

Univerzitet u Beogradu

Sava Milošević



OSNOVI FENOMENOLOŠKE TERMODINAMIKE

Statistička fizika – I deo



BEOGRAD

OSNOVI FENOMENOLOŠKE TERMODINAMIKE

Sava Milošević

Statistička fizika – I deo

**OSNOVI FENOMENOLOŠKE
TERMODINAMIKE**

Beograd, 1979.

Recenzenti:

Dr Božidar Milić

Dr Ljiljana Dobrosavljević

Direktor – odgovorni urednik:

Petar SRNIĆ

Izdaje i štampa:

IŠRO „PRIVREDNO-FINANSIJSKI VODIČ”,

Beograd, Patrijarha Dimitrija 24, tel. 561-755

***Tiraž:* 1500 primeraka**

**Rešenjem Univerziteta u Beogradu br. 06-2000/1 78 od 19. juna 1979. godine,
štampano kao univerzitetski udžbenik**

P R E D G O V O R

"Naravno, za vreme putovanja, kad te svakog trenutka mame i zovu nepoznate daljine, teško je zagnjuriti se u dubinu koja te pokadšto isto tako mami. Tu se moraš odlučiti: ili putovati, to jest ići dalje, u drugo selo, ili ostajati i temeljno i podrobno izučavati kraj u koji si stigao."

Vladimir Solouhin

Ovaj udžbenik je baziran na predavanjima iz statističke fizike koja sam zadnjih godina držao studentima fizike Prirodno-matematičkog fakulteta u Beogradu. To su uglavnom studenti koji su se opredelili za istraživačke smerove studija fizike. Zbog njih sam se opredelio za gornji moto ovog predgovora, a to je možda i moto čitavog udžbenika. Poruka je sledeća. Student mora u toku predavanja, a zatim u toku samostalnog izučavanja predmeta, da oseti da nastavnikova reč, odnosno ono što je napisano u knjizi, nije zadnja istina sveta. Na svakom koraku postoji mogućnost da se doda još nešto, da se neki problem podrobnije obradi. U izvesnim slučajevima postoji ogroman dodatni materijal koji su stvorile prethodne generacije istraživača i u koji bi student lako mogao da se zagnjuri. Nastavnikova je dužnost da u takvim slučajevima kod studenta probudi osećanje mere i da mu pomogne da započeti put predje do predvidjenog kraja. U drugim slučajevima, dodatnog materijala nema mnogo. Problem kod koga se stalo nalazi se na ivici naših današnjih znanja, odnosno na liniji savremenog naučnog fronta. Tu nastavnik i student postaju ravnopravni. Ako zajedničkim snagama dodaju nešto novo, ako postignu makar malo da pomere liniju naučnog fronta napred, njihov uspeh prevazilazi visine svih mogućih nagrada. Ukoliko se ništa i ne doda a student se po sticanju diplome vrati da izučava takvo nepoznato "selo", nastavnik zaslužuje sva pedagoška priznanja.

Statistička fizika je veoma živa naučna disciplina. Njen osnovni cilj je, ukratko rečeno, da objasni fizičke fenomene na osnovu činjenice da mnogi fizički objekti imaju veliki broj stepeni slobode, odnosno veliki broj čestica. Termodinamika

i njeni zakoni ne objašnjavaju prirodne pojave, već ih registruju i povezuju u najopštijem mogućem obliku. U tom smislu metodološki cilj statističke fizike je da, na svoj način, potvrdi termodinamičke zakone i da odredi domene njihove primenljivosti. Zbog toga je za dobro razumevanje statističke fizike apsolutno potrebno solidno poznavanje termodinamike. Zato je prvi deo ovog udžbenika kompletno posvećen termodinamici.

Materijal koji je obradjen podeljen je u pet poglavlja. Svako poglavlje je podeljeno na paragrafe, a skoro svaki paragraf je podeljen na odeljke. Zbog toga je upućivanje na prethodne, ili sledeće, odeljke ostvareno pomoću trocifrene numeracije. Na primer, Cf. 5.3.1. znači uporedi odeljak 1 u paragrafu 3 petog poglavlja. Zadaci koji su dati u udžbeniku takodje su izdvojeni kao posebni odeljci pojedinih paragrafa. Neki od njih predstavljaju tipične primere primene izloženog materijala, dok je većina ipak na takvom nivou da pre predstavljaju sastavni deo celokupnog izloženog materijala nego zadatak za vežbanje. Cilj svakog zadatka iz ove druge grupe je da opomene čitaoca da je prethodno izloženi materijal sasvim dovoljan za potpuno rešavanje sledećeg materijala sadržanog u tekstu zadatka. Ako želi čitalac može da zatvori udžbenik i da zadatak shvati kao nepoznato "selo" koje bi sopstvenim snagama mogao da upozna.

Na kraju, želim da se zahvalim kolegi Zoranu Radoviću i Dr Ljubi Ristovskom na korisnim diskusijama u toku pisanja ovog udžbenika. Posebnu zahvalnost dugujem Profesoru Božidaru Miliću na nizu kritičkih primedbi, kao i na nizu umesnih pitanja i saveta, koji su povećali pedagošku vrednost ovog udžbenika.

S A D R Ź A J

NULTI I PRVI ZAKON TERMODINAMIKE

1.1. Osnovni pojmovi	1
1.2. Nulti zakon termodinamike	5
1.3. Jednačina stanja idealnog gasa	7
1.4. Prvi zakon termodinamike	9
1.5. Prvi zakon termodinamike za termomehaničke sisteme	11
1.6. Prvi zakon termodinamike za paramagnetne i dielektrične sisteme	13

DRUGI ZAKON TERMODINAMIKE

2.1. Tri formulacije drugog zakona termodinamike ...	17
2.2. Carnot-ova teorema	20
2.3. Apsolutna temperatura	24
2.4. Clausius-ova teorema	28
2.5. Entropija	30
2.6. Funkcije odziva termodinamičkih sistema	37

TERMODINAMIČKI POTENCIJALI

3.1. Legendre-ove transformacije	46
3.2. Definicije i osobine termodinamičkih potencijala	50
3.3. Osnovne termodinamičke nejednakosti	58
3.4. Zavisnost termodinamičkih potencijala od broja čestica	64

TREĆI ZAKON TERMODINAMIKE

4.1. Nernst-ova teorema	68
4.2. Nemogućnost postizanja apsolutne nule	72

FAZNI PRELAZI

5.1. Ehrenfest-ova klasifikacija faznih prelaza	78
5.2. Ravnoteža faza	81
5.3. Clausius-Clapeyron-ova jednačina i Ehrenfest-ove jednačine	87

5.4. Kritična tačka	91
5.5. Kritični indeksi	99
5.6. Rushbrooke-ova nejednakost i hipoteza homogenosti	103
5.7. Van der Waals-ova jednačina	110
5.8. Curie-Weiss-ova jednačina	120
LITERATURA	125

NULTI I PRVI ZAKON TERMODINAMIKE

1.1. Osnovni pojmovi

1. Termodinamika je deskriptivna teorija ponašanja sistema čije su razmere mnogo veće od razmera atoma i molekula. Osnovni zakoni termodinamike predstavljaju generalizacije neposrednih zapažanja o ponašanju makroskopskih sistema. Zakoni termodinamike u svom prvobitnom obliku, a i u obliku u kakvom se danas najčešće formulišu, nisu izvedeni iz osnovnih zakona kretanja mikroskopskih čestica. Ove druge zakone danas smatramo osnovnim zakonima fizike. U tom smislu termodinamika je fenomenološka disciplina.

U statističkoj fizici, nasuprot termodinamici, formulišu se principi i metodi koji omogućavaju da se, na osnovu inherentnih osobina mikročestica i zakona njihovog kretanja, odrede osobine makroskopskih sistema. Zbog toga pozitivni rezultati statističke fizike istovremeno potvrđuju ispravnost naših modela o strukturi materije i pokazuju ograničenost naših neposrednih makroskopskih opažanja. Jasno je da pre izlaganja osnova statističke fizike treba konstruktivno izložiti termodinamičke zakone i metode.

Ovde ćemo navesti osnovne pojmove koji se koriste u termodinamici. Njihov međusobni odnos, a u izvesnim slučajevima i njihov potpun sadržaj, određen je termodinamičkim zakonima.

2. Termodinamički sistem je svaki makro-objekat koji je dostupan neposrednom eksperimentalnom istraživanju. Takvi sistemi imaju veliki broj unutrašnjih stepena slobode, što je obično posledica velikog broja čestica koje čine sistem. U tom smislu termodinamički sistem je i gas u zatvorenom cilindru, i knjiga na stolu i elektromagnetno polje u staklenom balonu sa posrebnim unutrašnjim zidovima.

Termodinamički parametri karakterišu odnos sistema sa okolinom i informišu o stanju unutar sistema. Zato se govori o spoljašnjim i unutrašnjim parametrima, mada je ta podela relativna. Na primer, u slučaju gasa u cilindru sa pokretnim klipom i konstantnim opterećenjem pritisak je spoljašnji a zapremina unutrašnji

parametar. Ako bi klip bio fiksiran u odredjenom položaju, zapremina bi bila spoljašnji, a pritisak unutrašnji parametar.

Termodinamičko stanje je matematički predstavljeno skupom svih parametara koji su neophodni da makroskopski opišu osobine sistema i odnos sistema sa okolinom.

Termodinamička ravnoteža je termodinamičko stanje koje se ne menja sa vremenom. Neophodan uslov termodinamičke ravnoteže jeste konstantnost spoljašnjih parametara. To ne znači da kad se fiksiraju spoljašnji uslovi, odnosno kad se sistem izoluje da se on automatski nalazi u stanju termodinamičke ravnoteže. Potrebno je da prodje izvesno vreme, u toku koga sistem prolazi kroz niz medjustanja dok ne dodje u konačno - ravnotežno stanje. Drugim rečima, svaki izolovan sistem spontano teži stanju termodinamičke ravnoteže.¹ Vreme za koje sistem predje u ravnotežno stanje naziva se vreme relaksacije.

Jednačina stanja je funkcionalna veza medju elementima onog skupa parametara koji je potreban i dovoljan da opiše stanja termodinamičke ravnoteže sistema. Na primer u slučaju paramagnetnog gasa opšti oblik jednačine stanja je relacija

$$f(P, V, H, T) = 0 \quad (1.1)$$

gde je P pritisak, V zapremina, H - jačina magnetnog polja i T temperatura.²

¹ Ovu empirijsku činjenicu ponekad nazivaju osnovni postulat termodinamike. Ovde je takodje važno da napomenemo da svaka konstantnost spoljašnjih parametara ne obezbeđuje termodinamičku ravnotežu. Na primer, moguće je na krajevima jedne metalne šipke održavati konstantnu razliku potencijala, ili konstantnu razliku temperatura. Pri konstantnim svim ostalim parametrima metalna šipka se ne nalazi u uslovima termodinamičke ravnoteže. Ona stacionarno provodi električnu struju, ili stacionarno provodi toplotu. Takva i slična stanja nazivamo stacionarna stanja. Uslovi termodinamičke ravnoteže isključuju mogućnost bilo kakve razmene, makroskopskih razmera, sistema sa okolinom.

² Poznavanje svih jednačina stanja za neki sistem ekvivalentno je poznavanju tzv. fundamentalne jednačine koja predstavlja vezu izmedju jednog od termodinamičkih potencijala (Cf. paragraf 3.2) sa parametrima stanja sistema. Ako je u pitanju veza izmedju unutrašnje energije i parametara stanja onda se takva jednačina obično naziva kalorička jednačina stanja.

Potrebno je naglasiti da konkretan oblik jednačine stanja ne sledi iz osnovnih termodinamičkih zakona. Za dati sistem jednačina stanja se može dobiti generalizacijom eksperimentalnih podataka. Zato su za mnoge jednačine stanja vezana imena slavni fizičara, ili hemičara, koji su na osnovu velikog broja eksperimentalnih podataka uspevali da zaključe jednostavne funkcionalne zavisnosti za čitave klase sistema. U statističkoj fizici jednačina stanja, u principu, može biti izvedena na osnovu poznatih karakteristika čestica iz kojih je sistem sastavljen.

Termodinamički proces predstavlja promenu stanja sistema. Sistem koji se nalazi u stanju termodinamičke ravnoteže može da se uključi u termodinamički proces samo promenom spoljašnjih parametara. Ova činjenica je u skladu sa svim našim neposrednim posmatranjima makro-objekata. Obratno, ako se sistem ne nalazi u stanju termodinamičke ravnoteže a spoljašnji parametri su fiksirani, onda, kao što smo već rekli, sistem spontano prelazi (relaksira) u odgovarajuće ravnotežno stanje.

Kvazistatički proces predstavlja takav proces pri kome se parametri menjaju toliko sporo da možemo tvrditi da se sistem u svakom trenutku posmatranja nalazi u stanju ravnoteže. Da bismo tako nešto mogli da tvrdimo dovoljno je da se spoljašnji parametri menjaju tako sporo da su u toku vremena relaksacije sistema njihove promene zanemarljivo male.

Termodinamički proces je reverzibilan (povratan) ako pri promeni spoljašnjih perturbacija u suprotnom smeru sistem prelazi kroz sva ravnotežna stanja kroz koja je prošao pri prvobitnoj promeni spoljašnjih parametara. Treba imati u vidu da je reverzibilan proces takodje kvazistatički, ali da svaki kvazistatički proces nije reverzibilan. Na primer, ako bismo na jednom od zidova suda, u kome se nalazi komprimovan gas, napravili veoma mali otvor, gas bi isticao toliko sporo da bismo u svakom trenutku mogli da tvrdimo da se gas u sudu nalazi u ravnoteži. U tom smislu proces isticanja je kvazistatički, ali ne može biti reverzibilan. Slična je situacija u slučaju feromagnetika koji je stavljen u homogeno magnetno polje čija jačina može veoma sporo da se menja. Pri povećanju jačine polja doći će do usmeravanja vektora spontane magnetizacije pojedinih domena, unutar feromagnetika, u

pravcu polja. Pri dovoljno jakom polju veliki broj domena obrazovace jedan veliki domen čija je magnetizacija usmerena u pravcu polja. Medjutim, ako smanjujemo jačinu polja isto tako sporo, ili čak sporije nego što smo je povećavali, feromagnetik neće proći kroz sva stanja kroz koja je prošao pri povećavanju jačine magnetnog polja. To je eksperimentalna činjenica, toliko dobro ustanovljena koliko i činjenica o nereverzibilnom isticanju gasa kroz mali otvor na zidu suda.

