho(z) = \rho_0 \exp\left(-\frac{Mgz}{RT}\right) = \rho_0 \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right). \quad (3.112)$$

Izraz (3.112) je znan pod imenom *barometrsko formula*. Srečali smo ga že v poglavju o mehaniki. Barometrsko formula je pomembna pri določevanju sedimentacijskega ravnovesja pri centrifugah in ultracentrifugah.

V njej nastopa faktor  $\exp(-\bar{H}/RT)$ . Ta faktor, ki ga srečamo vedno, kadar imamo pri sistemih v termodinamskem ravnovesju opravka s porazdelitvijo snovi po predelkih z različnimi fizikalnimi okolji, se imenuje *Boltzmannov faktor*. V enačbi (3.112) smo ga v drugem primeru zapisali za posamično molekulo namesto za cel mol snovi.

### 3.5.6 Raztapljanje plinov

Sistem, ki ga obravnavamo, je prostor s prostornino  $V$ , pri čemer je del te prostornine ( $V_2$ ) napolnjen z vodo (sl. 3.13). V preostalem delu prostora s prostornino  $V_1$  pa se nahaja plin, ki se v vodi lahko topi. V »entropijskem« prispevku  $h$  kemijskemu potencialu zdaj namesto tlaka raje pišimo koncentracijo, to je število kilomolov na enoto prostornine,

$$c = \frac{\nu}{V}. \quad (3.113)$$

Pokažimo, kdaj lahko pišemo  $c$  namesto  $p$ ! Iz plinske enačbe sledi

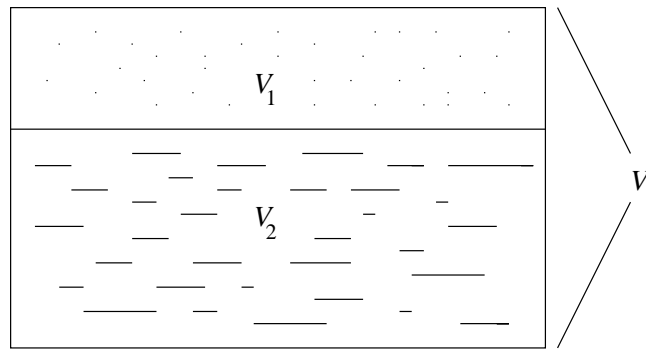
$$p = cRT. \quad (3.114)$$

Torej lahko skladno z (3.106) zapišemo tudi

$$\mu' = \bar{H} + RT \ln c, \quad (3.115)$$

kjer smo označili  $\mu' = \mu - RT \ln(RT)$ . Kadar opazujemo pojave, pri katerih sta oba predelka na isti temperaturi, drugi člen v vseh razlikah kemijskih potencialov odpade. Zato lahko tudi črtico pri  $\mu'$  v tem primeru brez škode izpuščamo.

Zdaj bomo uporabili pogoj o enakosti kemijskih potencialov (3.98) za del plina, ki je raztopljen v vodni raztopini, ter za preostanek nad njo. Upoštevati moramo, da se vrednosti »entalpijskega«



Slika 3.13: Prostor  $V$  je razdeljen na del  $V_1$ , v katerem se nahaja v vodi topen plin, ter del  $V_2$ , napolnjen z vodo.

prispevka ( $\bar{H}$ ) h kemijskemu potencialu razlikujeta, in to zato, ker molekule plina interagirajo z vodo. Predpostavimo, da lahko napišemo kemijski potencial raztopine v isti obliki kot kemijski potencial idealnega plina. Pogoj o enakosti kemijskih potencialov se potem glasi:

$$\bar{H}_1 + RT \ln c_1 = \bar{H}_2 + RT \ln c'_2. \quad (3.116)$$

Označili smo  $c'_2 = \nu_2/V'_2$ , kjer je  $V'_2$  prostornina, ki je na razpolago plinu v raztopini. Slednjega lahko zapišemo  $V'_2 = qV_2$ , pri čemer smo s  $q$  označili delež prostornine  $V_2$ , v katerem se lahko nahajajo molekule plina. Zgornjo enačbo lahko tako prepišemo v obliko:

$$\bar{H}_1 + RT \ln c_1 = \bar{H}_2 + RT \ln \frac{c_2}{q}, \quad (3.117)$$

kjer je  $c_2 = \nu_2/V_2$ .

Iz enačbe (3.117) lahko izpeljemo

$$c_2 = qc_1 \exp\left(-\frac{\bar{H}_2 - \bar{H}_1}{RT}\right) \quad (3.118)$$

ali, upoštevaje zvezo (3.114),

$$c_2 = q \frac{p_1}{RT} \exp\left(-\frac{\bar{H}_2 - \bar{H}_1}{RT}\right). \quad (3.119)$$

Koncentracija raztopljenega plina je sorazmerna zunanemu tlaku plina. Sorazmernostni faktor, *topnostni koeficient*,

$$\alpha = \frac{c_2}{p_1} = \frac{q}{RT} \exp\left(-\frac{\bar{H}_2 - \bar{H}_1}{RT}\right), \quad (3.120)$$

ima značilno temperaturno odvisnost. Če nanašamo v diagramu odvisnost logaritma topnostnega koeficienta od recipročne temperature (to je tako imenovani *Arrheniusov diagram*), dobimo premico z naklonom  $-(\bar{H}_2 - \bar{H}_1)/R$ .

V tabeli 3.5 so navedene vrednosti topnostnega koeficienta za kisik v vodi pri različnih temperaturah. Kot vidimo, se topnost kisika s temperaturo zmanjšuje. Iz tega lahko sklepamo, da velja  $\bar{H}_2 < \bar{H}_1$ , kar pomeni, da imajo molekule kisika, raztopljene v vodi, zaradi privlačnih sil z molekulami vode manjšo efektivno potencialno energijo kot molekule kisika v plinu. Z drugimi besedami: kisik je hidrofilna snov. V tem je kisik izjema – večina drugih plinov je hidrofobnih.

S temperaturno odvisnostjo, kakršno podaja enačba (3.118), imamo opravka tudi pri drugih podobnih primerih termodinamskega ravnovesja. Tako kot tukaj nas tudi v drugih primerih zanima,

Tabela 3.5: Topnostni koeficient za kisik v vodi pri različnih temperaturah.

$T$	$\alpha_{O_2}$
0 °C	10,29 ml O <sub>2</sub> pri 1 atm in 0°C / l vode <sup>a</sup>
10	8,02
15	7,22
20	6,57
30	5,57

<sup>a</sup>Navedena enota pove, da je v enem litru vode raztopljena količina plina, ki ustreza količini plina v enem mililitru prostornine pri normalnih pogojih (0°C in 1 atm).

kako so se kilomoli neke snovi porazdelili po predelkih. V primeru topnosti plinov lahko zapišemo razmerje količine snovi v enem in drugem predelku kot

$$\frac{\nu_2}{\nu_1} = q \frac{V_2 e^{-\overline{H}_2/RT}}{V_1 e^{-\overline{H}_1/RT}}. \quad (3.121)$$

Delež snovi v drugem predelku ( $y_2$ ) pa je potem enak

$$y_2 = \frac{\nu_2}{\nu_1 + \nu_2} = \frac{qV_2 e^{-\overline{H}_2/RT}}{V_1 e^{-\overline{H}_1/RT} + qV_2 e^{-\overline{H}_2/RT}}, \quad (3.122)$$

in je sorazmeren velikosti predelka ( $V_2$ ) in Boltzmannovemu faktorju  $\exp(-\overline{H}_2/RT)$ . Slednjega smo uvedli že v razdelku o barometriški formuli (3.112).

### 3.5.7 Termodinamika polprepustnih membran – osmozni tlak

Ukvarjamo se z dvema raztopinama, ki sta med seboj ločeni s *polprepustno membrano*, *polprepustna membrana* to je membrano, ki je prepustna samo za nekatere sestavine obeh raztopin. Obravnavali bomo sistem, pri katerem polprepustna membrana prepušča topilo (vodo, kadar gre za vodni raztopini), ne pa topljencev. Termodinamsko ravnovesje se v tem primeru vzpostavi, ko postane vrednost kemijskih potencialov za topilo v obeh raztopinah enaka.

Dokler se v obeh raztopinah, med katerima je polprepustna membrana, ne izenačita kemijska potenciala za topilo, topilo pronica skozi membrano. Zaradi tega se spreminjata koncentraciji obeh raztopin. Smer toka topila skozi polprepustno membrano lahko predvidimo iz spreminjanja entropije pri tem procesu. Iz dosedanje obravnave entropije lahko na pamet sklepamo, da bo entropija opisanega sistema največja takrat, ko bosta koncentraciji obeh raztopin enaki, to je, ko je snov v sistemu razporejena kar se da enakomerno. Tok vode bo torej v taki smeri, da se koncentracija bolj koncentrirane raztopine zmanjšuje, koncentracija bolj razredčene raztopine pa povečuje.