Važno je napomenuti da su u prostoru termodinamičkih parametara, tj. u višedimenzionalnom prostoru po čijim se osama nanose moguće vrednosti termodinamičkih parametara koji opisuju posmatrani sistem, reverzibilni procesi predstavljeni kontinuiranim linijama, dok ireverzibilni ne mogu biti tako prikazani. U istom prostoru, jednačine stanja mogu biti predstavljene površima čije su osnovne geometrijske osobine određene termodinamičkim zakonima. Krive koje odgovaraju reverzibilnim procesima leže na ovim površima.

Termodinamički ciklus je termodinamički proces čije je početno i krajnje stanje opisano istim vrednostima parametara.

Funkcija stanja je ona termodinamička veličina koja ne zavisi od predistorije sistema, tj. od načina na koji je sistem dospo u dato stanje, već zavisi samo od vrednosti termodinamičkih parametara koje opisuju dato stanje.

Termodinamički sistem može da razmenjuje energiju sa okolinom. Ako je razmena energije praćena promenom spoljašnjih parametara kaže se da se razmena vrši u obliku rada. U suprotnom slučaju kaže se da sistem apsorbuje, ili predaje okolini toplotu.

Na osnovu razmatranja niza konkretnih situacija (neke od njih navešćemo u toku daljeg izlaganja) sledi da je u slučaju reverzibilne promene termodinamičkih parametara a_i ($i = 1, 2, \dots, n$) za iznose da_i rad koji sistem izvrši određen izrazom

$$dW = \sum_{i=1}^n A_i da_i, \quad (1.2)$$

pri čemu veličina dW u opštem slučaju nije totalni diferencijal. Ponekad se množitelji A_i nazivaju generalisane sile. Ako su jedina dva parametra sistema pritisak P i zapremina V onda je rad koji sistem izvrši pri povećanju zapremine za dV jednak

$$dW = PdV. \quad (1.3)$$

Takav sistem zvaćemo termomehanićki sistem. Zasnovanost izraza (1.3) je detaljno obrazloćena u općtem kursu fizike. i ovde ćemo pretpostaviti da je za ćitaoca to dobro poznata relacija.

Termodinamićki sistem je toplotno izolovan ako ne vrši toplotnu razmenu energije sa okolinom. Za procese koji se dećavaju sa toplotno izolovanim sistemom vezujemo atribut adijabatski. Tako se govori o adijabatskoj ekspanziji gasa, ili o adijabatskom namagnetisavanju paramagnetika. Zbog toga ćemo u toku daljeg izlaganja umesto toplotno izolovani sistem ćesto upotrebljavati termin - adijabatski sistem.

Na kraju, treba primetiti da se sve termodinamićke velićine koje opisuju ravnotećna stanja sistema mogu podeliti na ekstenzivne i intenzivne. Ekstenzivne termodinamićke velićine su one koje su proporcionalne kolićini supstance iz koje je termodinamićki sistem sastavljen, dok intezivne velićine ne zavise od kolićine supstance. U izvesnim slućajevima korektnija je definicija koja tvrdi da su ekstenzivne velićine proporcionalne broju podsistema koji ćine posmatrani sistem, dok intezivne ne zavise od broja podsistema. Na primer, ako je u pitanju elektromagnetno zraćenje u ćupljini kao termodinamićki sistem onda je energija sistema proporcionalna broju fotona u ćupljini.

Vaćno je naglasiti da termodinamika operiće sa statistićkim srednjim vrednostima. U tom smislu gore se podrazumeva srednji broj svih fotona u ćupljini i srednja energija. U suprotnom navedeno tvrdjenje ne bi imalo smisla, jer je energija jednog fotona proporcionalna frekvenci $\epsilon = h\nu$, gde je h Planck-ova konstanta, tako da je u općtem slućaju nemonohromatskog zraćenja ukupna energija E jednaka zbiru $n_1 h\nu_1 + n_2 h\nu_2 + \dots$, dok je ukupan broj fotona N jednak jednostavnijem zbiru $n_1 + n_2 + \dots$. Odavde je jasno da E i N nisu medjusobno proporcionalne velićine. Medjutim, odgovarajuće srednje vrednosti to jesu, što se moće pokazati u okvirima statistićeke mehanike.

1.2. Nulti zakon termodinamike

1. Termodinamićki zakoni u sućtini predstavljaju postulate koji su opravdani eksperimentalnim rezultatima velikog broja istraćivaća. Ovi zakoni i njihove posledice mogu biti izloćeni u konzistentnom aksiomatskom obliku /1/. Medjutim, takvo izlaganje

re bi mnogo doprinelo sagledavanju fizičkog sadržaja termodinamič-
h problema, što nam je potrebno za racionalno usvajanje princi-
pa i metoda statističke mehanike.

Fizika se ne razvija aksiomatski. Mi možemo razmišljati o
aksiomatizaciji samo onih oblasti fizike u kojima su pronadjene
dovoljno opšte zakonitosti putem proveravanja na nizu različitih
(u okviru jedne klase) prirodnih fenomena. Na primer, bilo bi
neumesno danas razmišljati o aksiomatizaciji biofizike. Termodina-
mika se takodje nije razvijala aksiomatski. Da je to zaista tačno
vidi se po tome što konzistentni sistem zakona u termodinamici
počinje sa nultim zakonom /2/.

2. Mi nemamo nameru da izlažemo matematičku konstrukciju
termodinamike. Izložićemo nulti zakon termodinamike sa ciljem da
definišemo pojam termodinamičke ravnoteže medju sistemima koji su
dovedeni u medjusobni kontakt, kao i pojam empirijske temperature.
Radi jednostavnosti pretpostavićemo da je u pitanju termomehanički
sistem, ili bilo koji drugi sistem čije je stanje potpuno odredje-
no sa dva parametra.

Na osnovu iskustva možemo postulirati da za svaki par sis-
tema A i B postoji funkcija $f_{AB}(P_1, V_1; P_2, V_2)$ stanja (P_1, V_1)
sistema A i stanja (P_2, V_2) sistema B, takva da su A i B, do-
vedeni u medjusobni kontakt, u ravnoteži ako i samo ako je

$$f_{AB}(P_1, V_1; P_2, V_2) = 0 . \quad (1.4)$$

Zapažamo da ovaj postulat u stvari tvrdi da sistemi ne mogu biti u
ravnoteži ako se nalaze u proizvoljnim stanjima, tj. pri proiz-
voljnim vrednostima parametara.

Nulti zakon termodinamike tvrdi da stanje ravnoteže medju
sistemima koji su dovedeni u medjusobni kontakt postoji i važi
osobina tranzitivnosti. To znači, ako je A u ravnoteži sa siste-
mom B, a B je u ravnoteži sa sistemom C tada je A u ravno-
teži sa C. Drugim rečima, ispravnost relacija

$$f_{AB}(P_1, V_1; P_2, V_2) = 0, \quad f_{BC}(P_2, V_2; P_3, V_3) = 0 \quad (1.5)$$

implicira ispravnost relacije

$$f_{AC}(P_1, V_1; P_3, V_3) = 0 . \quad (1.6)$$

3. Nulti zakon termodinamike omogućava da se definiše empirijska temperatura, odnosno da se uvede parametar koji određuje ravnotežu medju sistemima. Razmotrimo dva sistema A i C koji su u ravnoteži sa probnim sistemom B, koji možemo da nazovemo termometar. Slobodni smo da pretpostavimo da se može naći takav "termometar" čija fizička svojstva impliciraju takve osobine jednačina (1.5) da se V_2 može izraziti pomoću P_1, V_1, P_2 , odnosno pomoću P_3, V_3, P_2 (za neki drugi "termometar" fizička svojstva mogu biti takva da je prema jednačinama (1.5) lakše izraziti P_2 u funkciji ostalih parametara¹). U tom slučaju možemo reći da postoje dve funkcije T_A i T_C takve da je

$$T_A(P_1, V_1; P_2) = T_C(P_3, V_3; P_2) \quad (1.7)$$

Pošto je B sasvim određen sistem (to može biti, na primer, izvesna količina žive u evakuisanoj staklenoj cevčici) mi možemo da posmatramo P_2 u jednačini (1.7) kao konstantnu veličinu. Tada se veličina $T_A(P_1, V_1)$ naziva empirijska temperatura sistema A merena sistemom B. Pod takvom konvencijom iz jednačine (1.7) proističe da će dva sistema biti u ravnoteži ako imaju istu empirijsku temperaturu, koja se može izmeriti nekim probnim sistemom. Pored toga, primetimo da pošto iz nultog zakona sledi postojanje empirijske temperature, izražene jednačinom $T = T(P, V)$, onda to znači da iz istog zakona sledi postojanje jednačine stanja.

1.3. Jednačina stanja idealnog gasa

1. U prethodnom paragrafu videli smo da iz nultog zakona termodinamike sledi egzistencija jednačine stanja u opštem slučaju. U svakom konkretnom slučaju oblik jednačine stanja mora predstavljati neposredno uopštavanje eksperimentalnih podataka. Najjednostavniji oblik jednačine stanja imaju tzv. idealni gasovi. Utvrđeno je da se veoma razredjeni gasovi, pri veoma niskim pritiscima i pri relativno visokim temperaturama, ponašaju u skladu sa jednačinom:

$$\frac{PV}{N} = \text{const.} \quad (1.8)$$

¹ Drugim rečima, u jednom slučaju može biti pogodno da se prati promena zapremine sistema B koji je doveden u kontakt sa sistemima A i C, dok u drugom slučaju sistemi A, B i C mogu biti takvi da je pogodnije da se prati promena pritiska sistema B.

gde je N broj čestica gasa. Jednačina (1.8) izražava eksperimentalno utvrđenu činjenicu da je proizvod pritiska i zapremine idealnog gasa, na datoj temperaturi, proporcionalan količini gasa.

Vrednost konstante u formuli (1.8) zavisi od temperaturske skale koja se koristi. Ako se prihvati da je ova konstanta jednaka proizvodu iz neke druge konstante k i temperature T onda se time definiše temperaturska skala idealnog gasa

$$PV = NkT \quad (1.9)$$

Na ovom mestu je zgodno da formalno pretpostavimo da je minimalna vrednost za T jednaka nuli. Ukoliko, pored toga, u jednačini (1.9) za k upotrebimo tzv. Boltzmann-ovu konstantu

$$k = 1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \quad (1.10)$$

onda ćemo reći da je temperatura T izražena Kelvin-ovim stepenima K . Izabrana temperaturska skala je univerzalna pošto jednačina stanja idealnog gasa ne zavisi od prirode gasa.

2. Pitanje: Šta znači izmeriti temperaturu nekog termodinamičkog sistema prema temperaturskoj skali idealnog gasa?

Odgovor: Na osnovu nultog zakona termodinamike to znači dovesti u kontakt posmatrani sistem i takav gas koji se u uslovi-
ma pod kojima se nalazi sistem ponaša idealno. Kad se uspostavi
ravnoteža između gasa i sistema merimo pritisak i zapreminu gasa
i na osnovu jednačine (1.9) računamo temperaturu gasa i sistema.

Pitanje: Mi u jednačini (1.9) ne poznajemo N . Kako onda možemo računati T ?

Odgovor: Koristi se eksperimentalna činjenica da je u slu-
čaju jednog mola gasa (onoliko grama gasa koliko iznosi relativna
molekulska masa čestica iz kojih je gas sastavljen) proizvod Nk
jednak

$$8,31441 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \quad (1.11)$$

Ova konstanta označava se sa R i naziva se univerzalna gasna konstanta. Odnos gasne konstante i Boltzmann-ove konstante predstavlja tzv. Avogardo-ov broj

$$N_A = 6,022045 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (1.12)$$

Prema tome, Avogardo-ov broj određuje broj molekula u jednom molu gasa.

1.4. Prvi zakon termodinamike

1. Prvi zakon termodinamike predstavlja specifičnu formulaciju principa konzervacije energije. Kao što je nulti zakon termodinamike omogućio da se uvede pojam empirijske temperature, na sličan način prvi zakon omogućava da se definiše unutrašnja energija termodinamičkog sistema. Videćemo u toku daljeg izlaganja da se na osnovu drugog zakona termodinamike definiše još jedan veoma važan pojam - entropija termodinamičkog sistema.

2. Neka je ΔQ količina energije koju apsorbuje posmatrani sistem ne vršeći rad. Ovu količinu energije, kao što je već rečeno, nazivamo toplota. Neka pri nekoj termodinamičkoj transformaciji, tj. pri promeni stanja sistema, sistem apsorbuje toplotu ΔQ i izvrši rad ΔW . Prvi zakon termodinamike tvrdi da je pri svim transformacijama koje prevode sistem iz određenog početnog stanja u određeno konačno stanje razlika $\Delta Q - \Delta W$ ista. Označimo ovu razliku sa ΔU . Tada je

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W . \quad (1.13)$$

Relacija (1.13) i prethodno tvrdjenje predstavljaju u stvari definiciju veličine U , koju nazivamo unutrašnja energija. Zapažamo da je U funkcija stanja, jer ΔU zavisi samo od početnog i krajnjeg stanja sistema, a ne zavisi od stanja kroz koja je sistem prošao pri odgovarajućoj transformaciji.

Na osnovu prvog zakona termodinamike unutrašnja energija je određena do na aditivnu konstantu. Drugim rečima, prvi zakon dozvoljava slobodan izbor referentnog stanja i vrednosti U_0 unutrašnje energije sistema u tom stanju. Unutrašnja energija u nekom drugom stanju određena je zbirom $U_0 + (\Delta Q - \Delta W)$, gde razlika $\Delta Q - \Delta W$ odgovara proizvoljnoj transformaciji sistema iz referentnog u posmatrano stanje.

3. U slučaju infinitezimalnih transformacija, kad se radi o termodinamičkim stanjima koja su predstavljena dvema veoma bliskim tačkama u prostoru termodinamičkih parametara, prvi zakon tvrdi da je veličina

$$dU = dQ - dW \quad (1.14)$$

totalni diferencijal, odnosno da postoji funkcija parametra stanja U čiji je totalni diferencijal jednak razlici apsorbirane toplote i izvršenog rada. Naravno, pri konačnim promenama stanja integral $\int dU$ ne zavisi od puta integracije, odnosno od oblika linije koja u prostoru termodinamičkih parametara povezuje dve tačke koje odgovaraju početnom i krajnjem stanju sistema. Takve osobine za dQ i dW prvi zakon termodinamike ne pretpostavlja, pa se zbog toga iste veličine obeležavaju sa δQ , δW , ili $d'Q$, $d'W$, ili SQ , SW , ili $\tilde{d}Q$, $\tilde{d}W$ itd. Mi ćemo zadržati standardnu notaciju (dQ, dW) , kao što je učinjeno i u drugim udžbenicima /3-5/ verujući da je čitalac pažljivo zapamtio formulaciju prvog zakona termodinamike.

4. Pored navedenih matematičkih osobina unutrašnje energije koje slede iz prvog zakona termodinamike, važno je navesti i empirijsku činjenicu da je unutrašnja energija ekstenzivna veličina. Ovo je razumljivo ako se za trenutak zaboravi na termodinamiku kao isključivo fenomenološku disciplinu i uzme u obzir mnogočestična priroda svih makro-objekata. U tom slučaju jedna naivnija definicija unutrašnje energije tvrdila bi da je to srednja vrednost zbira energija svih čestica sistema i njihovih interakcija.¹ Tada može postati jasnije da je unutrašnja energija proporcionalna količini supstance koja čini dati sistem. Takodje je razumljivo da u slučaju kada se termodinamički sistem sastoji iz slabo-interagujućih pod sistema da je unutrašnja energija sistema jednaka zbiru unutrašnjih energija pod sistema.

5. Na kraju ovog paragrafa umesno je navesti i definiciju toplotnog kapaciteta sistema. To je veličina koja se definiše kao odnos priraštaja toplote pri infinitezimalnoj reverzibilnoj termodinamičkoj transformaciji i odgovarajućeg priraštaja temperature sistema

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (1.15)$$

¹Ovde je umesno ponoviti primedbu sa kraja paragrafa 1.1. Naime, termodinamika operiše sa statističkim srednjim vrednostima fizičkih veličina. U tom smislu treba posmatrati gore pomenuti odnos između energije sistema i broja čestica koje čine sistem. Gore navedeno tvrdjenje u opštem slučaju ne bi bilo tačno ako bi pod energijom podrazumevali ukupnu energiju u mehaničkom smislu i kad bi pod brojem čestica podrazumevali ukupan broj čestica, takodje u mehaničkom smislu, tj. kad bi u pitanju bili prosti zbirovi energija svih komponenti sistema i ukupnog broja komponenti.

Eksperimentalna je činjenica da toplotni kapacitet C zavisi od inherentnih osobina sistema i od okolnosti pod kojima sistem razmenjuje energiju sa okolinom. Zato se toplotnom kapacitetu obično pripisuju atributi koji ukazuju na veličinu koja je bila konstantna pri odgovarajućoj transformaciji. Tako se govori o toplotnom kapacitetu pri konstantnoj zapremini, ili pri konstantnoj magnetizaciji itd. Toplotni kapacitet izražen po jedinici mase sistema (a često i po čestici sistema) naziva se specifična toplota. S obzirom na primedbe izložene u ovom paragrafu izraz (1.15) ne može biti shvaćen kao običan izvod apsorbirane toplote po temperaturi sistema, jer veličina dQ nije u opštem slučaju totalni diferencijal, a i kad jeste (na primer, u slučaju kada je $dW = 0$) ne mora da znači da je tada T jedina nezavisno promenljiva. Izraz (1.15) treba shvatiti kao odnos dva infinitezimalna priraštaja.

1.5. Prvi zakon termodinamike za termo-mehaničke sisteme

1. Kod opisivanja termodinamičkih stanja i procesa kod termomehaničkih sistema od interesa su samo tri parametra. To su pritisak P , zapremina V i temperatura T . Pošto ova tri parametra, na osnovu nultog zakona termodinamike, moraju biti povezana funkcionalnom zavisnošću koja predstavlja jednačinu stanja, to znači da bilo koji par iz skupa P, V, T možemo smatrati nezavisno promenljivim veličinama koje potpuno određuju stanje sistema. Jasno je da uslovi eksperimenta diktiraju konkretan izbor tih dveju veličina.

Prema relacijama (1.3) i (1.4) prvi zakon termodinamike, u slučaju infinitezimalnih reverzibilnih transformacija stanja termomehaničkog sistema, možemo zapisati u obliku

$$dU = dQ - PdV \quad (1.16)$$

Oдавде možemo naći tri korisna izraza za dQ , polazeći od činjenice da su dU i dV totalni diferencijali i da nezavisno promenljive mogu biti tri različita para veličina. Tako dobijamo:

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V dP + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P + P\right] dV, \quad (1.17)$$

$$dQ = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right] dP, \quad (1.18)$$

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV, \quad (1.19)$$

gde smo kao nezavisno promenljive veličine respektivno posmatrali parove (P,V) , (T,P) i (T,V) , a donjim indeksima kod parcijalnih izvoda na uobičajen način smo označili veličine koje su konstantne pri diferenciranju. Mada su zadnji izrazi neposredne posledice relacije (1.16), njihova česta upotreba opravdaće njihovo eksplisno navodjenje.

2. Kod termomehaničkih sistema mogu se definisati, a i eksperimentalno ispitivati, dva toplotna kapaciteta - toplotni kapacitet pri stalnom pritisku C_P i toplotni kapacitet pri stalnoj zapremini C_V . Na osnovu definicije (1.15) ove dve veličine možemo simbolično da zapišemo u obliku

$$C_P = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P, \quad C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V, \quad (1.20)$$

a na osnovu relacija (1.18) i (1.19) nalazimo nešto eksplicitnije izraze

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (1.21)$$

i

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \quad (1.22)$$

3. Zadatak: Eksperimentalno je utvrđeno da se kod nekih gasova pri slobodnoj ekspanziji iz manjeg u veći sud temperatura ne menja. Takve gasove nazivamo idealni gasovi. Pokazati da je kod idealnih gasova unutrašnja energija funkcija samo jednog parametra.

Rešenje: Pri slobodnoj ekspanziji gas ne vrši rad pa je $dW = 0$. Eksperimentalno je utvrđeno da je $dT = 0$, odakle proizilazi da je i $dQ = 0$. Tada je prema prvom zakonu termodinamike $dU = 0$, a to znači da dva stanja idealnog gasa sa istom temperaturom a različitim zapreminama (pre i posle ekspanzije) imaju istu unutrašnju energiju. Prema tome, unutrašnja energija je funkcija samo temperature.

4. Zadatak. Pronaći vezu izmedju C_P i C_V u slučaju idealnog gasa.

Rešenje: Pošto unutrašnja energija idealnog gasa zavisi

samo od temperature to na osnovu relacija (1.19) i (1.22) možemo pisati

$$dQ = C_V dT + PdV . \quad (1.23)$$

Odavde sledi da je

$$dQ = C_V dT + d(PV) - VdP ,$$

a na osnovu jednačine stanja za n mola idealnog gasa nalazimo

$$dQ = C_V dT + nRdT - VdP .$$

Ako je pritisak konstantan onda je

$$dQ = (C_V + nR) dT$$

pa prema definiciji (1.20) dobijamo

$$C_P = C_V + nR . \quad (1.24)$$

Zapažamo da je toplotni kapacitet pri stalnom pritisku veći od toplotnog kapaciteta pri stalnoj zapremini, pri čemu je njihova razlika, naravno, ekstenzivna veličina.

1.6. Prvi zakon termodinamike za paramagnetne i dielektrične sisteme

1. Konkretniji oblici izraza za prvi zakon termodinamike (1.14), pri infinitezimalnim transformacijama stanja, proističu iz različitih izraza za rad dW , što pak bitno zavisi od vrste termodinamičkog sistema i od termodinamičkih parametara koji se menjaju pri transformaciji. Bez formulacije drugog zakona termodinamike ne može se ništa odredjenije reći o zavisnosti priraštaja dQ od parametara stanja sistema.

2. U slučaju magnetnih sistema (magnetika) od prvostepenog interesa je izraz za rad koji se izvrši pri promeni jačine spoljašnjeg (u odnosu na magnetik) magnetnog polja H za dH . Pošto je stanje magnetika nerazdvojivo povezano sa karakterističama magnetnog polja onda je umesto da se kao termodinamički sistem posmatra celina "polje plus magnetik". Ako pri promeni H za

dH ne dolazi do promene nekih drugih parametara stanja magnetika izuzev magnetizacije \vec{M} (magnetni moment po jedinici zapremine), onda je rad koji izvrše spoljašnji izvori (eksterni u odnosu na termodinamički sistem) jednak

$$dW_e = \int (\mu_0 \vec{H} \cdot d\vec{H}) dV + \int_V (\mu_0 \vec{H} \cdot d\vec{M}) dV, \quad (1.25)$$

gde se prva integracija vrši po čitavom prostoru, dok se druga integracija vrši samo po onom delu prostora u kome se nalazi magnetik, jer je izvan njega $\vec{M} = 0$. Ovde μ_0 označava magnetnu permeabilnost vakuuma. Izvodjenje izraza (1.25) bazira na Maxwellovim jednačinama za materijalne sredine /6,7/ i predstavlja jedan složeniji zadatak iz elektrodinamike, koji se često na jednostavnim primerima proradjuje i u okviru opšteg kursa fizike. Pri rešavanju konkretnih termodinamičkih problema treba poznavati uslove primenljivosti izraza (1.25). Mi ćemo to ovde detaljno prodiskutovati.

Veličine \vec{H} i \vec{M} koje figurišu u izrazu za dW_e mogu biti razmatrane kao funkcije stanja sistema samo u slučaju reverzibilne promene \vec{H} za $d\vec{H}$, odnosno \vec{M} za $d\vec{M}$. Zbog toga se pomenuti izraz ne može dosledno upotrebiti u slučaju feromagnetika, pošto je poznato da su kod feromagnetika procesi promene magnetizacije pod dejstvom magnetnog polja neizbežno ireverzibilne prirode (zbog postojanja višedomenske strukture). U slučaju paramagnetnih sistema ne postoje prepreke u primeni izraza (1.25). Ponekad se isti izraz, ili neki njegov jednostavniji oblik, koristi i pri rešavanju termodinamičkih problema za feromagnetike, ali se tada imaju u vidu idealizirani uzorci koji se sastoje samo od jednog domena.

Imajući u vidu prethodnu napomenu, kao i činjenicu da dW u relaciji (1.14) označava rad termodinamičkog sistema, tako da je $dW_e = -dW$, sada možemo da napišemo eksplicitan oblik prvog zakona za magnetne sisteme

$$dU = dQ + \int (\mu_0 \vec{H} \cdot d\vec{H}) dV + \int_V (\mu_0 \vec{H} \cdot d\vec{M}) dV. \quad (1.26)$$

Obično se drugi član sa desne strane u gornjoj jednačini piše u obliku

$$d\left(\int \frac{\mu_0 H^2}{2} dV\right) \quad (1.27)$$

i prebacuje se na levu stranu jednačine te se razmatra nova veličina:

$$U_a = U - \frac{\int \mu_0 H^2}{2} dV, \quad (1.28)$$

pomoću koje se relacija (1.26) formalno pojednostavljuje

$$dU_a = dQ + \int_V (\mu_0 \vec{H} \cdot d\vec{M}) dV. \quad (1.29)$$

Jasno je da integral u izrazu za U_a predstavlja energiju magnetnog polja u slučaju kada ne bi bio prisutan magnetik. Pošto, s druge strane, veličina U predstavlja unutrašnju energiju termodinamičkog sistema "polje plus magnetik" onda se često U_a interpretira kao unutrašnja energija samog magnetika, a relacija (1.29) se koristi kao izraz prvog zakona termodinamike za magnetik "ekskluzivno". Pri tome se ne sme izgubiti iz vida da \vec{H} u (1.29) ne predstavlja lokalno polje unutar magnetika, već je to jačina magnetnog polja koju bi održavali spoljašnji izvori i u odsustvu magnetika. Drugim rečima, kako se to obično kaže u zadacima iz termodinamike, \vec{H} predstavlja polje u koje se "stavlja" magnetik.

3. Drugi sabirak u relaciji (1.29) može se pojednostaviti u slučaju homogenog magnetnog polja. Tada je

$$\int_V (\mu_0 \vec{H} \cdot d\vec{M}) dV = \mu_0 \vec{H} \cdot \int_V (d\vec{M}) dV = \mu_0 \vec{H} \cdot d\vec{M} \quad (1.30)$$

odakle sledi

$$dU_a = dQ + \mu_0 \vec{H} \cdot d\vec{M}, \quad (1.31)$$

gde je \vec{M} ukupni magnetni moment magnetika.¹ Često se unutrašnjoj energiji U_a dodaje potencijalna energija $-\mu_0 \vec{H} \cdot \vec{M}$ magnetika u polju, čime se uvodi nova veličina:

$$U_b = U_a - \mu_0 \vec{H} \cdot \vec{M} \quad (1.32)$$

¹ Postoje situacije u kojima nije zadovoljena relacija $\int d\vec{M} dV = \vec{M}$, bez obzira što je polje homogeno (takva je situacija u slučaju jonizovane gasne plazme). Mi nećemo dalje razmatrati takve situacije. Pored toga, naglašavamo da ćemo isključivo razmatrati slučajeve homogenog polja, jer kad fizičar ispituje magnetik u laboratoriji onda je skoro uvek polje homogeno u onom delu prostora u kome se magnetik nalazi. Zbog toga ćemo veličinu \vec{M} često nazvati magnetizacija sistema.

a na taj način relacija (1.32) prelazi u

$$dU_b = dQ - \mu_0 \vec{M} \cdot d\vec{H} . \quad (1.33)$$

Veličina U_b nema neki dublji fizički značaj, od veličine U_a , mada se obično ona koristi pri rešavanju termodinamičkih problema. Mi ćemo koristiti oba izraza, (1.31) i (1.33), i to najčešće u Gausovom sistemu jedinica, jer se može pokazati, polazeći od odgovarajućih oblika za Maxwell-ove jednačine, da se u ovom sistemu jedinica dobijaju isti konačni rezultati (1.31) i (1.33) ali bez prisustva μ_0 ($\mu_0 = 1$) i naravno sa veličinama \vec{M} i \vec{H} izraženim u odgovarajućim jedinicama. Takođe ćemo uglavnom pretpostavljati situacije kad je magnetik izotropan, tj. kad se može zanemariti vektorska priroda veličina \vec{M} i \vec{H} , jer je kod izotropnih sistema, magnetni moment orijentisan u pravcu polja.