Da lahko uporabimo pogoj za ravnovesje, moramo poznati kemijski potencial za vodo kot topilo. Kemijski potencial vode je zaradi entropije mešanja večji, če so v vodi topljenci. Entropijo mešanja za dve komponenti smo že zapisali v razdelku o entropijskem zakonu (en. 3.86). Predpostavili bomo, da velja enak izraz kot za mešanje plinov tudi za raztapljanje plinov v tekočini. Obenem izraz za mešanje dveh plinov posplošimo še na obliko, ki velja, kadar imamo več kot dve komponenti:

$$\Delta S_m = -R \sum_{i=1}^r \nu_i \ln X_i. \quad (3.123)$$

Pri tem je  $r$  število komponent,  $\nu_i$  število molov  $i$ -te komponente. Z indeksom  $i = 1$  bomo označili topilo (vodo). Molski delež  $X_i$  predstavlja število molov  $i$ -te komponente, deljeno s celotnim

številom molov v sistemu, kar je posplošitev enačbe (3.85):

$$X_i = \frac{\nu_i}{\sum_{i=1}^r \nu_i} . \quad (3.124)$$

Ker se entalpijski del proste entalpije pri mešanju ne spremeni, se prosta entalpija ob mešanju komponent spremeni za

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m = RT \sum_{i=1}^r \nu_i \ln X_i . \quad (3.125)$$

Kemijski potencial vode pri mešanju izračunamo po definiciji kemijskega potenciala (3.94):

$$\mu_{\text{H}_2\text{O},m} = \frac{\partial \Delta G_m}{\partial \nu_1} . \quad (3.126)$$

Odvod izraza (3.125) lahko zapišemo v obliki

$$\frac{\partial \Delta G_m}{\partial \nu_1} = RT \ln X_1 + RT \sum_{i=1}^r \nu_i \frac{1}{X_i} \frac{\partial X_i}{\partial \nu_1} . \quad (3.127)$$

Členi, ki nastanejo iz odvajanja drugega člena te enačbe, se medsebojno izničijo, tako da je prispevek tega člena enak ravno nič. Ostane nam torej le prvi člen, ki ga lahko zapišemo tudi kot

$$\mu_{\text{H}_2\text{O},m} = -RT \ln \frac{\sum_i \nu_i}{\nu_1} . \quad (3.128)$$

Izraz lahko še nadalje preoblikujemo in poenostavimo, če pišemo

$$\ln \frac{\sum_{i=1}^r \nu_i}{\nu_1} = \ln \frac{\nu_1 + \sum_{i=2}^r \nu_i}{\nu_1} = \ln \left( 1 + \sum_{i=2}^r \frac{\nu_i}{\nu_1} \right) \approx \sum_{i=2}^r \frac{\nu_i}{\nu_1} . \quad (3.129)$$

Pri zadnjem koraku smo upoštevali, da pri  $x \ll 1$  velja  $\ln(1+x) \approx x$ . Do približka smo bili upravičeni, ker je število molov topljenca vedno dosti manjše od števila molov topila. Prispevek h kemijskemu potencialu vode pri raztapljanju topila je torej enak

$$\mu_{\text{H}_2\text{O},m} = -\frac{RT}{\nu_1} \sum_{i=2}^r \nu_i = -RT \frac{V}{\nu_1} \sum_{i=2}^r c_i = -RT \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} \sum_{i=2}^r c_i . \quad (3.130)$$

S  $c_i$  so označene molske koncentracije raztopljenih snovi, z  $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} = V/\nu_1$  pa prostornina enega mola vode.

Če naj bosta kemijska potenciala vode enaka na obeh straneh polprepustne membrane, morata biti enaki vsoti koncentracij raztopljenih snovi na obeh straneh.

Kot zgled obravnavamo pojav hemolize pri eritrocitu. Eritrocit vsebuje pri normalnih pogojih manj raztopine, kot bi mu to dovoljevala površina njegove membrane. Če postavimo eritrocit v razredčeno vodno raztopino, vanj vdira voda toliko časa, da se koncentraciji izenačita. Če se celica napolni, preden se izenačita koncentraciji, se membrana napne in poči.

Pronicanje vode skozi polprepustno membrano se lahko zaustavi, če je v bolj koncentrirani raztopini večji hidrostatični tlak. Hidrostatični tlak, ki je potreben, da se z njim vzpostavi termodinamsko ravnovesje, dobimo tako, da izenačimo kemijska potenciala za obe raztopini, kjer pa upoštevamo tudi prispevek k prosti entalpiji zaradi tlaka, to je produkt  $pV$ . Kemijski potencial je potem enak

$$\mu_{\text{H}_2\text{O},m} = -RT \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} \sum_{i=2}^r c_i + p \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} . \quad (3.131)$$

Ko izenačimo kemijska potenciala, dobimo razliko med hidrostatskima tlakoma v bolj in manj koncentrirani raztopini kot razliko *osmoznih tlakov* v bolj ( $\pi_2$ ) in manj ( $\pi_1$ ) koncentrirani raztopini:

$$\Delta p = \pi_2 - \pi_1 . \quad (3.132)$$

Pri tem je osmozni tlak podan z izrazom (Van't Hoffov zakon)

$$\pi = RT \sum_{i=2}^r c_i . \quad (3.133)$$

Če želimo dobiti raztopino z večjo koncentracijo, lahko to naredimo tako, da opravimo delo za premikanje polprepustne membrane. To delo je enako

$$\Delta A = \nu RT \ln \frac{c_2}{c_1} . \quad (3.134)$$

Izpeljava enačbe (3.134) je analogna izpeljavi enačbe za delo pri izotermnem razpenjanju plina (3.53).

### 3.5.8 Ravnovesje med fazami in fazni diagram vode

Zanimajo nas pogoji, pri katerih lahko hkrati obstajata dve ali več različnih *faz* – agregatnih stanj – neke snovi. Zgled je mešanica vode in ledu pri  $0^\circ\text{C}$  – če takemu sistemu dodamo malo toplote, se bo del ledu stalil, temperatura sistema pa se ne bo spremenila. Temperatura sistema se ne bo spremenila niti, če malo toplote odvezamo – v tem primeru bo res del vode zmrznil, temperatura pa bo ostala  $0^\circ\text{C}$ . Da bi se dodana ali odvzeta toplota odrazila kot sprememba temperature sistema, moramo dodati toliko toplote, da se ves led stali, ali odvzeti toliko toplote, da vsa voda zmrzne.

Fazni diagram ponazarja stanje snovi pri različnih vrednostih temperature in tlaka. Pri večini vrednosti temperature in tlaka lahko v ravnovesju obstaja le ena faza, denimo voda, led ali vodna para. Pri določenih pogojih – temperaturi in tlaku – pa lahko obenem obstajata dve ali celo tri faze.

Slika 3.14 prikazuje fazni diagram vode. Na njej so označena območja temperature in tlaka, pri katerih je voda obstojna kot trdna, tekoča ali plinasta faza. Meje med območji so tiste vrednosti temperature in tlaka, pri katerih lahko dve fazi soobstajata. Oglejmo si eno od njih, denimo mejo med vodo in vodno paro. Premikanje po faznem diagramu v navpični smeri ustreza izotermnemu stiskanju ali raztezanju plina. Pri izotermnem stiskanju vodne pare tlak narašča do vrednosti, ko dosežemo vrednost na meji med tekočo in plinasto fazo. Ta tlak je enak *nasičenemu parnemu tlaku*. Na faznem diagramu ustreza temu stanju točka, ko smo pri potovanju navpično navzgor naleteli na mejo plinaste in tekoče faze. Pri nadaljnjem stiskanju se tlak ne povečuje, ampak se vse večji del plina kondenzira. Šele ko je ves plin kondenziran in imamo opravka le s tekočo fazo, tlak pri stiskanju spet narašča.

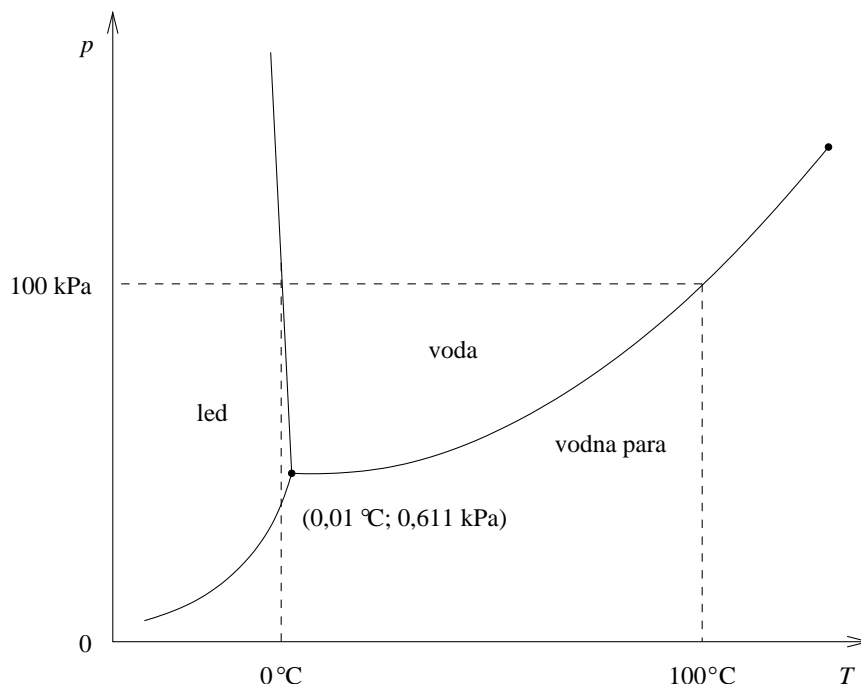
Premiku po faznem diagramu v vodoravni smeri pa ustreza segrevanje ali ohlajanje pri stalnem tlaku. Rezultat dodajanja toplote pri stalnem tlaku je zviševanje temperature vode. Na faznem diagramu se pomikamo vodoravno v desno. Ta proces poteka, dokler ne dosežemo temperature *vrelišča* pri izbranem tlaku. Tedaj ostaja temperatura stalna navkljub dodajanju toplote, vse dokler se vsa voda ne upari. Šele, ko imamo opravka le z eno fazo – vodno paro – se temperatura ob dodajanju toplote spet zvišuje.

Tudi pri faznih prehodih lahko za zgled izračunamo spremembo entropije. Fazni prehodi potekajo pri stalni temperaturi. Zato lahko denimo za spremembo entropije pri izparevanju zapišemo:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{mq_i}{T} . \quad (3.135)$$

Pri tem smo s  $q_i$  označili izparilno toploto (toploto, potrebno, da izparimo kologram dane snovi), z  $m$  maso snovi,  $T$  pa je v tem primeru temperatura vrelišča. Podobni enačbi lahko zapišemo tudi za spremembo entropije pri taljenju in sublimaciji.





Slika 3.14: Fazni diagram vode.

Iz meje med tekočo in plinasto fazo na faznem diagramu lahko torej preberemo temperaturo vrelišča pri danem tlaku, ali, obratno, nasičeni parni tlak pri dani temperaturi. Vidimo lahko, da temperatura vrelišča vode z naraščajočim tlakom narašča, kar izkoriščajo pri avtoklavih in tako imenovanih »ekonom« loncih.

Če se ozremo še na mejo med trdno in plinasto fazo, opazimo, da tudi temperatura, pri kateri začne led *sublimirati*, s tlakom narašča. Odvisnost na meji med trdno in tekočo fazo pa je ravno obratna – z naraščanjem tlaka temperatura *tališča* pada, ne pa narašča. Fazni diagram vode se v tem razlikuje od faznega diagrama drugih snovi. Večina tekočin namreč blizu tališča ob povečanju tlaka zmrzne, medtem ko se led, nasprotno, ob povečanju tlaka tali. Temperatura vrelišča vode z zniževanjem tlaka pada, temperatura tališča ledu pa narašča.

Pri dovolj nizkih tlakih pridemo do točke, ko vrelišče in tališče sovpadeta. To je tako imenovana *trojna točka*: pri temperaturi 0,01 °C in tlaku 0,611 kPa lahko obenem obstajajo vse tri faze vode: led, voda in vodna para. Pri tlakih, nižjih od te vrednosti, voda v tekoči fazi ni mogoča.

### Clausius-Clapeyronova enačba

Kako so določeni pogoji, pri katerih dve različni fazi hkrati obstajata? Oglejmo si sistem, v katerem sta dve fazi, denimo plin in tekočina, v ravnovesju pri stalnem tlaku in temperaturi. Vemo, da morata biti v ravnovesju kemijska potenciala obeh faz enaka. Kadar nismo pri pogojih, ko lahko obe fazi obenem obstajata, ima ena od faz nižji kemijski potencial in nižjo prosto entalpijo, in v ravnovesju obstaja le faza z nižjo prosto entalpijo.

Denimo, da poznamo eno stanje pri pogojih, ko lahko obenem obstajata dve različni fazi, denimo vrelišče pri sobnem tlaku. Ali lahko izračunamo druga stanja na meji obeh faz, torej temperaturo tališča pri višjem ali nižjem tlaku?

Začnimo s pogojem za kemijsko ravnovesje (3.98) med tekočo ( $\mu_t$ ) in plinasto ( $\mu_p$ ) fazo:

$$\mu_t = \mu_p . \quad (3.136)$$

Izhajajoč iz (3.105) lahko kemijski potencial plinaste faze izrazimo s kemijskim potencialom pri standardnih pogojih:

$$\mu_p = \mu_{p,0} + RT \ln \frac{p}{p_0} . \quad (3.137)$$

Enačbo (3.137) vstavimo v (3.136), delimo z  $RT$  in antilogaritmujemo. Dobljeni tlak pare nad gladino je že omenjeni nasičeni parni tlak tekočine; označimo ga s  $p_s$ .

$$p_s = p_0 \exp\left(-\frac{\mu_{p,0} - \mu_t}{RT}\right). \quad (3.138)$$

Kemijska potenciala plinaste in tekoče faze se razlikujeta ravno za toploto, potrebno, da dano količino tekočine izparimo. Ker je izparilna toplota  $q_i$  definirana na kilogram snovi, kemijski potencial pa na mol, jo moramo pomnožiti z molsko maso snovi:

$$\mu_{p,0} = \mu_t + Mq_i. \quad (3.139)$$

Ko to vstavimo v števec eksponenta izraza (3.138), dobimo

$$p_s = p_0 \exp\left(-\frac{Mq_i}{RT}\right). \quad (3.140)$$

Enačba (3.140), ki podaja mejo med tekočo in plinasto fazo na faznem diagramu, je znana kot *Clausius-Clapeyronova enačba*.

### Vlažnost

Vlažen zrak lahko obravnavamo kot mešanico dveh plinov: suhega zraka (ki je sicer tudi sam mešanica plinov) ter vodne pare. Delni tlak vodne pare označimo s  $p_v$ , delni tlak suhega zraka pa s  $p_z$ , pri čemer velja  $p_v + p_z = p$ , kjer je  $p$  tlak vlažnega zraka. Največji mogoči delni tlak vodne pare je ravno nasičeni parni tlak  $p_s$  (3.140). Nasičeni parni tlak s temperaturo narašča; pri 10 °C znaša 1,228 kPa, pri 20 °C 2,338 kPa, pri 30 °C 4,243 kPa itd.

Razmerju med delnim tlakom vodne pare pri dani temperaturi in nasičenim parnim tlakom pri tej temperaturi imenujemo *relativna vlažnost*:

$$\eta = \frac{p_v(T)}{p_s(T)}. \quad (3.141)$$

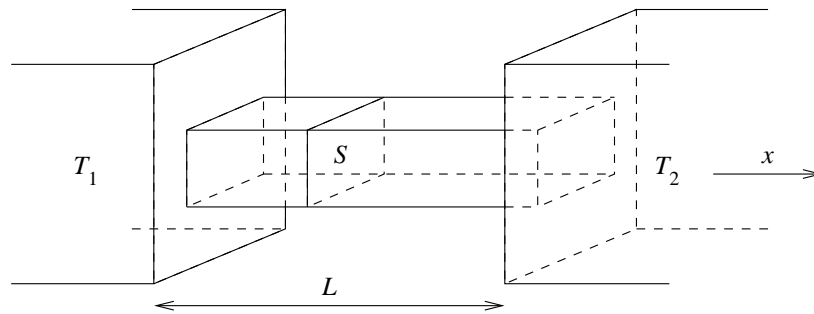
Pri normalnih atmosferskih pogojih imamo navadno opravka z neravnovesnim stanjem, ko je delni tlak vodne pare manjši od nasičenega, zato voda izhlapeva. Hitra ohladitev vlažnega zraka pa privede do situacije, ko je nasičeni parni tlak pri novi, nižji temperaturi, manjši od delnega tlaka vodne pare. V tem primeru se kondenzira tolikšen del vode, da je novi delni parni tlak enak nasičenemu parnemu tlaku pri nižji temperaturi.