4. Kod dielektrika, slično magneticima, od prvostepenog interesa je rad koji se izvrši pri promeni jačine elektrostatičkog polja \vec{E} za infinitezimalni priraštaj $d\vec{E}$. Izraz za rad je potpuno analogan izrazu (1.25) u slučaju magnetnih sistema,

$$dW_e = \int (\epsilon_0 \vec{E} \cdot d\vec{E}) dV + \int (\vec{E} \cdot d\vec{\mathcal{P}}) dV , \quad (1.34)$$

gde je ϵ_0 dielektrična permeabilnost vakuuma, a $\vec{\mathcal{P}}$ je polarizacija dielektrika (dipolni moment jedinice zapremine). Potpuno je analogna i diskusija okolnosti pod kojima se izraz (1.34) može upotrebiti pri rešavanju termodinamičkih problema.

5. Na kraju, treba naglasiti da su sve formule u ovom paragrafu korektne samo u slučaju ako se kod magnetika menja isključivo magnetizacija \vec{M} , odnosno ako se kod dielektrika menja polarizacija $\vec{\mathcal{P}}$. Ponekad to nije ispunjeno. Na primer, u slučaju fenomena magnetostrikcije pri promeni jačine magnetnog polja dolazi do primetne promene zapremine magnetika. Tada moramo uzeti u obzir i rad (1.3) koji se izvrši pri promeni zapremine sistema za dV , a za korektno termodinamičko opisivanje fenomena morali bismo da koristimo, na primer, relaciju

$$dU = dQ + \mu_0 \vec{H} \cdot d\vec{M} - PdV \quad (1.35)$$

umesto relacije (1.32). U opštem slučaju moglo bi da se desi da

se pored magnetizacije menjaju dva ili više parametara sistema, pa bismo korektan izraz za prvi zakon termodinamike za magnetne sisteme morali da zapišemo u obliku

$$dU = dQ + \mu_0 \vec{H} \cdot d\vec{M} - \sum_i A_i da_i, \quad (1.36)$$

gde a_1 može biti zapremina, a_2 ukupni dipolni moment sistema $\vec{P} = \int \vec{P} dV$ itd., dok bi A_i bile odgovarajuće generalisane sile. Ipak, u praksi je malo takvih problema čije rešavanje zahteva korišćenje izraza kao što je (1.36).

DRUGI ZAKON TERMODINAMIKE

2.1. Tri formulacije drugog zakona termodinamike

1. Drugi zakon termodinamike u stvari tvrdi da ono što niko do sada nije video da se desilo - ne može ni da se desi. Pri tom se naravno imaju u vidu termodinamičke pojave. Očigledno je da takav zakon pruža široke mogućnosti za misaone spekulacije i kreativno razmišljanje.

Ključevi koji leže na stolu neće se momentalno ohladiti i skočiti iznad stola. Ovo je nemoguće na osnovu iskustva svih generacija posmatrača i istraživača prirodnih pojava, mada nije u suprotnosti sa onim delom iskustva koje je sadržano u prvom zakonu termodinamike. Takve "eksperimentalne" činjenice, o ključevima koji ne mogu sami da skaču mada imaju dovoljno energije, sadržane su u drugom zakonu termodinamike. Da bismo naveli dve klasične formulacije ovog zakona treba prvo da definišemo dva pomoćna pojma, koji zajedno sa prethodno uvedenim pojmovima doprinose potpunosti termodinamičkog modela prirodnih pojava.

Toplotni rezervoar, ili jednostavno rezervoar, je termodinamički sistem sa tako velikim brojem stepeni slobode da ako isti primi od okoline, ili preda okolini, konačne količine toplote njegova temperatura ostaje nepromenjena.

Termodinamička mašina je termodinamički sistem čija se stanja menjaju u skladu sa cikličnim procesom u kome se dešavaju isključivo sledeće stvari: a) sistem apsorbuje količinu toplote

Q_2 od rezervoara temperature T_2 , b) sistem predaje količinu toplote Q_1 rezervoaru temperature T_1 ($T_1 < T_2$) i c) sistem vrši rad W .

2. Kelvin-ova formulacija drugog zakona termodinamike:

Ne postoji termodinamički proces čiji bi se jedini efekt sastojao u izdvajanju izvesne količine toplote iz datog rezervoara i njegovog potpunog pretvaranja u rad.

Clausius-ova formulacija drugog zakona termodinamike:

Ne postoji termodinamički proces koji bi se sastojao jedino u izdvajanju izvesne količine toplote iz hladnijeg rezervoara i predavanju iste količine toplote toplijem rezervoaru.

Ukoliko obe navedene formulacije pretenduju na to da maksimalno odražavaju jedan isti skup eksperimentalnih činjenica, onda one moraju biti ekvivalentne. Pomoćni pojmovi koje smo malo pre naveli pomažu da se demonstrira da ova ekvivalentnost postoji. Treba pokazati da ako Kelvin nije bio u pravu da onda i Clausius nije u pravu, i obratno.

Ako Kelvin nije bio u pravu onda bismo mogli da izdvojimo iz rezervoara temperature T_1 izvesnu količinu toplote i da je pretvorimo u rad. Ovaj rad može biti kompletno utrošen na predavanje ekvivalentne količine toplote rezervoaru temperature T_2 , jer to ne zabranjuje nijedan princip, čak eksperimentalne činjenice potvrđuju da je to moguće (na primer klasičan Joule-ov eksperiment). Ako je $T_2 > T_1$, što takodje nije zabranjeno, onda vidimo da je, konačno, izvesna količina toplote izdvojena iz hladnijeg rezervoara i predana toplijem, što je u suprotnosti sa onim što je tvrdio Clausius.

Pretpostavimo sada da Clausius nije bio u pravu. To bi značilo da možemo da uzmemo količinu toplote Q_2 iz hladnijeg rezervoara temperature T_1 i da je predamo toplijem rezervoaru temperature T_2 . Upotrebimo sada termodinamičku mašinu koja će da napravi jedan ciklus pri čemu će iz toplijeg rezervoara da uzme upravo količinu toplote Q_2 . Vidimo da bi se konačan rezultat svih promena sastojao u tome što bi iz rezervoara temperature T_1 bila izdvojena izvesna količina toplote koja bi kompletno bila pretvorena u rad. Prema tome, ako je Clausius pogrešno formulisao drugi zakon termodinamike onda je to i Kelvin učinio.

3. Jasno je da fizičari u svom istraživanju prirodnih pojava ne nailaze tako često na mašine i slične objekte. Zbog toga je razumljivo dugogodišnje nastojanje fizičara da se osnovni termodinamički zakoni formulišu bez upotrebe termina kao što su rezervoar i mašina, kao i da se celokupnom termodinamičkom modelu prirodnih pojava da što je moguće elegantniji matematički oblik. Po svemu sudeći najviše uspeha u pravcu aksiomatizacije termodinamike postigao je matematičar grčkog porekla C. Carathéodory, koji se ovog posla prihvatio pod uticajem M. Born-a. Dve su žrtve koje obezbeđuju takav uspeh. Prvo, Carathéodory-evi aksiomi nemaju onu intuitivnu prihvatljivost koja karakteriše klasične formulacije termodinamičkih zakona. Drugo, povezanost aksioma obezbeđena je apstraktnim matematičkim aparatom, koji je istovremeno potreban da se pokaže da iz novog sistema aksioma slede iste praktične posledice kao iz klasičnih formulacija. Na ovom mestu mogli bismo da podnesemo prvu žrtvu, ali za drugu nemamo dovoljno prostora, niti je ista neophodna pri prvom upoznavanju odnosa između termodinamike i statističke mehanike. Zato ćemo ovde samo navesti Carathéodory-ovu formulaciju drugog zakona termodinamike i pokazaćemo da ona ne zahteva manje nego što su zahtevale dve klasične formulacije.

Carathéodory-eva formulacija drugog zakona termodinamike:

U blizini svakog termodinamički ravnotežnog stanja postoji takvo stanje koje, ma koliko malo da se razlikuje od posmatranog stanja, ne može biti dostignuto adijabatskim procesom.

Zapažamo da se u navedenoj formulaciji termodinamička stanja razmatraju kao tačke u prostoru termodinamičkih parametara. Pokazaćemo da ako Carathéodory nije bio u pravu da je onda i Kelvin pogrešio u svojoj formulaciji drugog zakona termodinamike. Posmatrajmo u prostoru parametara stanje koje je simbolično označeno slovom A. Pretpostavimo da je sistem iz stanja prešao u proizvoljno stanje B u okviru jednog izotermnog procesa pri čemu je apsorbirana količina toplote ΔQ_{AB} i izvršen rad ΔW_{AB} . Prema prvom zakonu termodinamike (1.13) možemo pisati

$$\Delta U_{AB} = \Delta Q_{AB} - \Delta W_{AB} \quad (2.1)$$

Ako Carathéodory nije u pravu onda sistem može iz stanja B da

se vrati u stanje A u skladu sa jednim adijabatskim procesom ($\Delta Q_{BA} = 0$) pri čemu sistem vrši rad ΔW_{BA} . Tada relacija (1.13) implicira jednakost

$$\Delta U_{BA} = -\Delta W_{BA} . \quad (2.2)$$

Pošto je unutrašnja energija funkcija stanja to je $\Delta U_{AB} = -\Delta U_{BA}$, pa iz zadnjih dveju relacija proističe

$$\Delta = \Delta W_{AB} + \Delta W_{BA} . \quad (2.3)$$

Prema tome, ako se navedena dva procesa, izotermski i adijabatski, posmatraju kao jedan jedinstven termodinamički proces onda se njegov jedini efekt sastoji u apsorbovanju izvesne količine toplote ΔQ_{AB} i njenom potpunom pretvaranju u rad $\Delta W_{AB} + \Delta W_{BA}$, što je potpuno u suprotnosti sa Kelvin-ovom formulacijom drugog zakona termodinamike. Jasno je da pokazivanje obratnog stava, tj. ako je Kelvin pogrešio da je onda i Carathéodory pogrešio, ne dolazi u obzir, jer bi to onda značilo da je Carathéodory-eva formulacija prosta tautologija klasičnih formulacija. Kasnije, kad budemo upoznali osnove posledice klasičnih formulacija drugog zakona termodinamike, prodiskutovaćemo njihov značaj u svetlu Carathéodory-ve formulacije.

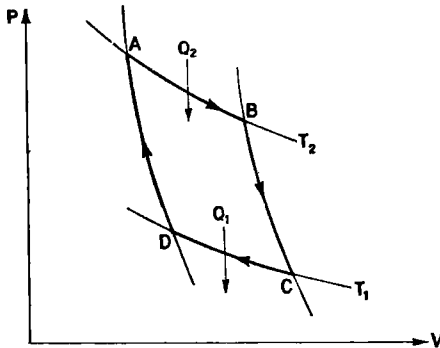
2.2. Carnot-ova teorema

"Da bi se principi proizvodnje kretanja pomoću toplote razmatrali na najopštiji način, razmatranja moraju biti nezavisna od bilo kog mehanizma i od bilo kog posebnog sredstva. Potrebno je da se ustanove principi primenljivi ne samo za parne mašine već za sve toplotne mašine koje se mogu zamisliti, ma kakva bila radna supstanca i ma kakav bio metod pomoću koga ona operiše".

Sadi Carnot (1824)

1. Termodinamičke mašine predstavljaju glavne elemente misaonih eksperimenata pomoću kojih se rešavaju mnogi termodinamički problemi. Za teorijsku analizu drugog zakona termodinamike dovoljno je da se razmotri cikličan proces mašine koju je predložio francuski fizičar Sadi Carnot. Carnot-ova mašina je specifična

po tome što je kod nje, po pretpostavci, cikličan proces reverzibilan. Na osnovu definicija datih u paragrafu 1.1. i u prethodnom paragrafu, to znači da se cikličan proces Carnot-ove mašine, tzv. Carnot-ov ciklus, sastoji iz dva izotermska procesa, na temperaturama T_1 i T_2 , i dva reverzibilna adijabatska procesa. U slučaju termomehaničkog sistema promene parametara stanja u skladu



Sl. 1. Carnot-ov ciklus u slučaju termomehaničkog sistema.

sa Carnot-ovim ciklusom prikazane su na Sl. 1. Stanja A i B povezana su izotermnim procesom na temperaturi T_2 , a stanja C i D izotermnim procesom na temperaturi T_1 . Stanja B i C, kao i stanja D i A, povezana su adijabatskim procesom ekspanzije i kompresije. Pre nego što se upustimo u dalju analizu Carnot-ovog ciklusa uradimo jedan koristan zadatak.

2. Zadatak: Pokazati da je kod proizvoljne termodinamičke mašine $Q_1 > 0$ i $Q_2 > 0$ ako je $W > 0$, a ako je $W < 0$ i $Q_1 < 0$ onda je i $Q_2 < 0$.