## 3.6 Prevajanje toplote – transport energije

V zadnjem delu poglavja bomo obravnavali razne transportne pojave. Podrobneje si bomo ogledali prevajanje toplote iz toplejšega na hladnejše telo. V tem primeru gre za transport energije. Difuzija molekul z mesta z večjo koncentracijo proti mestu z manjšo koncentracijo predstavlja transport snovi. Tudi pretakanje viskozne tekočine po ceveh predstavlja transporten proces. Dobro znan nam je tudi transport električnega naboja, to je električen tok. Zato bomo pri vseh zakonitostih, ki veljajo za posamezne transportne pojave, poudarili njihove skupne lastnosti in jih skušali ponazoriti z ustreznimi zakoni za električni tok.

Če vzpostavimo kontakt med dvema telesoma z različnima temperaturama, teče toplota  $Q$  iz toplejšega telesa v hladnejše. To je tipično neobrnljiv proces, ker toplota ne more teči v obratno smer. Toplotni tok  $P$  pove, koliko toplote preteče na enoto časa

$$P = \frac{dQ}{dt}, \quad (3.142)$$



Slika 3.15: Telesi s temperaturama  $T_1$  in  $T_2$  sta v toplotnem stiku prek snovi s presekom  $S$  in dolžino  $L$ .

in ima enoto  $\text{Js}^{-1} = \text{W}$ , gostota toplotnega toka  $j$  pa pove, kolikšen je toplotni tok na enoto ploskve ( $S$ ), skozi katero teče, oziroma koliko toplote preteče skozi enoto ploskve na enoto časa

$$j = \frac{dP}{dS} . \quad (3.143)$$

Ustrezna enota je  $1 \text{ Jm}^{-2}\text{s}^{-1} = \text{Wm}^{-2}$ .

Naj stik med telesoma s temperaturama  $T_1$  in  $T_2$  predstavlja snov s presekom  $S$  in dolžino  $L$  (sl. 3.15).  $T_1$  in  $T_2$  naj se ne spreminjata, kar je res samo od sebe, če imata telesi neskončno veliki toplotni kapaciteti, sicer pa je treba toplejšemu od zunaj dovajati toploto, hladnejšemu pa jo odvajati. Vzpostavljeno naj bo stacionarno stanje. Gostota toplotnega toka je sorazmerna razliki temperatur  $T_2 - T_1$  ter obratno sorazmerna dolžini vodnika toplote  $L$ . Sorazmernostni koeficient  $\lambda$  (toplotna prevodnost) je odvisen od vrste snovi. Imamo torej

$$j = -\lambda \frac{T_2 - T_1}{L} . \quad (3.144)$$

Predznak minus nam tukaj ponazarja, da za pozitivno razliko temperatur teče toplota v negativni smeri, to je od višje temperature proti nižji. Koeficient toplotne prevodnosti  $\lambda$  ima enoto  $1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Le za primer navedimo, da ima srebro kot zelo dober prevodnik toplote  $\lambda \approx 420 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , zrak kot dober izolator pa  $\lambda \approx 0,025 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

Za nestacionarna stanja se toplotni tok in gostota toplotnega toka vzdolž vodnika (sl. 3.15) spreminjata in moramo gornji zakon (en. 3.144) napisati za majhen element vodnika z dolžino  $dx$  ( $x$  je koordinata v smeri vodnika) in razliko temperatur med obema koncema tega elementa  $dT$ . Dobimo

$$j = -\lambda \frac{dT}{dx} , \quad (3.145)$$

kar pomeni, da je gostota toplotnega toka na posameznem mestu vodnika sorazmerna odvodu temperature na tem mestu. Kjer se temperatura s krajem hitro spreminja, je toplotni tok velik.

Za bolj splošen primer, ko se temperatura ne spreminja le v eni smeri, ampak se spreminja od točke do točke v prostoru kot funkcija treh koordinat,  $T = T(x, y, z)$ , lahko splošno zapišemo

$$\vec{j} = -\lambda \text{grad} T . \quad (3.146)$$

Tu je  $\text{grad} T = (dT/dx, dT/dy, dT/dz)$  vektor, ki ima smer najhitrejšega naraščanja temperature in je po velikosti enak odvodu temperature v tej smeri. Izraz (3.146) nam torej pomeni, da teče toplota na vsakem mestu v smeri najhitrejšega padanja temperature (zaradi predznaka minus) in da je gostota toplotnega toka sorazmerna odvodu temperature v tej smeri.

### 3.6.1 Stacionarno stanje

Vrnimo se na naš enodimenzionalni primer (sl. 3.15). Ko se pri danih  $T_1$  in  $T_2$  vzpostavi stacionarno stanje, se temperatura na posameznih mestih prevodnika ne spreminja več. Zato mora biti gostota toplotnega toka povsod enaka, ker mora biti za vsak majhen element vodnika toplota, ki priteka, enaka toploti, ki odteka. Iz zveze (3.145) vidimo, da mora biti  $dT/dx$  stalen, kar pomeni, da temperatura enakomerno (linearno) narašča od enega do drugega konca prevodnika v stacionarnem stanju. V tem primeru je  $dT/dx$  enak razliki temperatur med obema koncema prevodnika deljeni z njegovo dolžino, tako da izraz (3.145) za stacionarno stanje preide v enačbo (3.144).

Toplotni tok skozi prevodnik dobimo tako, da gostoto toplotnega toka (en. 3.144) pomnožimo s presekom  $S$  prevodnika

$$P = \frac{\lambda S}{L} \Delta T, \quad (3.147)$$

kjer je  $\Delta T$  razlika med višjo in nižjo temperaturo;  $\Delta T = T_1 - T_2$ . Računamo torej le velikost toplotnega toka, njegovo smer pa določimo posebej – od toplejšega proti hladnejšemu.

Če definiramo toplotni upor prevodnika  $R_t$  kot

$$R_t = \frac{L}{\lambda S}, \quad (3.148)$$

lahko izrazimo zvezo med toplotnim tokom in razliko temperatur (en. 3.147) kot

$$P = \frac{\Delta T}{R_t}. \quad (3.149)$$

Ta zveza je analogna Ohmovemu zakonu pri prevajanju elektrike skozi električni upornik (str. 131)

$$I = \frac{U}{R}. \quad (3.150)$$

kjer je  $U$  električna napetost, ki poganja tok skozi upornik,  $R$  je upor upornika,  $I$  pa električni tok. Vidimo, da pri toplotnem prevajanju razlika temperatur  $\Delta T$  igra vlogo napetosti pri prevajanju elektrike, toplotni tok pa je analogen električnemu toku. Prvi pove, koliko toplote preteče na časovno enoto, drugi pa, koliko naboja.

Iz elektrike vemo, da lahko sistem uporov nadomestimo z enim uporom, tako da dobimo pri dani napetosti isti tok. Pravila za seštevanje uporov pravijo, da zaporedno vezane upore seštevamo, vzporedno vezane pa obratno seštevamo. Glede na gornjo analogijo toplotnih in električnih transportnih pojavov velja isto tudi za toplotne upore.

Če imamo dva zaporedna toplotna upora  $R_{t1}$  in  $R_{t2}$  (sl. 3.16a), je celoten upor  $R_t$  podan z vsoto

$$R_t = R_{t1} + R_{t2}. \quad (3.151)$$

To velja na primer za steno, ki je prekrita z dodatno izolacijsko plastjo. Toplota teče skozi steno ( $R_{t1}$ ) in nato še skozi izolacijo ( $R_{t2}$ ). Če je eden od dveh uporov velik, je tudi celotni upor velik.

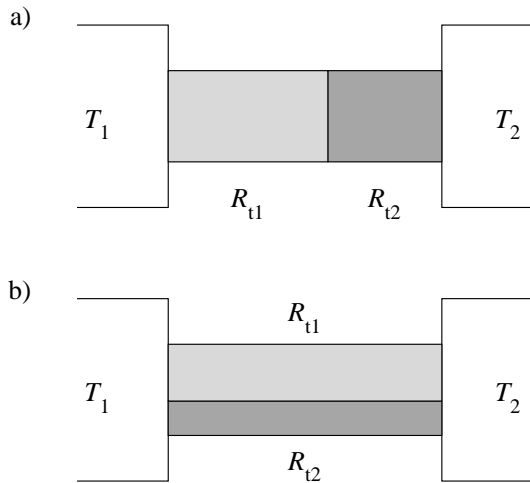
Pri vzporednih uporih (sl. 3.16b) velja

$$\frac{1}{R_t} = \frac{1}{R_{t1}} + \frac{1}{R_{t2}}. \quad (3.152)$$

To velja na primer za steno, ki je na enem delu boljše na drugem pa slabše toplotno izolirana. Tudi, če je eden od uporov velik, je celotni upor lahko majhen, če je drugi upor majhen.