Rešenje: Pretpostavimo da je $W > 0$, tj. da mašina vrši rad. Na osnovu Kelvin-ove formulacije drugog zakona sledi da Q_1 mora biti različito od nule. Pretpostavimo da je $Q_1 < 0$. Tada u jednom ciklusu mašina apsorbuje količinu toplote $-Q_1$ od rezervoara temperature T_1 i količinu toplote Q_2 od rezervoara temperature T_2 . Pošto je proces cikličan onda nema promene unutrašnje energije ($U = 0$) pa je, na osnovu prvog zakona termodinamike, izvršen rad jednak $Q_2 - Q_1$. Ovaj rad možemo pretvoriti u toplotu i predati je rezervoaru " T_2 " bez bilo kakvih drugih efekata. Tako bi konačno količina toplote $-Q_1$ bila predata od rezervoara " T_1 " rezervoaru " T_2 ", što je nemoguće ako je Clausius-ova formulacija drugog zakona tačna. Prema tome, Q_1 mora biti pozitivno, a pošto je $W = Q_2 - Q_1$ i W po pretpostavci takodje pozitivno onda mora biti i $Q_2 > 0$.

Na osnovu prvog zakona termodinamike, tj. na osnovu

relacije $W = Q_2 - Q_1$, sledi da ako je $W < 0$ i $Q_1 < 0$ onda Q_2 ne može biti pozitivna veličina. U slučaju kada su sve tri veličine W , Q_1 i Q_2 negativne za mašinu se kaže da radi kao frižider. Primetimo da jedino kod Carnot-ove mašine jednom istom skupu apsolutnih vrednosti $|W|$, $|Q_1|$ i $|Q_2|$ može odgovarati i pozitivan i negativan predznak, jer su svi procesi kod ove mašine reverzibilni.

3. Za kvantitativnu karakteristiku jedne termodinamičke mašine koristi se koeficijent korisnog dejstva η . To je odnos rada koji obavi mašina u jednom ciklusu prema količini toplote koju apsorbuje od toplijeg rezervoara. Na taj način koeficijent korisnog dejstva je određen izrazom

$$\eta = W/Q_2 = 1 - Q_1/Q_2 . \quad (2.4)$$

Zapažamo da mora biti $0 < \eta < 1$, pošto nema smisla govoriti o termodinamičkoj mašini kod koje je izvršen rad jednak nuli ($W=0$), ili koja apsorbuje beskonačno veliku količinu toplote ($Q_2 \rightarrow \infty$), kao što u skladu sa Kelvin-ovom formulacijom drugog zakona nema smisla govoriti o mašini koja bi samo apsorbovala toplotu i vršila rad ($Q_2 \neq 0$, $W \neq 0$, $Q_1 = 0$).

4. Tvrdjenje da ne postoji mašina koja ima veći koeficijent korisnog dejstva od Carnot-ove mašine koja radi koristeći iste rezervoare, nazvano je u istoriji fizike Carnot-ova teorema.

Dokaz Carnot-ove teoreme možemo realizovati na sledeći način. Razmotrimo proizvoljnu mašinu X koja od rezervoara " T_2 " apsorbuje količinu toplote Q_2' , vrši rad W' i predaje količinu toplote Q_1' rezervoaru " T_1 ". Neka, koristeći iste rezervoare, radi Carnot-ova mašina koja apsorbuje od rezervoara " T_2 " količinu toplote Q_2 , vrši rad i predaje količinu toplote Q_1 rezervoaru " T_1 ". Prepostavimo da je odnos Q_2/Q_2' racionalan broj

$$Q_2/Q_2' = N'/N , \quad (2.5)$$

što se može realizovati sa proizvoljnom tačnošću ako se izaberu dovoljno veliki celi brojevi N i N' .

Dopustimo da ove dve mašine rade zajedno, ali da Carnot-ova mašina radi u suprotnom smeru, što je moguće jer su kod nje

svi procesi reverzibilni po definiciji. Pri tome neka Carnot-ova mašina radi N ciklusa, a ona druga mašina neka napravi N' ciklusa. Simbolički je ovaj proces prikazan na Sl. 2. Na kraju procesa ukupan rad koje su izvršile obe mašine jednak je

$$W_u = N'W' - NW \quad (2.6)$$

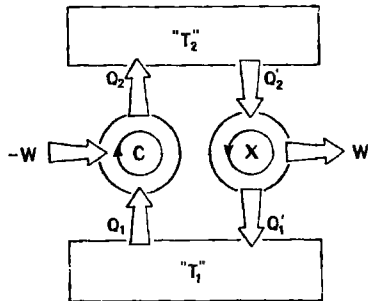
Ukupna količina toplote predata rezervoaru " T_1 " određena je izrazom

$$Q_1^{(u)} = N'Q_1' - NQ_1, \quad (2.7)$$

dok je ukupna količina toplote apsorbirana od rezervoara " T_2 " jednaka nuli,

$$Q_2^{(u)} = N'Q_2' - NQ_2 = 0 \quad (2.8)$$

na osnovu relacije (2.5). Na osnovu drugog zakona termodinamike,



Sl. 2. Simbolički prikaz simultanog rada Carnot-ove mašine C i proizvoljne mašine X.

zadnje tri relacije mogu biti konzistentne jedino ako je $W_u \leq 0$. Pošto su na kraju procesa obe mašine, po pretpostavci, u svojim početnim stanjima, to je ukupan rad jednak razlici ukupne apsorbirane i ukupne predate količine toplote

$$W_u = Q_2^{(u)} - Q_1^{(u)} = -Q_1^{(u)}, \quad (2.9)$$

gde smo odmah iskoristili relaciju (2.8). Iz relacije (2.9) i negativnosti W_u sledi da je $Q_1^{(u)} \geq 0$, odnosno

$$N'Q_1' - NQ_1 \geq 0, \quad ,$$

a ovu nejednakost možemo, na osnovu odnosa (2.5), napisati i u obliku

$$1 - \frac{Q_1}{Q_2} \geq 1 - \frac{Q_1'}{Q_2} \quad (2.10)$$

Zadnja relacija, zajedno sa relacijom (2.4) pokazuje da koeficijent korisnog dejstva Carnot-ove mašine ne može biti manji od koeficijenta korisnog dejstva proizvoljne mašine. Time je Carnot-ova teorema dokazana.

5. Pošto je u prethodnom dokazu mašina koja je konkurisala Carnot-ovoj mašini bila proizvoljna, to znači da ona takodje može biti Carnot-ova mašina. Kao takva ona bi mogla da preuzme mesto prve Carnot-ove mašine, koja bi pak došla na mesto proizvoljne mašine. U tom slučaju prethodni dokaz doveo bi do nejednakosti suprotnog smera od nejednakosti (2.10), što je apsurdno. Prema tome, sve Carnot-ove mašine koje koriste iste rezervoare imaju iste koeficijente korisnog dejstva, bez obzira na prirodu odgovarajućih termodinamičkih sistema čije promene stanja realizuju, u skladu sa Carnot-ovim ciklusom, rad ovih mašina. Ovo je veoma važan fizički zaključak.

2.3. Apsolutna temperatura

"Pokretačka snaga toplote je nezavisna od sredstava upotrebljenih da se ista realizuje; njena vrednost je fiksirana isključivo temperaturom tela između kojih se, konačno, transferuje kalorik".

Sadi Carnot (1824)

1. Nezavisnost koeficijenta korisnog dejstva Carnot-ove mašine od vrste termodinamičkog sistema ukazuje na to da odnos Q_2/Q_1 može da zavisi samo od temperatura odgovarajućih toplotnih rezervoara. Zbog toga se u termodinamici odnos dveju apsolutnih temperatura θ_2 i θ_1 definiše relacijom

$$\frac{\theta_1}{\theta_2} = 1 - \eta \quad (2.11)$$

gde je η koeficijent korisnog dejstva Carnot-ove mašine koja

radi između toplotnih rezervoara temperatura Θ_2 i Θ_1 . Kako η može imati vrednosti samo između 0 i 1 to znači da sve apsolutne temperature moraju da budu istog znaka. Konvencionalno je izabrano da apsolutne temperature budu pozitivne.¹

Lako je pokazati da se može fiksirati ravnomerna skala apsolutnih temperatura. Razmotrimo seriju Carnot-ovih mašina koje sve vrše isti rad W i to tako da količinu toplote koju jedna mašina preda rezervoaru sledeća mašina apsorbuje od istog rezervoara. Zato jednakost odnosa

$$\frac{\Theta_n}{Q_n} = \frac{\Theta_{n+1}}{Q_{n+1}}, \quad (2.12)$$

koja na osnovu definicija (2.4) i (2.11) važi za n -tu mašinu u seriji, važi i za svaku drugu mašinu, tako da možemo pisati

$$\frac{\Theta_n}{Q_n} = \frac{\Theta_{n+k}}{Q_{n+k}}, \quad (2.13)$$

gde je k prirodni broj. Označimo odnose Θ_n/Q_n sa r . Tada se rad koji izvrši proizvoljna mašina u seriji, $W = Q_{n+1} - Q_n$, može izraziti preko razlike apsolutnih temperatura

$$\Theta_{n+1} - \Theta_n = rW. \quad (2.14)$$

Pošto je rad W isti za sve Carnot-ove mašine i pošto r ne zavisi od n , iz zadnje relacije sledi da se može dobiti skala apsolutnih temperatura sa jednakim intervalima. Ako izaberemo takav sistem Carnot-ovih mašina da je $rW = 1K$ onda dobijamo Kelvin-ovu apsolutnu temperatursku skalu. Izbor skale praktično se realizuje fiksiranjem neke određene temperature, jer definicija (2.11) određuje samo odnos temperatura. Tako se Kelvin-ova skala danas

¹Postoji i pojam apsolutne negativne temperature. Međutim, on nema veze sa gore pomenutom konvencijom. Apsolutne negativne temperature opisuju sistem koji nije u termodinamičkoj ravnoteži. Njihov pravi smisao može da se sagleda samo u okvirima statističke mehanike. Uostalom istorija fizike beleži da je prvo formirana termodinamika kao naučna disciplina, zatim je formirana statistička mehanika pa je tek kasnije uveden pojam negativnih temperatura.

fiksira konvencijom da trojna tačka vode, tj. temperatura na kojoj koegzistiraju sva tri agregatna stanja vode, iznosi 273,16 K.

Donja granica apsolutnih temperatura jednaka je nuli i naziva se apsolutna nula. Primetimo, za sada, da ne postoji Carnot-ova mašina čiji bi hladniji rezervoar bio na apsolutnoj nuli. Rad takve mašine predstavljao bi narušavanje drugog zakona termodinamike ($Q_1 = 0$). O tome da li jedan termodinamički sistem može biti doveden u stanje sa temperaturom apsolutne nule nekim drugim termodinamičkim procesom, a ne Carnot-ovim ciklusom, diskutovaćemo kad budemo prorađivali treći zakon termodinamike. U okviru ovog paragrafa umereno je da se uradi sledeći zadatak.

2. Zadatak: Pokazati da je apsolutna temperaturska skala ekvivalentna temperaturskoj skali idealnog gasa.

Rešenje: Zadatak se u stvari svodi na analizu Carnot-ovog ciklusa u slučaju idealnog gasa. Odredićemo koeficijent korisnog dejstva prema definiciji (2.4), gde ćemo Q_1 i Q_2 izračunati u skladu sa jednačinom stanja (1.9). Pretpostavićemo da je u pitanju jedan mol idealnog gasa, pa ćemo umesto proizvoda Nk koristiti univerzalnu gasnu konstantu R .

Carnot-ov ciklus je shematski prikazan na Sl. 1. Pri izotermnoj ekspanziji od stanja A do stanja B apsorbovana količina toplote Q_2 jednaka je izvršenom radu W_{AB} , pošto unutrašnja energija idealnog gasa zavisi samo od temperature, a ona se ne menja. Eksplicitan izraz za W_{AB} nalazimo u skladu sa relacijama (1.3) i (1.9)

$$W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} P dV = RT_2 \int_{V_A}^{V_B} dV/V = RT_2 \ln(V_B/V_A) = Q_2. \quad (2.15)$$

Na sličan način, količina toplote Q_1 koju sistem predaje hladnijem rezervoaru jednaka je negativnoj vrednosti rada pri kompresiji sistema iz stanja C u stanje D

$$Q_1 = - \int_{V_C}^{V_D} P dV = -RT_1 \ln(V_D/V_C) = RT_1 \ln(V_C/V_D)$$

Prema tome, koeficijent korisnog dejstva Carnot-ove mašine sa idealnim gasom dat je izrazom

$$\eta = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \frac{\ln(V_C/V_D)}{\ln(V_B/V_A)} \quad (2.16)$$

Ne treba zaboraviti da u ovoj formuli T_1 i T_2 predstavljaju temperature merene u skladu sa jednačinom (1.9), tj. prema temperaturskoj skali idealnog gasa.

Odnos zapremina koji se pojavljuje u izrazu (2.16) nalazimo razmatranjem adijabatskih procesa BC i DA u slučaju idealnog gasa. Kod adijabatskih procesa je $dQ = 0$ pa možemo da koristimo jednakost (1.23) u obliku

$$C_V dT + (C_P - C_V) T \frac{dV}{V} = 0, \quad (2.17)$$

gde smo upotreбили relacije (1.9) i (1.24). Pošto unutrašnja energija idealnog gasa ne zavisi od zapremine to znači da ni C_V , u skladu sa (1.22), takodje ne zavisi od zapremine. Zbog toga, jednostavna integracija jednačine (2.17) daje sledeći rezultat

$$C_V \ln T + (C_P - C_V) \ln V = \text{const},$$

odnosno

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}, \quad (2.18)$$

gde smo sa γ označili odnos C_P/C_V . Jednačina (2.18) poznata je kao jednačina adijabate idealnog gasa. Iz ove jednačine slede jednakosti

$$T_2 V_B^{\gamma-1} = T_1 V_C^{\gamma-1} \quad \text{i} \quad T_1 V_D^{\gamma-1} = T_2 V_A^{\gamma-1},$$

koje daju sledeći odnos

$$V_B/V_A = V_D/V_C. \quad (2.19)$$

Koristeći ovaj rezultat u izrazu (2.16) konačno nalazimo

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}, \quad (2.20)$$

odakle vidimo da je koeficijent korisnog dejstva Carnot-ove mašine sa idealnim gasom izražen na isti način kao i pomoću relacije (2.11) koja definiše apsolutne temperature Θ_1 i Θ_2 .