Oglejmo si bolj natančno primer zaporednih uporov (sl. 3.16a). Naj bo presek obeh prevodnikov isti ( $S$ ). Dolžini sta enaki  $L_1$  oziroma  $L_2$  in toplotni prevodnosti  $\lambda_1$  oziroma  $\lambda_2$ , tako da sta upora

$$R_{r1} = \frac{L_1}{\lambda_1 S}, \quad R_{r2} = \frac{L_2}{\lambda_2 S}. \quad (3.153)$$



Slika 3.16: a) Zaporedna in b) vzporedna vezava toplotnih uporov.

Radi bi določili temperaturo ( $T'$ ) na meji med obema prevodnikoma v stacionarnem stanju. V stacionarnem stanju se temperatura v vsakem prevodniku linearno spreminja, na meji med njima pa mora biti taka, da je toplotni tok skozi prvi prevodnik enak toku skozi drugega

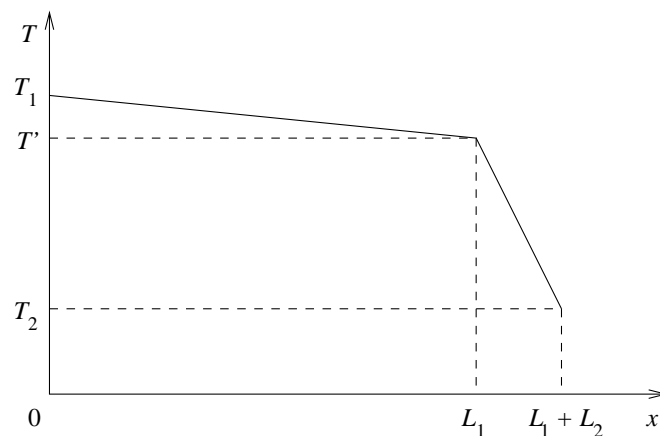
$$P = \frac{T_1 - T'}{R_{t1}} = \frac{T' - T_2}{R_{t2}}, \quad (3.154)$$

iz česar sledi, da je odvod temperature po razdalji obratno sorazmeren toplotni prevodnosti

$$\frac{(T_1 - T')/L_1}{(T' - T_2)/L_2} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1}. \quad (3.155)$$

Na sliki 3.17 je prikazan potek temperature skozi oba prevodnika za  $L_1/L_2 = 5$  in  $\lambda_1/\lambda_2 = 20$ . Tedaj je  $R_{t1}/R_{t2} = 1/4$  in je padec temperature v prevodniku 1 štirikrat manjši od padca temperature v prevodniku 2.

V prvem delu, ki ima veliko toplotno prevodnost, je odvod temperature majhen, v drugem pa velik. Obravnavani problem je analogen električnemu problemu dveh zaporednih uporov (str. 150). Tudi tam se celotna napetost razdeli na padca napetosti na posameznih upornikih v razmerju njihovih uporov.



Slika 3.17: Potek temperature skozi zaporedno sestavljen toplotni upor za  $L_1/L_2 = 5$  in  $\lambda_1/\lambda_2 = 20$ .

### 3.6.2 Približevanje ravnovesju. Ohlajevanje oziroma segrevanje predelka

Predstavljamo si predelek (prostor), ki ima drugačno (n. pr. višjo) temperaturo kot okolica, od katere je ločen s steno s toplotnim uporom  $R_t$ . V samem predelku naj ne bo izvora toplote. Ker toplota teče navzven, se bo temperatura predelka zmanjševala. Če vzamemo, da je zunanji prostor zelo velik, se kljub toploti, ki priteče iz predelka, zunanja temperatura ne bo spreminjala. Ker se notranja temperatura zmanjšuje, postaja razlika temperatur vedno manjša in zato tudi toplotni tok, kar ima za posledico, da se notranja temperatura vedno počasneje spreminja, dokler se ne izenači z zunanjo.

Zapišimo to z enačbami. Toplotni tok navzven je podan z

$$P = \frac{1}{R_t} (T_1 - T_2) , \quad (3.156)$$

kjer je  $T_1$  notranja temperatura, ki se s časom spreminja,  $T_2$  pa je stalna zunanja temperatura. Toplotni tok nam pove, koliko toplote odteče na časovno enoto. Za prav toliko pa se zmanjša notranja energija predelka na časovno enoto. Ker je sprememba notranje energije zaradi spremembe temperature  $dT$  enaka  $C dT_1$ , kjer je  $C$  toplotna kapaciteta predelka, velja

$$C \frac{dT_1}{dt} = -\frac{1}{R_t} (T_1 - T_2) . \quad (3.157)$$

To diferencialno enačbo lahko prepisemo kot

$$\frac{d(T_1 - T_2)}{dt} = -\frac{1}{R_t C} (T_1 - T_2) . \quad (3.158)$$

Enačbo (3.157) smo delili s  $C$ , poleg tega pa smo v odvodu od temperature  $T_1$  odšteli konstantno temperaturo  $T_2$ , kar ničesar ne spremeni, ker je odvod konstante enak nič.

Enačba (3.158) kaže, da je odvod neke količine (to je  $T_1 - T_2$ ) sorazmeren sami količini. Taka sorazmernost vodi do eksponentne odvisnosti

$$(T_1 - T_2) = (T_1 - T_2)_0 e^{-t/\tau} , \quad (3.159)$$

kjer je  $(T_2 - T_1)_0 = T_{10} - T_2$  začetna temperaturna razlika med notranjostjo in zunanostjo. Temperaturna razlika torej eksponento pada od začetne vrednosti proti nič (sl. 3.18). Karakterističen čas  $\tau$ , ki je določen z

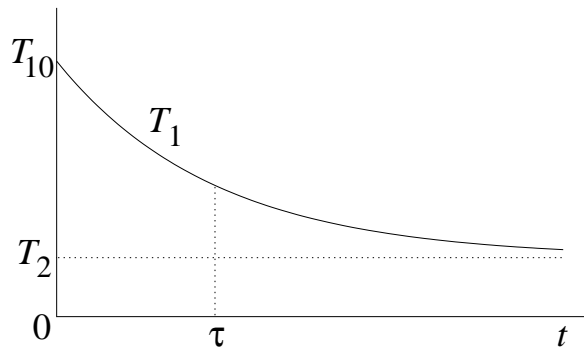
$$\tau = R_t C , \quad (3.160)$$

pove, v kakšnem času pade razlika temperatur za faktor  $e$  ( $\approx 2,7$ ). Vidimo, da je hitrost izenačevanja temperatur odvisna od lastnosti stene, to je upora  $R_t$ , ter lastnosti predelka, to je njegove toplotne kapacitete  $C$ . Če je upor velik, nam daje to po enačbi (3.160) velik  $\tau$ , kar pomeni počasno izenačevanje temperatur. Zaradi velikega upora namreč toplota težko teče skozi steno in se zato temperatura počasi spreminja. Velika kapaciteta tudi pomeni počasno izenačevanje temperatur, ker toplota, ki izteče, v tem primeru malo vpliva na spremembo notranje temperature.

Že prej smo omenili analogijo z električnimi pojavi. Tudi proces izenačevanja temperatur in približevanje ravnovesnemu stanju ima električno analogijo. To je praznjenje nabitega kondenzatorja preko upora. Toplotnemu toku ustreza v tem primeru električni tok, ki je enak  $U/R$  ( $U$  – napetost na kondenzatorju,  $R$  – upor), leva stran enačbe (3.157) pa ustreza spremembi naboja na kondenzatorju na časovno enoto in je enaka  $C dU/dt$  ( $C$  – kapaciteta kondenzatorja). Zato se kondenzator tudi eksponentno prazni, kar pomeni, da napetost in naboj na kondenzatorju eksponentno padata proti nič (str. 153). Hitrost padanja je podana s karakterističnim časom  $\tau$ , ki je po analogiji z enačbo (3.160)

$$\tau = RC \quad (3.161)$$

in je sorazmeren uporu upornika in kapaciteti kondenzatorja.



Slika 3.18: Temperatura  $T_1$  se eksponentno približuje ravnovesni temperaturi  $T_2$ .

### 3.7 Difuzija – transport snovi

V plinih in raztopinah se molekule termično gibljejo. To termično gibanje je kaotično oziroma statistično neurejeno; je homogeno po kraju in izotropno po smereh. Če imamo v plinu oziroma raztopini nehomogeno porazdelitev nekih molekul, kar pomeni, da je njihova koncentracija nekje večja, nekje pa manjša, pride do masnega toka. Ker se vse molekule v povprečju termično enako gibljejo, gre več molekul iz področja, kjer jih je več, v področje, kjer jih je manj, kot obratno. Razliko med obema tokovoma nam predstavlja masni tok, ki teče od večje koncentracije proti nižji. Ta proces imenujemo difuzija in privede v končni fazi, če nehomogene koncentracije od zunaj ne vzdržujemo, do enakomerne porazdelitve snovi, ko je tudi masni tok enak nič. Tudi difuzija je tako kot toplotna prevodnost neobrnljiv proces, ker masni tok ne more teči od nižjih proti višjim koncentracijam.