2.4. Clausius-ova teorema

"Ali rad kao što je Clausius-ov ne meri se prebrojavanjem naslova ili stranica. Njegov istinski monument ne leži na bibliotečkim policama, već u mislima ljudi i u istoriji više od jedne nauke".

W. Gibbs (1889)

Carnot-ova teorema predstavlja prvi korak ka uspostavljanju praktičnih posledica drugog zakona termodinamike, odnosno korak ka uspostavljanju matematičke formulacije istog zakona.

Clausius-ova teorema je sledeći korak. Ona tvrdi da ako termodinamički sistem učestvuje u cikličnom termodinamičkom procesu \emptyset , u toku koga sistem apsorbuje količine toplote Q_i ($i = 1, 2, \dots, n$) od toplotnih rezervoara temperatura T_i respektivno, tada je zadovoljena sledeća nejednakost

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0. \quad (2.21)$$

U slučaju kontinuirane promene stanja sistema, kad sistem dolazi u kontakt sa velikim brojem rezervoara čije se temperature infinitezimalno malo razlikuju, nejednakost (2.21) možemo pisati u obliku

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (2.22)$$

gde krug na integralu ukazuje na cikličnost procesa, a u svim konkretnim slučajevima integracija se vrši u odgovarajućim prostorima termodinamičkih parametara.

Za dokaz Clausius-ove teoreme "upotrebićemo" n Carnot-ovih mašina, takvih da i -ta mašina apsorbuje količinu toplote Q_i^c od rezervoara temperature T_0 , predaje količinu toplote Q_i rezervoaru temperature T_i ($T_0 \geq T_i$, za svako $k = 1, 2, \dots, n$) i vrši rad. Pretpostavimo da se može realizovati termodinamički proces koji bi se sastojao iz procesa \emptyset , koji se pominje u formulaciji Clausius-ove teoreme, i od po jednog ciklusa svake od n Carnot-ovih mašina. Pošto Carnot-ove mašine vraćaju rezervoarima " T_i " iste količine toplote koje su bile apsorbovane pri procesu \emptyset onda bi se konačan rezultat kombinovanog procesa sastojao u apsorbovanju iz rezervoara " T_0 " količine toplote $\sum_i Q_i^c \equiv Q_0$, koju na

osnovu prethodnog paragrafa možemo da napišemo u obliku

$$Q_0 = \sum_i T_0 \frac{Q_i}{T_i} , \quad (2.23)$$

i u pretvaranju odgovarajuće energije u koristan rad. Međutim, to je nemoguće prema Kelvin-ovoj formulaciji drugog zakona termodinamike. To znači da Q_0 ne može biti pozitivna veličina, već mora biti $Q_0 \leq 0$. U tom slučaju eksplicitan izraz (2.23) za Q_0 kompletira dokaz Clausius-ove teoreme.

Ako je \mathcal{O} reverzibilan proces onda Clausius-ova nejednakost (2.22) prelazi u jednakost. Stvarno, reverzibilnost procesa \mathcal{O} povlači za sobom postojanje procesa $\bar{\mathcal{O}}$ pri kome termodinamički sistem prodje kroz sva stanja kao pri procesu \mathcal{O} samo u obrnutom redu. Ako ponovimo rasudjivanje koje je potvrdilo Clausius-ovu teoremu, s tim što ćemo sada morati da naglasimo da sistem pri procesu $\bar{\mathcal{O}}$ apsorbuje količine toplote $-Q_i$, došli bismo do zaključka da je

$$\sum_i \left(-\frac{Q_i}{T_i} \right) \leq 0 ,$$

odnosno

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \geq 0 . \quad (2.24)$$

Poredjenjem relacija (2.21) i (2.24) uvidjamo da u slučaju reverzibilnog procesa mora biti

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad (2.25)$$

Važno je napomenuti da u izrazima (2.21), (2.22) i (2.25) T_i , odnosno T , označava temperaturu rezervoara iz koga sistem apsorbuje količinu toplote Q_i , odnosno dQ . Ako je proces \mathcal{O} reverzibilan onda rezervoar i sistem moraju imati istu temperaturu, jer u suprotnom ne bismo mogli da govorimo o ravnotežnim stanjima kroz koja sistem prolazi. Zato u slučaju reverzibilnog procesa veličinu T_i , odnosno T , možemo da interpretiramo i kao temperaturu sistema.

2.5. Entropija

"Tako ja predlažem da S nazovemo entropija tela, prema grčkoj reči η $\tau\rho\omicron\pi\zeta$ sa značenjem "promena". Ja sam namerno konstruisao reč entropija da bude što je moguće sličnija reči energija, pošto su ove dve veličine, koje su tako nazvane, toliko blisko povezane po svom fizičkom značaju da je izvesna sličnost u njihovim imenima bila poželjna".

R.Clausius (1865)

1. Na osnovu Clausius-ove teoreme sledi da u slučaju nekog reverzibilnog procesa r vrednost integrala

$$\int_r \frac{dQ}{T} \quad (2.26)$$

ne zavisi od puta integracije, već je određena samo početnim i krajnjim stanjem sistema. Važno je naglasiti da se ovde podrazumeva da se integracija realizuje u prostoru termodinamičkih parametara u kome su početno i krajnje stanje sistema, pri procesu r , predstavljeni tačkama A i B, respektivno. Da vrednost integrala (2.26) ne zavisi od puta integracije pokazujemo na sledeći način. Zamislimo proizvoljan reverzibilan proces p koji prevodi sistem iz stanja B u stanje A. Proces r i p zajedno predstavljaju jedan cikličan proces za koji, prema Clausius-ovoj teoremi (2.22), važi jednakost

$$\int_r \frac{dQ}{T} + \int_p \frac{dQ}{T} = 0 ,$$

odnosno

$$\int_r \frac{dQ}{T} = - \int_p \frac{dQ}{T} . \quad (2.27)$$

Označimo sa \bar{p} proces pri kome sistem prolazi kroz sva stanja kao pri procesu p , samo u suprotnom smeru. Takav proces postoji, pošto je p po pretpostavci reverzibilan proces. Tada je

$$\int_r \frac{dQ}{T} = \int_{\bar{p}} \frac{dQ}{T} . \quad (2.28)$$

Ako je proces p prevodio sistem iz stanja B u stanje A, proces \bar{p} prevodi sistem iz A u B. Pošto je proces p proizvoljan reverzibilan proces takav je i proces \bar{p} , pa je time

tvrdjenje navedeno na početku ovog odeljka dokazano.

2. Dokazana osobina reverzibilnih procesa omogućava da se definiše najvažnija termodinamička veličina. Ako izaberemo neko stanje sistema R kao referentno stanje, onda je u bilo kom drugom stanju A relacijom

$$S(A) = \int_R^A \frac{dQ}{T} \quad (2.29)$$

određena veličina $S(A)$ koja je funkcija stanja, pod pretpostavkom da integracija (2.29) odgovara proizvoljnom reverzibilnom prelazu iz stanja R u stanje A. Drugim rečima, veličina $S(A)$ ne zavisi od medjustanja kroz koja sistem prodje pre nego što predje u stanje A. Veličina $S(A)$ naziva se entropija sistema u stanju A.

Primećujemo da entropija $S(A)$ zavisi od izbora referentnog stanja R. Drugim rečima, entropija je određena do na aditivnu konstantu. (Ova neodređenost je privremena, jer treći zakon termodinamike obezbeđuje jedinstven predlog za referentno stanje). Razlika entropija u stanju B i stanju A potpuno je određena definicijom (2.29):

$$S(B) - S(A) = \int_R^B \frac{dQ}{T} - \int_R^A \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ}{T}, \quad (2.30)$$

pri čemu zadnji integral predstavlja integraciju duž putanje, u prostoru termodinamičkih parametara, koja odgovara proizvoljnom reverzibilnom procesu koji prevodi sistem iz stanja A u stanje B. U specijalnom slučaju, kad se svi parametri stanja A i B infinitezimalno malo razlikuju onda je pri reverzibilnoj transformaciji sistema iz stanja A u stanje B promena entropije određena izrazom

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (2.31)$$

Pre nego što se upustimo u dalju analizu ovog izraza upoznaćemo još dve osobine veličine S.

3. Zadatak: Dokazati da je u slučaju proizvoljnog procesa koji prevodi sistem iz stanja A u stanje B tačna sledeća nejednakost

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A) \quad (2.32)$$

Rešenje: Ako je u pitanju reverzibilan proces r onda je, na osnovu relacije (2.30), gornje tvrdjenje tačno. Ako je pak u pitanju ireverzibilan proces i , onda možemo ostvariti cikličan proces dodavanjem proizvoljnog reverzibilnog procesa \bar{r} koji vraća sistem iz stanja B u stanje A. Na Sl. 3. proces i je shematski predstavljen u prostoru parametara a_1, a_2, a_3 pomoću niza crtica. Pošto je proces $i+r$ cikličan onda važi Clausius-ova nejednakost (2.22)

$$\int_i \frac{dQ}{T} + \int_{\bar{r}} \frac{dQ}{T} \leq 0,$$

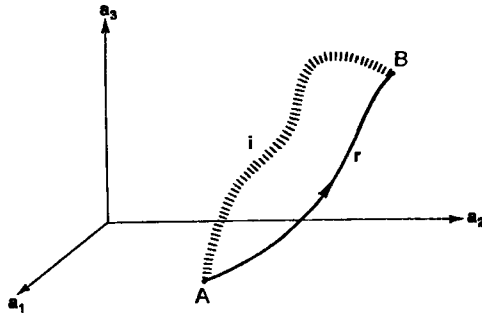
što možemo zapisati i na sledeći način

$$\int_i \frac{dQ}{T} - \int_r \frac{dQ}{T} \leq 0, \quad (2.33)$$

gde je r proces suprotnog smera od procesa \bar{r} . A kako je i proces r reverzibilan to je tačna relacija (2.30), pa zadnju nejednakost možemo prepisati u obliku

$$\int_i \frac{dQ}{T} \leq \int_r \frac{dQ}{T} = S(B) - S(A),$$

čime je nejednakost (2.32) dokazana.



Sl. 3. Geometrijski prikaz jednog reverzibilnog procesa r i shematski prikaz jednog ireverzibilnog procesa i u prostoru termodinamičkih parametara a_1, a_2, a_3 .

4. Na osnovu prethodnog zadatka sledi da entropija toplotno izolovanog sistema ne opada. Zaista, izolovan sistem ne razmenjuje sa okolinom energiju u vidu toplote pa je u tom slučaju

$dQ = 0$ za sve promene stanja sistema, a tada iz relacije (2.32) sledi

$$S(B) - S(A) \geq 0. \quad (2.34)$$

Ako su u pitanju dva stanja sistema A i B čiji se svi parametri infinitezimalno malo razlikuju onda prethodnu nejednakost možemo pisati i u obliku:

$$dS \geq 0, \quad (2.35)$$

Prema tome, možemo tvrditi da u stanju ravnoteže entropija toplotno izolovanog sistema ima maksimalnu vrednost. To sledi iz poznate iskustvene činjenice (Cf. paragraf 1.1) da ako sistem nije u stanju ravnoteže, a nalazi se pod fiksiranim spoljašnjim uslovima koji ne dozvoljavaju razmenu toplote sa okolinom, onda će on posle izvesnog vremena preći u ravnotežno stanje koje odgovara datim uslovima. Pri tome se menjaju ^{sve} funkcije stanja sistema, pa tako i entropija. Pošto je priraštaj entropije uvek nenegativan, u skladu sa relacijom (2.35), to znači da u konačnom - ravnotežnom stanju entropija ima maksimalnu vrednost.

5. Iz činjenice da vrednost integrala (2.26) ne zavisi od puta integracije sledi da je dQ/T totalni diferencijal, odnosno da je entropija S funkcija stanja. Na osnovu prvog zakona termodinamike (1.14) i opšteg izraza za rad (1.2), relaciju (2.31) možemo da prepíšemo u obliku

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n A_i da_i. \quad (2.36)$$

Prema tome, ako je dS totalni diferencijal onda desna strana gornje jednakosti predstavlja njegov eksplicitan izraz. Zapažamo da se temperatura pojavljuje kao tzv. integrirajući delitelj. Takođe treba primetiti da relacija (2.36) na izvestan način izražava i prvi i drugi zakon termodinamike, kao i to da smo upravo analizom klasičnih formulacija drugog zakona došli do zaključka da je dS totalni diferencijal,

U opštem slučaju izraz kao što je

$$dw = X(x,y,z)dx + Y(x,y,z)dy + Z(x,y,z)dz, \quad (2.37)$$

ne mora da bude totalni diferencijal. Izrazi takvog oblika u matematici se nazivaju Plaff-ove diferencijalne forme. Ako se izraz (2.37) sastoji od svega dva člana oblika

$$dw = dU + Xdx, \quad (2.38)$$

onda jedna teorema u matematici tvrdi da postoji integrirajući delitelj $v(x,y)$ takav da je izraz dw/v totalni diferencijal. To znači da u slučaju termomehaničkog sistema, ili u slučaju magnetika čije promene zapremine možemo da zanemarimo, odnosno u opštem slučaju kad je rad sistema izražen samo pomoću promene jednog parametra (tzv. monovarijantni sistemi), tj. kad važi relacija

$$dQ = dU + AdA, \quad (2.39)$$

onda termodinamičko tvrdjenje da je dQ/T totalni diferencijal nije postulat u pravom smislu te reči. Kao postulat može jedino da se prihvati to da je integrirajući delitelj upravo temperatura.

Medjutim, u slučaju tzv. polivarijantnih sistema, kad je rad sistema određen promenom nekoliko parametara a_i ($i = 1, 2, \dots, k$), tvrdjenje da izraz $dU + \sum_{i=1}^n A_i da_i$ ima integrirajući množitelj i da je to temperatura, predstavlja u celini jedan postulat. Mi nis - mo uzeli ovaj postulat za osnovu naših termodinamičkih razmatranja. Umesto toga prihvatili smo klasične formulacije drugog zakona termodinamike, pa se sadržaj postulata pojavio kao posledica prihvaćenog. Carathéodory-eva formulacija drugog zakona termodinamike je u stvari, ekvivalentna ovom postulatu. To proizilazi iz matematičke teoreme koja tvrdi da Plaff-ova diferencijalna forma (2.37), ili forma složenijeg oblika, ima integrirajući delitelj tada i samo tada ako u okolini bilo koje tačke P , u prostoru x, y, z ili u složenijem prostoru, postoji makar jedna tačka P' kojoj se ne može prići duž bilo koje krive koja leži na površini koja je određena uslovom $dw = 0$. Prema tome, forma $dQ = dU + \sum_{i=1}^n A_i da_i$ ima integrirajući delitelj tada i samo tada ako u blizini svakog termodinamički ravnotežnog stanja A (to je tačka u prostoru termodinamičkih parametara) postoji neko drugo stanje B u koje sistem ne može preći iz stanja A bilo kojim procesom koji je određen uslovom $dQ = 0$. Pošto zadnji uslov upravo definiše adijabatske procese onda prethodna rečenica predstavlja Carathéodory-ovu formulaciju drugog zakona termodinamike u obliku u kome smo

istu citirali u paragrafu 2.1.

Mi se nećemo upuštati u dalju analizu Carathéodory-ove formulacije termodinamičkih zakona. Zainteresovanom čitaocu preporučujemo čuveni Born-ovom rad /8/ i drugu literaturu /9/. U okviru ovog paragrafa navešćemo još dve jednostavne posledice činjenice da je izraz (2.36) totalni diferencijal. No, prvo ćemo istaći jednu važnu osobinu entropije.

6. Entropija je ektenzivna termodinamička veličina. To znači da je entropija proporcionalna količini supstance od koje je sistem izgradjen, odnosno da je entropija sistema jednaka zbiru entropija podsystema koji se nalaze u medjusobnoj ravnoteži. Ova osobina entropije je prihvatljiva na osnovu definicije (2.29). Pošto je apsorbovana količina toplote dQ jednaka proizvodu pri-raštaja temperature dT i toplotnog kapaciteta C , sa atributom vezanim za karakteristike procesa koji prevodi sistem iz stanja R i u stanje A (vidi definiciju (1.15)), i pošto je eksperimentalna činjenica da su toplotni kapaciteti ekstenzivne veličine to je i entropija takva jedna veličina. Neki autori ektenzivnost entropije ubrajaju u osnovni sistem termodinamičkih postulata /10/.

7. Zadatak: Odrediti uslove ravnoteže dva termomehanička sistema.

Rešenje: Na osnovu nultog zakona termodinamike sistemi moraju da imaju jednake temperature $T_1 = T_2$. Zatim, dva termomehanička sistema u ravnoteži možemo da razmatramo u celini kao izolovan sistem u ravnoteži. Jedan od potrebnih uslova ravnoteže čitavog sistema jeste maksimalnost njegove entropije u odnosu na varijacije zapremina V_1 i V_2 , pri ostalim nepromenjenim uslovima. To znači da se pored ostalog pretpostavlja da je ukupna zapremina sistema $V_1 + V_2$ konstantna. Prema tome, možemo da zahtevamo da je izvod ukupne entropije $S = S_1 + S_2$ po zapremini V_1 , ili V_2 , jednak nuli

$$\frac{\partial S}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} + \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \frac{\partial V_2}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} = 0,$$

odakle sledi

$$\frac{\partial S_1}{\partial V_1} = \frac{\partial S_2}{\partial V_2}. \quad (2.40)$$

Opšti izraz (2.36) možemo u slučaju termomehaničkog sistema da napišemo u obliku

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV, \quad (2.41)$$

odakle zapažamo sledeću vezu

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T}, \quad (2.42)$$

koja, naravno, važi i u opštem slučaju (2.36) ukoliko je bar jedan od sabiraka u zbiru $\sum_i A_i da_i$ jednak PdV. Poredjenjem relacija (2.40) i (2.42) nalazimo da mora biti $P_1/T_1 = P_2/T_2$. Pošto je $T_1 = T_2$ zaključujemo, u skladu sa intuitivnim predstavama, da termomehanički sistemi u ravnoteži imaju i jednake pritiske¹ $P_1 = P_2$.

8. Koristeći relaciju (2.31) možemo da odredimo jednu korisnu vezu između unutrašnje energije termomehaničkog sistema i ostalih parametara stanja sistema. Napišimo relaciju (2.31) u obliku

$$TdS = dQ \quad (2.43)$$

i zamenimo dQ izrazom (1.19). Tako dobijamo

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV. \quad (2.44)$$

Pošto je dS totalni diferencijal onda mora biti

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right] \right\}_T = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{P}{T} \right] \right\}_V,$$

odakle sledi

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P. \quad (2.45)$$

Ova relacija povezuje tzv. kaloričku jednačinu stanja

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

¹Svaki termodinamički sistem sastoji se, ili možemo da zamislimo da se sastoji, iz nekoliko podsistema. Na osnovu dokazanog sledi da ako je sistem u stanju ravnoteže da su onda pritisci i temperature podsistema iste. Prema tome, pritisak i temperatura su intenzivne veličine.

sa tzv. termičkom jednačinom stanja

$$P = P(V, T) .$$

Relacije (2.44), (2.45) i (1.22) zajedno daju sledeću diferencijalnu formu

$$TdS = C_V dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV . \quad (2.46)$$

Čitaocu prepuštamo za vežbu da samostalno proveri da se korišćenjem izraza (1.18) u relaciji (2.43) može dobiti analogna forma

$$TdS = C_P dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP . \quad (2.47)$$

Ove diferencijalne forme upotrebićemo u sledećem paragrafu.

2.6. Funkcije odziva termodinamičkih sistema

1. Toplotni kapacitet termodinamičkog sistema, odnosno specifična toplota, ako je u pitanju jedinica mase date supstance, definisana je relacijom (1.15). Očigledno je da veličina C na neki način meri odziv (responzum) sistema kad isti od okoline primi, ili okolini preda, količinu toplote dQ . Tada eksperimentalno konstatujemo da se temperatura sistema promeni za dT . Pri tome primećujemo da veličina C , odnosno dT , zavisi od uslova pod kojima je sistem razmenjivao energiju sa okolinom. Zbog toga se, kao što smo već naveli u odeljku 1.4.5, za toplotni kapacitet vezuju atributi koji karakterišu okolnosti pod kojima je sistem primio, ili predao, količinu toplote dQ . Slično se postupa i sa ostalim veličinama koje mere odziv sistem prilikom promene pojedinih parametara stanja. Sve takve veličine zvaćemo funkcije odziva sistema. One zavise od parametara stanja sistema. Na primer, toplotni kapacitet, u opštem slučaju, zavisi od temperature sistema. Drugim rečima, pored toga što nije svejedno koji je parametar sistema fiksiran prilikom razmene količine toplote dQ , odnos dQ i promene temperature sistema dT bitno zavisi od temperature sistema pre razmene.

2. Za termomehanički sistem pored toplotnih kapaciteta C_P i C_V definisaćemo još nekoliko funkcija odziva. Pre svega to je

izotermska kompresibilnost

$$K_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T . \quad (2.48)$$

Ova veličina karakteriše odziv sistema na promenu pritiska, pri fiksiranoj temperaturi. Slično adijabatska kompresibilnost

$$K_S = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \quad (2.49)$$

meri odziv sistema, tj. relativnu promenu zapremine sistema, kad se pritisak menja a sistem je toplotno izolovan (iz relacije (2.31) sledi da je $S = \text{const.}$ kad je $dQ = 0$). U daljem izlaganju koristićemo samo još jednu funkciju odziva. To je koeficijent toplotnog širenja

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.50)$$

Ova veličina meri relativnu promenu zapremine sistema kad se temperatura menja a pritisak je fiksiran.

3. U slučaju magnetnih sistema definišemo funkcije odziva koje su analogne toplotnim kapacitetima (1.21) i (1.22) kao i veličinama K_T , K_S i α_P . Tako uvodimo toplotni kapacitet pri konstantnoj jačini magnetnog polja

$$C_H = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H , \quad (2.51)$$

toplotni kapacitet pri konstantnoj magnetizaciji

$$C_M = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_M = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_M , \quad (2.52)$$

izotermsku susceptibilnost

$$\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T , \quad (2.53)$$

adijabatsku susceptibilnost

$$\chi_S = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_S , \quad (2.54)$$

kao i veličinu čija je definicija analogna relaciji (2.49)

$$\alpha_H = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H , \quad (2.55)$$

ali koja nema neki ustaljen naziv.

Magnetne susceptibilnosti u opštem slučaju zavise od pravca polja. U najopštijem slučaju mogli bismo da govorimo o promeni magnetizacije sistema u pravcu x pri promeni y - komponente polja, a pri fiksiranoj temperaturi na primer. Tada bi odziv sistem okarakterisali sledećom veličinom

$$\chi_{T}^{xy} = \left(\frac{\partial M_x}{\partial H_y} \right)_S .$$

Očigledno je magnetna susceptibilnost u takvim slučajevima tenzorska veličina. Medjutim, u okviru ovog udžbenika razmatraćemo isključivo izotropne magnetike tako da će za opisivanje odziva sistema pri promeni jačine polja biti dovoljne dve veličine definisane relacijama (2.53) i (2.54). Ove dve veličine mogu da se koriste i u opštijem slučaju ukoliko se pretpostavi da su M i H projekcije vektora \vec{M} i \vec{H} na jednu istu osu.

4. Pri ispitivanju dielektričnih sistema mogu se definisati funkcije odziva koje su analogne veličinama (2.51) - (2.55). U tom slučaju umesto veličina H i M koristimo veličine E i \mathcal{P} , respektivno. Ovde smo sa E označili jačinu električnog polja, kao u odeljku 1.6.4; sa \mathcal{P} smo označili intenzitet polarizacije, odnosno intenzitet ukupnog dipolnog momenta, pošto ove dve veličine možemo alternativno da upotrebljavamo, jer su u homogenom električnom polju respektivni izrazi za rad dW medjusobno proporcionalni (cf. diskusiju kod relacija (1.30) i (1.31)).

5. U najelementarnija zapažanja spada činjenica da tela ne postaju hladnija "kad se greju" i, obratno, tela ne postaju toplija "kad se hlade". Drugim rečima, elementarno je iskustvo da $dQ > 0$ implicira $dT > 0$ i obratno. To znači da su toplotni kapaciteti nenegativne veličine.

Slično prethodnom, poznato nam je da kad neko telo pritis-kamo njegova zapremina se ne smanjuje, tj. iz svakodnevnog iskustva znamo da ako je $dP > 0$ da ne može biti $dV > 0$. Prema tome, kompresibilnost, definisana relacijom (2.48) ili relacijom (2.49), takodje je nenegativna veličina.

Medjutim, ako su termodinamički zakoni maksimalne generalizacije naših neposrednih zapažanja onda pozitivnost toplotnih kapaciteta i kompresibilnosti mora da se pojavi kao posledica ovih

zakona i mi ne moramo ponovo da se pozivamo na iskustvo. U to ćemo se uveriti u sledećem poglavlju. Za sada primetimo da u slučaju magnetnih sistema susceptibilnost (2.53), ili (2.54), ne mora biti pozitivna, mada je analogna kompresibilnosti (2.48), odnosno kompresibilnosti (2.49). Poznato je, na primer, da magnetizacija dijamagnetika opada kad jačina polja raste, a takvi materijali nisu retki (skoro svi organski molekuli su dijamagnetni). S druge strane, susceptibilnosti paramagnetika su pozitivne veličine. Prema tome, magnetne funkcije odziva nisu u svemu analogne termomehaničkim.

Prirodno je pretpostaviti da su funkcije odziva jednog istog termodinamičkog sistema medjusobno povezane veličine, jer znamo da odziv sistema na promenu jednog parametra ne može biti apsolutno nezavisan od odziva istog sistema na promenu nekog drugog parametra. Stvarno, funkcije odziva su povezane sasvim odredjenim relacijama. Za dokazivanje tih relacija potrebne su nam neke elementarne činjenice iz analize realnih funkcija više promenljivih.