Masni tok  $\Phi_m$  pove, kolikšna masa snovi preteče na časovno enoto skozi nek presek

$$\Phi_m = \frac{dm}{dt} \quad (3.162)$$

in ima enoto  $1 \text{ kg s}^{-1}$ . Včasih izrazimo maso v molih in zato masni tok v  $\text{mols}^{-1}$ . Podobno kot pri toplotni prevodnosti lahko definiramo tudi gostoto masnega toka, ki izraža maso snovi, ki preteče v enoti časa skozi enoto preseka

$$j = \frac{d\Phi_m}{dS} . \quad (3.163)$$

Enota je  $1 \text{ kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$ , oziroma  $1 \text{ mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ .a

Če se koncentracija molekul  $c$  spreminja le v eni smeri ( $x$ ) in se na mestu  $x$  koncentracija spremeni za  $dc$ , če se premaknemo za  $dx$ , bo gostota masnega toka sorazmerna razliki koncentracij ( $dc$ ) in obratno sorazmerna razdalji med dvema mestoma ( $dx$ ). Po analogiji z enačbo (3.145) dobimo

$$j = -D \frac{dc}{dx} , \quad (3.164)$$

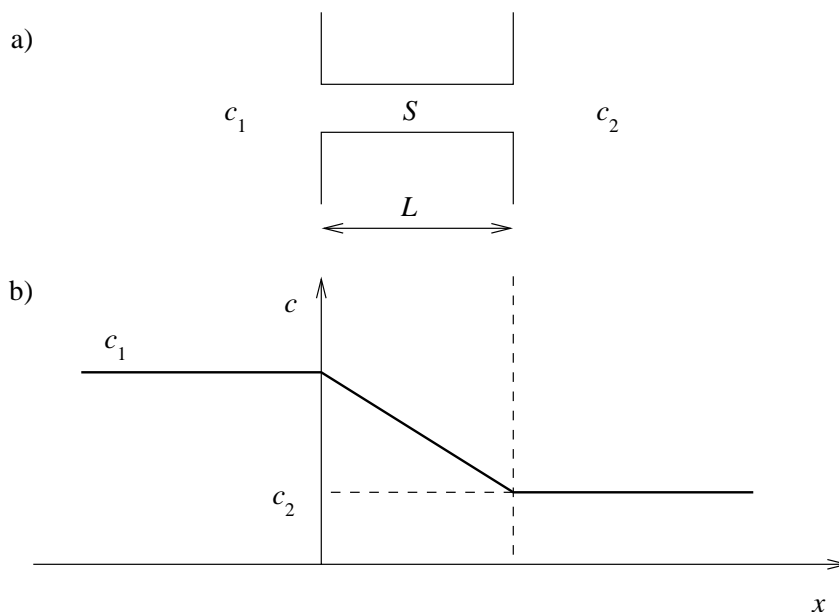
kjer sorazmernostni koeficient  $D$  imenujemo difuzijska konstanta. Ta ima enoto  $1 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ , njena vrednost pa je odvisna od vrste delcev, ki difundirajo, in od snovi, po kateri se gibljejo. Znak minus v enačbi (3.164) nam kot pri toplotni prevodnosti pomeni, da teče tok v smeri padajoče koncentracije. Če se koncentracija spreminja v prostoru  $c = c(x, y, z)$ , splošno velja

$$\vec{j} = -D \text{grad } c . \quad (3.165)$$

Tok teče v smeri najhitrejšega padanja koncentracije in je sorazmeren odvodu koncentracije v tej smeri.

#### 3.7.1 Stacionarno stanje

Ostanimo pri enodimenzionalnem primeru. Predstavljajmo si, da v enem delu prostora vzdržujemo koncentracijo  $c_1$ , v drugem pa  $c_2$ . Oba dela povežemo s cevjo z dolžino  $L$  in presekom  $S$ , po kateri



Slika 3.19: a) Predelka s koncentracijama  $c_1$  in  $c_2$  sta povezana s cevjo dolžine  $L$  in preseka  $S$ , skozi katero topljenec difundira med predelkoma. b) Stacionarni profil koncentracije, ki ustreza zgornjemu zgledu.

poteka difuzija (sl. 3.19a). V začetku se koncentracija v vmesnem področju s časom spreminja, čez nekaj časa pa se vzpostavi stacionarno stanje. Ustvari se tak profil koncentracije, ki se s časom ne spreminja več. Zato mora biti masni tok povsod enak ter po enačbi (3.164) odvod koncentracije stalen. To pomeni, da se koncentracija v mejnem področju linearno spreminja od  $c_1$  do  $c_2$  (sl. 3.19b).

Zato je

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_2 - c_1}{L} = -\frac{\Delta c}{L} \quad (3.166)$$

in masni tok dobimo tako, da gostoto masnega toka (en. 3.164) pomnožimo s presekom

$$\Phi_m = SD \frac{\Delta c}{L}, \quad (3.167)$$

kjer smo opustili predznak minus. Tako kot pri toplotni prevodnosti vpeljemo po analogiji z Ohmovim zakonom (en. 4.65) difuzijski upor  $R_d$

$$R_d = \frac{L}{SD}, \quad (3.168)$$

tako da se zveza med razliko koncentracij in masnim tokom, ki zaradi tega nastane, glasi

$$\Phi_m = \frac{\Delta c}{R_d}. \quad (3.169)$$

To je spet neke vrste Ohmov zakon. Razlika koncentracij igra vlogo napetosti, masni tok vlogo električnega toka, difuzijski upor pa nadomešča električni upor.

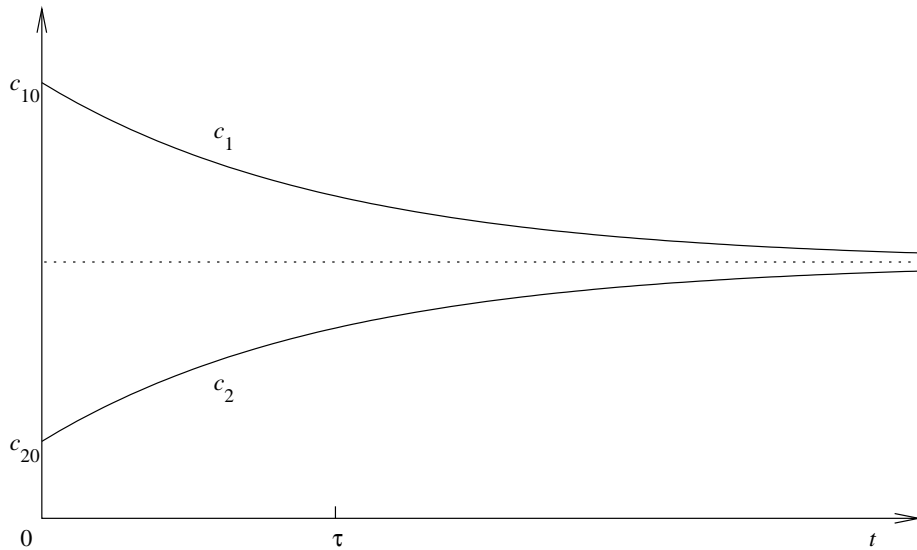
Zaradi te analogije se tudi difuzijski upori seštevajo tako kot električni: zaporedni direktno, vzporedni obratno (str. 150).

### 3.7.2 Približevanje ravnovesju. Izenačevanje koncentracij med dvema predelkoma

Predstavljajmo si, da imamo neko snov porazdeljeno med dvema predelkoma. V prvem predelku s prostornino  $V_1$  naj bo koncentracija  $c_1$ , v drugem s prostornino  $V_2$  pa koncentracija  $c_2$ . Vzemimo,



da je  $c_1$  večja od  $c_2$ . Masni tok teče iz prvega predelka v drugega, zato se  $c_1$  zmanjšuje,  $c_2$  pa povečuje. Ker se razlika koncentracij manjša, se bo tudi masni tok manjšal, tako da bo izenačevanje koncentracij potekalo bolj počasi.



Slika 3.20: Odvisnost koncentracije  $c_1$  in  $c_2$  v odvisnosti od časa  $t$  za primer  $V_1 = V_2$ .

Masni tok  $\Phi_m = (c_1 - c_2)/R_d$ , kjer je  $R_d$  difuzijski upor meje med predelkoma, pove, kolikšna masa snovi preteče na časovno enoto iz 1 v 2. Prav za toliko se na časovno enoto zmanjša masa snovi v predelku 1 in poveča masa snovi v predelku 2

$$\frac{dm_1}{dt} = -\frac{c_1 - c_2}{R_d}, \quad (3.170)$$

$$\frac{dm_2}{dt} = \frac{c_1 - c_2}{R_d}. \quad (3.171)$$

Ker je  $m_1 = V_1 c_1$  in  $m_2 = V_2 c_2$ , lahko gornji enačbi, če jih delimo z  $V_1$  oziroma  $V_2$ , izrazimo

$$\frac{dc_1}{dt} = -\frac{1}{R_d V_1} (c_1 - c_2), \quad (3.172)$$

$$\frac{dc_2}{dt} = \frac{1}{R_d V_2} (c_1 - c_2). \quad (3.173)$$

Če odštejemo levi in desni strani teh dveh enačb, dobimo diferencialno enačbo za razliko koncentracij

$$\frac{d(c_1 - c_2)}{dt} = -\frac{1}{R_d} \left( \frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) (c_1 - c_2), \quad (3.174)$$

ki tako kot pri toplotni prevodnosti vodi do eksponentnega izenačevanja koncentracij v obeh predelkih

$$(c_1 - c_2) = (c_1 - c_2)_0 e^{-t/\tau}. \quad (3.175)$$

Tu je  $(c_1 - c_2)_0 = c_{10} - c_{20}$  začetna razlika koncentracij, karakteristični čas pa je podan z

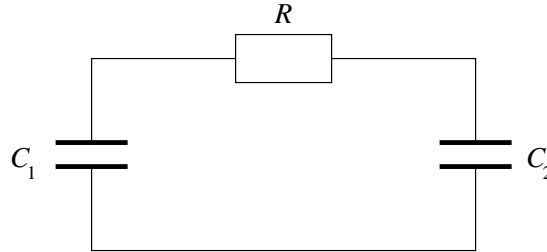
$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{R_d} \left( \frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right). \quad (3.176)$$

Razlika koncentracij torej eksponentno pada proti nič, vsaka posamezna koncentracija pa se z istim eksponentom približuje končni vrednosti, ko sta koncentraciji v obeh predelkih enaki. Na sliki 3.20 je shematsko prikazana odvisnost obeh koncentracij za primer  $V_1 = V_2$ .

Če je zunanji predelek zelo velik, se zaradi difuzijskega toka koncentracija  $c_2$  ne bo dosti spreminjala, tako da je časovna odvisnost koncentracije  $c_1$  prav taka kot na sliki 3.18, če temperature zamenjamo s koncentracijami. Izraz za karakteristični čas  $\tau$  (en. 3.176) se za  $V_2 \rightarrow \infty$  poenostavi in dobimo

$$\tau = R_d V_1 . \quad (3.177)$$

Vidimo, da je hitrost približevanja ravnovesju spet podana kot produkt lastnosti meje med predelkoma (difuzijski upor  $R_d$ ) in lastnosti predelka samega (njegova prostornina  $V_1$ ).



Slika 3.21: Električna analogija prehajanja snovi med dvema predelkoma.

Električna analogija prehajanja snovi med dvema predelkoma je prikazana na sliki 3.21. Če sta v začetku oba kondenzatorja s kapacitivnostima  $C_1$  in  $C_2$  nabita z različnima napetostima, se začnejo električni naboji pretakati iz enega kondenzatorja na drugega skozi električni upor  $R$ , dokler nista napetosti na obeh kondenzatorjih enaki. Sistem se eksponentno približuje ravnovesju s karakterističnim časom  $\tau$ , ki je po analogiji z enačbo (3.176) podan z

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{R} \left( \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \right) . \quad (3.178)$$

Vidimo, da ustreza ohmskemu upor, difuzijski upor, kapacitivnosti pa prostornina predelka. Opozorimo še na to, da izraz v oklepaju v enačbi (3.178) predstavlja inverzno vsoto dveh zaporedno vezanih kondenzatorjev. V limiti  $C_2 \rightarrow \infty$  izraz (3.178) preide v običajen izraz pri praznenju kondenzatorja (en. 3.161).

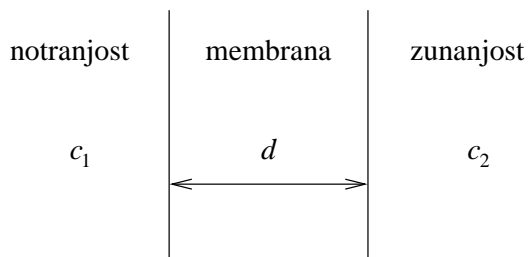
### 3.7.3 Prehajanje snovi skozi membrane

Snov lahko prehaja skozi biološke membrane na več načinov. Tukaj bomo eksplicitno obravnavali le dva, ki sta posledica difuzije molekul v membrani. Pri običajnem pasivnem transportu gre za difuzijo molekul, ki prehajajo skozi membrano, pri olajšanem transportu pa za difuzijo molekul-nosilcev, ki so v membrani in na katere se molekule, ki prehajajo, vežejo. Tukaj ne bomo omenjali prehoda molekul skozi pore v membrani ter tudi ne aktivnega transporta, pri katerem teče masni tok v smeri gradienta koncentracije, to je od nižjih proti višjim koncentracijam. Aktivni transport vzdržuje ali povečuje razliko koncentracij, za tak proces pa je potrebno opravljati delo in zato dovajati energijo.

#### Pasivni transport

Predstavljajmo si notranjost celice (predelek 1), ki je ločena od zunanosti (predelek 2) z membrano z debelino  $d$  (sl. 3.22).

V celici je snov, ki jo opazujemo, enakomerno porazdeljena s koncentracijo  $c_1$ , zunaj pa s koncentracijo  $c_2$ . Če sta koncentraciji različni, bo snov difundirala iz predelka z večjo koncentracijo v predelek z manjšo koncentracijo. Vendar pri tem ne gre le za difuzijo. Molekule snovi morajo namreč najprej preiti iz raztopine v membrano, potem se šele začne difuzija. Kako lahko oziroma težko molekule iz vodne raztopine preidejo v hidrofobno membransko okolje, nam pove delitveni



Slika 3.22: Notranjost celice (predelek 1) je od zunanosti (predelek 2) ločen z membrano debeline  $d$ .

koeficient  $k$ , ki ga definiramo takole. Predstavljajmo si membrano, pri kateri na obeh straneh vzdržujemo stalno koncentracijo  $c$ . Molekule prodirajo v membrano (se topijo v membrani), dokler ne pride do ravnovesja. Takrat se vzpostavi v membrani koncentracija  $c'$ . Delitveni koeficient  $k$  definiramo kot

$$k = \frac{c'}{c} \quad (3.179)$$

in je enak razmerju topnostnih koeficientov snovi v membrani in v vodni raztopini. Vrednost delitvenega koeficienta  $k$  je seveda odvisna od vrste molekul. Za polarne, hidrofilne molekule, ki so raje v vodi in se težko topijo v hidrofobnem, membranskem mediju, je  $k$  manjši od ena, za hidrofobne molekule, ki so raje v membrani kot v vodi, pa je večji od ena.

Vrnimo se k prehajanju molekul med notranjostjo in zunanostjo celice. Ob notranjem robu membrane se vzpostavi ravnovesje med notranjo raztopino s koncentracijo  $c_1$  in med molekulami, raztopljenimi v membrani. Za to ravnovesje velja enačba (3.179), tako da je v membrani ob sami meji z notranjo raztopino koncentracija enaka

$$c'_1 = kc_1 . \quad (3.180)$$

Isto velja za zunanji rob, tako da je v membrani ob zunanji meji koncentracija enaka

$$c'_2 = kc_2 . \quad (3.181)$$

Sedaj, ko poznamo koncentraciji ob obeh robovih znotraj membrane, lahko izračunamo difuzijski tok v stacionarnem stanju. Takrat se koncentracija znotraj membrane linearno spreminja med  $c'_1$  in  $c'_2$ . Na sliki 3.23 je shematsko prikazano spreminjanje koncentracije v membrani za  $k = 0,5$ . Uporabimo enačbo (3.167), kjer je  $S$  površina membrane,  $D$  difuzijski koeficient za molekule v membrani,  $d$  je debelina membrane, za razliko koncentracij pa moramo vzeti  $c'_2 - c'_1$ . Za masni tok dobimo.

$$\Phi_m = S \frac{Dk}{d} (c_1 - c_2) , \quad (3.182)$$

za gostoto masnega toka pa

$$j = \frac{Dk}{d} (c_1 - c_2) . \quad (3.183)$$

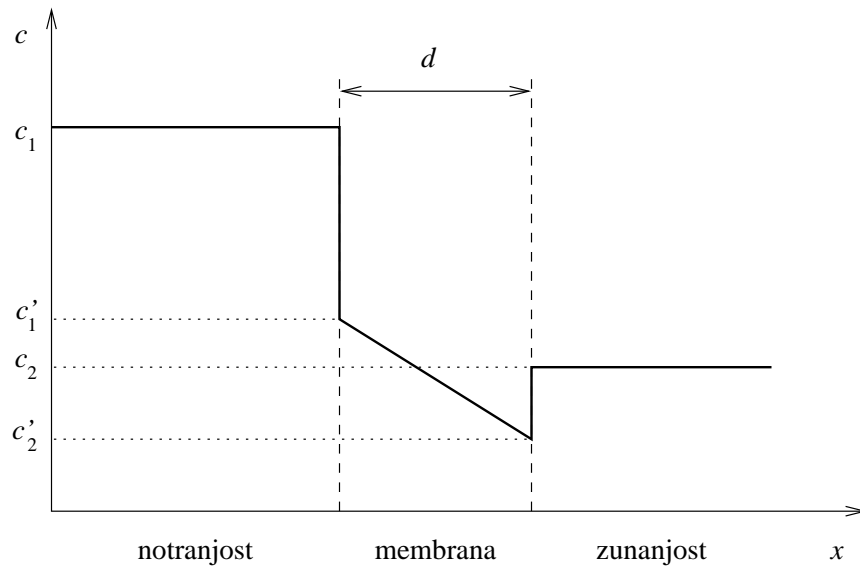
Razmerju  $Dk/d$  pravimo *prepustnost membrane*:

$$P_d = \frac{Dk}{d} . \quad (3.184)$$

Prepustnost ima enoto  $1 \text{ ms}^{-1}$  in je sorazmerna difuzijskemu koeficientu za difuzijo molekul v membrani ter delitvenemu koeficientu med vodno raztopino in membrano. Za veliko prepustnost ni dovolj, da je difuzijski koeficient velik, ampak tudi  $k$  ne sme biti premajhen.

### Olajšani transport

Pri tem načinu transporta tvorijo molekule, ki prehajajo preko membrane, kompleks z molekulo nosilcem, ki je v membrani. Tak kompleks difundira z ene strani membrane na drugo in tam prenašano molekulo odda. Tak način transporta je pomemben predvsem za hidrofilne spojine (ione,



Slika 3.23: Koncentracijski profil skozi membrano pri delitvenem koeficientu  $k = 0,5$ .

sladkorje, aminokisliline), ki direktno le težko prehajajo, na tak način pa se lahko selektivno prenašajo. Če označimo snov, ki se prenaša, z  $A$  in nosilec z  $N$ , potem gre za to, da se na eni površini membrane tvori kompleks  $AN$ , ki difundira k drugi površini ter tam razpade. Molekula  $N$  ostane v membrani,  $A$  pa gre v raztopino. Ob površini membrane se ustvari ravnovesje med  $A$ -ji v raztopini,  $N$ -i v membrani in  $AN$ -i v membrani. Po *zakonu o delovanju mas* velja zveza med ustreznimi koncentracijami

$$\frac{[AN]}{[A][N]} = K, \quad (3.185)$$

kjer je  $K$  ravnovesna konstanta za tvorbo kompleksa. Iz tega vidimo, da je relativno število zasedenih nosilcev ( $y$ ) podano z

$$y = \frac{[AN]}{[AN] + [N]} = \frac{K[A]}{K[A] + 1}. \quad (3.186)$$

Odvisnost relativnega števila zasedenih nosilcev ob robu membrane od koncentracije molekul v raztopini je prikazana na sliki 3.24.  $1/K$  predstavlja tisto koncentracijo molekul, pri kateri je pol nosilcev zasedenih. Do takega ravnovesja pride na obeh mejah membrane.

Naj bo koncentracija molekul  $A$  v predelku 1 ( $[A]_1$ ) večja od koncentracije v predelku 2 ( $[A]_2$ ). Zato je po odvisnosti na sliki 3.24 tudi relativno število zasedenih nosilcev ob robu predelka 1 ( $y_1$ ) večje od tistega na drugi strani ob robu predelka 2 ( $y_2$ ). Ker je koncentracija vseh nosilcev  $c_N = [AN] + [N]$  v membrani povsod enaka, sta koncentraciji zasedenih nosilcev ob robu 1 oziroma 2 podani z

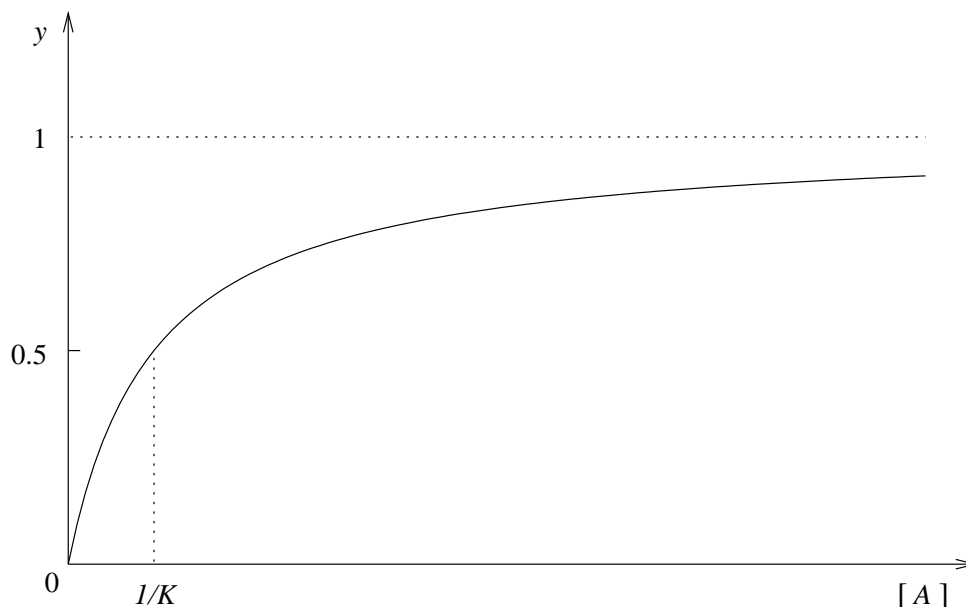
$$[AN]_1 = c_N y_1 = c_N \frac{K[A]_1}{K[A]_1 + 1}, \quad (3.187)$$

$$[AN]_2 = c_N y_2 = c_N \frac{K[A]_2}{K[A]_2 + 1} < [AN]_1. \quad (3.188)$$

V stacionarnem stanju se vzpostavi v membrani linearni koncentracijski profil zasedenih nosilcev od  $[AN]_1$  na eni do  $[AN]_2$  na drugi strani. Ustrezen difuzijski tok je podan z

$$\Phi_m = \frac{DS}{d} ([AN]_1 - [AN]_2) = \frac{DS c_N}{d} (y_1 - y_2), \quad (3.189)$$

kjer je  $S$  površina membrane,  $D$  pa difuzijska konstanta za nosilce v membrani.



Slika 3.24: Odvisnost relativnega števila zasedenih nosilcev ob robu membrane ( $y$ ) od koncentracije molekul v raztopini ( $[A]$ ).

Iz zgornjega izraza vidimo, da pri olajšanem transportu pride do nasičenja. Vzemimo, da je  $[A]_2 = 0$ . Če bi šlo za običajno difuzijo, bi tok naraščal linearno s koncentracijo  $[A]_1$ . Pri olajšanem transportu (en. 3.189) pa je, ker je  $y_2 = 0$ , tok sorazmeren  $y_1$  in ima enako odvisnost od  $[A]_1$ , kot je prikazano na sliki 3.24. Pri majhnih koncentracijah narašča linearno s koncentracijo, pri večjih pa doseže maksimalno vrednost

$$\Phi_{\text{maks}} = \frac{DSc_N}{d} \quad (3.190)$$

in ne narašča več. Tedaj so namreč vsi nosilci na meji 1 zasedeni in tok se ne more več povečati, čeprav povečujemo koncentracijo raztopine.

Pri običajni difuziji je tok sorazmeren razliki koncentracij v obeh predelkih, pri olajšanem transportu pa je potrebno, da manjša koncentracija  $[A]_2$  ni mnogo večja od  $1/K$ , sicer so skoraj vsi nosilci na robu 2 zasedeni in ne oddajo molekul, ki jih prenašajo.

Druga pomembna lastnost olajšanega transporta je – v nasprotju z običajno difuzijo – njegova specifičnost zaradi specifične vezave prenešenih molekul na nosilec. Primer olajšanega transporta je transport ionov  $K^+$  preko membrane, nosilec pa je molekula valinomicina, ki v membrani objame hidrofilni ion  $K^+$ , tako da je zunanost kompleksa močno hidrofobna. Specifičnost se kaže v tem, da je pri istih koncentracijah tok za  $K^+$  približno tisočkrat večji kot tok  $Na^+$ . Iz nasičenega toka pri velikih koncentracijah  $K^+$  (en. 3.190) in ob poznavanju števila nosilcev v membrani se da oceniti, da ena molekula valinomicina prenese približno  $10^{24}$  ionov  $K^+$  na sekundo skozi membrano.