6. Neka su tri promenljive veličine x, y i z povezane relacijom

$$f(x, y, z) = 0 \quad , \quad (2.56)$$

gde je f neka regularna funkcija. Tada su parcijalni izvodi povezani sledećim relacijama

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left\{ \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \right\}^{-1} \quad (2.57)$$

i

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad , \quad (2.58)$$

pri čemu su izostavljene još dve relacije koje se formalno dobijaju iz (2.57) cikličnom zamenom promenljivih ($x \rightarrow y, y \rightarrow z, z \rightarrow x$). Ako je pored toga neki par promenljivih, na primer y i z , povezan još jednom funkcionalnom zavisnošću $u = u(x, z)$ onda važi i relacija

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_u = \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_u \quad . \quad (2.59)$$

Sve ove relacije (2.57-9) slede iz osnovne veze (2.56). Na primer, ako diferenciramo levu i desnu stranu jednakosti (2.56)

po x , pretpostavljajući da je z fiksirano i posmatrajući tada y kao funkciju od x , dobićemo

$$\frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial y} \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 0. \quad (2.60)$$

Diferenciranjem (2.56) po y , uzimajući da je x funkcija od y , nalazimo

$$\frac{\partial f}{\partial y} + \frac{\partial f}{\partial x} \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = 0. \quad (2.61)$$

Iz zadnjih dveju relacija sledi relacija (2.57) (pod pretpostavkom da su parcijalni izvodi $\frac{\partial f}{\partial x}$ i $\frac{\partial f}{\partial y}$ različiti od nule. Na sličan način, relacija (2.58) sledi iz relacije (2.61) i još dveju sličnih relacija koje se iz nje dobijaju cikličnom zamenom promenljivih. A relacija (2.59) predstavlja, u suštini, izvod složene funkcije dveju promenljivih - x je funkcija od y i z , zbog veze (2.56), dok je y funkcija od z zbog zahteva $u(y,z)=const.$

7. U ovom odeljku izvešćemo relacije koje povezuju funkcije odziva termomehaničkog sistema. Da bismo to postigli izjednačimo desne strane jednakosti (2.46) i (2.47)

$$C_V dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV = C_P dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP. \quad (2.62)$$

Ako za nezavisno promenljive izaberemo P i V onda dT možemo da pišemo u obliku

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP,$$

pa umesto jednakosti (2.62) dobijamo sledeću jednakost

$$\left[(C_P - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right] dV + \left[(C_P - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dP = 0 \quad (2.63)$$

Pošto su P i V nezavisno promenljive veličine onda zadnja diferencijalna forma ima smisla jedino ako su odgovarajući koeficijenti uz dV i dP jednaki nuli. Tako nalazimo

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \cdot V \alpha_P, \quad (2.64)$$

gde smo iskoristili relaciju (2.57) i definiciju (2.50). Ako pored toga iskoristimo tzv. lančanu relaciju (2.58) za promenljive $\{P, V, T\}$ dobićemo

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = - \left\{ \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \right\}^{-1} = \left\{ -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \right\}^{-1} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{\alpha_P}{K_T} \quad (2.65)$$

Kombinujući relacije (2.64) i (2.65) konačno nalazimo

$$K_T(C_P - C_V) = TV\alpha_P^2 \quad (2.66)$$

Na sličan način možemo izraziti toplotni kapacitet C_P preko K_T , K_S i α_P . Pretpostavljajući da entropija zavisi od P i T , i koristeći činjenicu da su P , T i V povezani jednačinom stanja $f(P, V, T) = 0$, na osnovu opšte relacije (2.59) možemo pisati

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \quad (2.67)$$

odnosno

$$K_T - K_S = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \alpha_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \quad (2.68)$$

Iz jednakosti (2.47), u slučaju adijabatskih promena $S = \text{const.}$, nalazimo

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{TV}{C_P} \alpha_P \quad (2.69)$$

tako da za prethodnu relaciju (2.68) dobijamo konačan oblik

$$C_P(K_T - K_S) = TV\alpha_P^2 \quad (2.70)$$

Pored toga, izjednačavanjem levih strana relacija (2.66) i (2.70) nalazimo još jednu korisnu relaciju

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{K_T}{K_S} \quad (2.71)$$

8. Relacije (2.66), (2.70) i (2.71) demonstriraju povezanost termodinamičkih funkcija odziva. One se koriste pri rešavanju termodinamičkih problema i pri analizi eksperimentalnih podataka. Zapažamo da su sve tri relacije dobijene iz prvog i drugog zakona termodinamike izraženih u obliku

$$dU = TdS - Xdx \quad , \quad (2.72)$$

i činjenice da postoji jednačina stanja $f(X,x,T) = 0$, gde X i x zamenjuju P i V . Prema tome, jasno je da se sasvim slične relacije mogu dobiti u svim slučajevima kad se osnovni zakoni termodinamike mogu predstaviti u obliku (2.72), na primer u slučaju monovarijantnih sistema (Cf. odeljak 2.5.5), i kad su definisane funkcije odziva koje su analogne veličinama C_P , C_V , K_T , K_S i α_P .

U slučaju magnetnih sistema na osnovu relacija (1.31), (1.33) i (2.31) nalazimo dve relacije koje su sasvim slične relaciji (2.72)

$$dU_a = TdS + HdM \quad (2.73)$$

i

$$dU_b = TdS - MdH \quad . \quad (2.74)$$

Ovde smo pretpostavili da je u pitanju izotropan sistem, tako da su vektori \vec{H} i \vec{M} kolinearni. Medjutim, iste relacije mogu se koristiti i u slučaju anizotropnih sistema - tada M interpretiramo kao projekciju vektora \vec{M} na pravac vektora \vec{H} . Pored toga, radi jednostavnosti, koristimo CGS sistem jedinica ($\mu_0 = 1$).

Poredjenjem relacija (2.73) i (2.74) sa relacijom (2.72), odnosno sa relacijom (2.41), zaključujemo da sve izraze koje smo dobili u slučaju termomehantičkog sistema možemo generalisati na slučaj magnetnog sistema jednostavnom zamenom $P \rightarrow H$ i $V \rightarrow -M$, ili pak zamenom $P \rightarrow M$ i $V \rightarrow H$. Pri tome, prva zamena je intuitivno prihvatljivija u slučaju paramagnetika (a to su magnetni sistemi koje najčešće razmatramo), jer ukupni magnetni moment sistema M raste, odnosno $-M$ opada, kad jačina magnetnog polja H raste, slično tome kao što zapremina V opada kad pritisak raste. Ipak, ako se imaju u vidu definicije veličina C_P , C_V , K_T , K_S i α_P i njihovih analogona C_H , C_M , K_T , K_S i α_H (odnosno C_M , C_H , K_T , K_S i α_M) ove gore pomenute zamene u relacijama (2.66), (2.70) i (2.71) daju iste rezultate:

$$\chi_T(C_H - C_M) = T \alpha_H^2 \quad , \quad (2.75)$$

$$C_H(\chi_T - \chi_S) = T \alpha_H^2 \quad , \quad (2.76)$$

$$\frac{C_H}{C_M} = \frac{\chi_T}{\chi_S} \quad . \quad (2.77)$$

Čitaocu prepuštamo da samostalno proveri ovo formalno zamenjivanje promenljivih veličina, a onome ko prvi put upoznaje prethodne relacije preporučujemo da ih izvede polazeći od relacije (2.73), ili (2.74), sledeći postupak koji nas je doveo do relacija (2.66), (2.70) i (2.71). Naravno, sasvim slične relacije mogu se dobiti i u slučaju dielektrika kod kojih se osnovni zakoni termodinamike mogu prikazati u obliku

$$dU = TdS + Ed\mathcal{P} , \quad (2.78)$$

gde je E jačina električnog polja a \mathcal{P} je projekcija ukupnog dipolnog momenta \mathcal{P} na pravac polja (u slučaju izotropnog sistema E i \mathcal{P} su intenziteti odgovarajućih vektora).

9. Zadatak: Izotermska susceptibilnost paramagnetika ponaša se po Curie-ovom zakonu

$$\chi_T = \frac{C}{T} , \quad (2.79)$$

gde je C pozitivna konstanta. I unutrašnja energija paramagnetika zavisi samo od temperature

$$U_a = \beta T^4 , \quad (2.80)$$

gde je β takodje pozitivna konstanta.

Pokazati da temperatura paramagnetika opada pri adijabatskom razmagnetisavanju, tj. pri procesu pri kome se jačina polja smanji od konačne vrednosti H na nultu vrednost, dok je sistem adijabatski izolovan. Odrediti promenu temperature.

Rešenje: Na osnovu prethodnog odeljka možemo zamenom $P \rightarrow H$ i $V \rightarrow -M$ u relaciji (2.47) da dobijemo odgovarajuću relaciju za magnetne sisteme

$$TdS = C_H dT + T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.81)$$

Prema tome, u slučaju reverzibilnih adijabatskih promena ($dS = 0$) nalazimo sledeći izraz za promenu temperature

$$dT = - \frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH . \quad (2.82)$$

Poznato je da magnetizacija magnetika opada kada temperatura raste a polje se ne menja, što znači da je $\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H < 0$. Pored

toga, toplotni kapaciteti su pozitivne veličine (Cf. sledeće poglavlje). Na osnovu ovih dveju činjenica i relacije (2.82) neposredno sledi da ako je $dH < 0$ onda temperatura opada i obratno. To je tzv. magnetokalorički efekt. U slučaju koji se navodi u zadatku pokazaćemo da je promena temperature sasvim određena relacijama (2.79) i (2.80).

Iz relacija (2.73), (2.79) i (2.80) nalazimo

$$dS = \frac{1}{T} (dU_a - HdM) = 4\beta T^2 dT - C \frac{H}{T} d\left(\frac{H}{T}\right),$$

a odatle sledi

$$S = \frac{4}{3} \beta T^3 - \frac{1}{2} C \left(\frac{H}{T}\right)^2 + \text{const.} \quad (2.83)$$

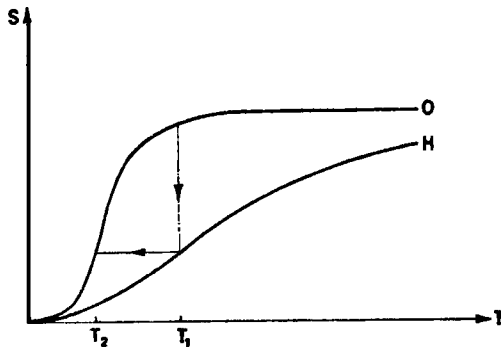
Dakle, u slučaju adijabatske promene magnetnog polja (Cf. Sl. 4.) dobijamo sledeću vezu izmedju početne T_1 i krajnje temperature T_2

$$\frac{4}{3} \beta T_2^3 = \frac{4}{3} \beta T_1^3 - \frac{1}{2} C \left(\frac{H}{T_1}\right)^2,$$

odnosno

$$T_2^3 = T_1^3 - \frac{3C}{8\beta} \left(\frac{H}{T_1}\right)^2. \quad (2.84)$$

Pošto su C i β pozitivne konstante zaključujemo da je $T_2 < T_1$.



Sl. 4. Shematski prikaz procesa adijabatskog razmagnetisavanja paramagnetnih soli.

Proces adijabatskog razmagnetisavanja koristi se za

postizanje veoma niskih temperatura. Za to su najpogodnije tzv. paramagnetne soli (na primer $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), pomoću kojih se postižu temperature reda 10^{-3}K /11/. Prema relaciji (2.84) moglo bi se zaključiti da bi se pri pogodno izabranoj vrednosti H moglo postići $T_2 = 0$, pa čak $T_2 < 0$. Medjutim, to bi bio veoma pogrešan zaključak, mada formalno ispravan. Stvar je u tome što pri jako niskim temperaturama relacija (2.84) nije korektna, jer se paramagnetici ponašaju po zakonotistima (2.79) i (2.80) samo do određenih temperatura ispod kojih i χ_T i U_g su funkcije još i jačine magnetnog polja i to takve da se adijabatskim razmagnetisavanjem ne može postići temperatura apsolutne nule $T_2 = 0$, a videćemo (Cf. poglavlje o trećem zakonu termodinamike) da se to ne može postići bilo kojim drugim procesom.

TERMODINAMIČKI POTENCIJALI

3.1. Legendre-ove transformacije

1. Pomoću Legendre-ovih transformacija rešava se problem promene uloga nezavisno promenljivih veličina i odgovarajućih izvoda. Neka je y funkcija nekoliko nezavisno promenljivih veličina

$$y = y(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n) , \quad (3.1)$$

čiji totalni diferencijal možemo pisati u obliku

$$dy = X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \dots + X_i dx_i + \dots + X_n dx_n, \quad (3.2)$$

gde je X_i parcijalni izvod po odgovarajućoj nezavisno promenljivoj veličini x_i

$$X_i \equiv \frac{\partial y}{\partial x_i} . \quad (3.3)$$

Ako želimo da izvod X_i , na primer, razmatramo kao nezavisno promenljivu, bez žrtvovanja informacije o funkcionalnoj zavisnosti (3.1), onda uvodimo novu zavisnu veličinu v pomoću relacije

$$v = y - X_i x_i . \quad (3.4)$$

Veličina v predstavlja Legendre-ovu transformaciju veličine y .
Totalni diferencijal veličine v određen je relacijama (3.2) i (3.4)

$$dv = X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \dots - x_i dx_i + \dots + X_n dx_n . \quad (3.5)$$

Na potpuno sličan način postupamo u slučaju kad želimo da uvedemo dva ili više izvoda funkcije y kao nezavisno promenljive. Tako, na primer, veličina

$$w = y - X_1 x_1 - X_3 x_3 \quad (3.6)$$

predstavlja Legendre-ovu transformaciju veličine y , pri čemu se w pojavljuje kao funkcija novog skupa nezavisno promenljivih veličina $X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, \dots, X_i, \dots, X_n$. Njen totalni diferencijal ima sledeći oblik

$$dw = -x_1 dX_1 + X_2 dx_2 - x_3 dX_3 + \dots + X_i dx_i + \dots + X_n dx_n . \quad (3.7)$$

Primitimo, na kraju, da se relacije (3.4) i (3.5) ponekad tumače tako da se kaže da je y Legendre-ova transformacija veličine v , odnosno tako da se kaže da je y Legendre-ova transformacija veličine w .

2. Legendre-ove transformacije pripadaju širokoj klasi tzv. kontaktnih (tangencijalnih) transformacija /5,10,12/. Ovde nećemo navoditi neku detaljniju analizu takvih transformacija. Napomenućemo samo da se Legendre-ove transformacije česte koriste u fizici. Na primer, u klasičnoj mehanici prelaz sa Lagrange-ovog na Hamilton-ov formalizam opisivanja sistema realizuje se pomoću odgovarajuće Legendre-ove transformacije.

Ako je $L(q_1, q_2, \dots, q_n; \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_n, t)$ Lagrange-ova funkcija sistema koji ima n generalisanih koordinata q_i i n odgovarajućih generalisanih brzina \dot{q}_i onda se Hamilton-ova funkcija definiše relacijom

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^n p_i \dot{q}_i - L , \quad (3.8)$$

gde su p_i ($i = 1, 2, \dots, n$) tzv. generalisani impulsi koji su definisani relacijama

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (3.9)$$

Poredjenjem relacije (3.8) sa primerima (3.4) i (3.6) zapažamo da je Hamilton-ova funkcija \mathcal{H} u suštini Legendre-ova transformacija Lagrange-ove funkcije L (pedantnije je reći da je $-\mathcal{H}$ Legendre-ova transformacija funkcije L , ali razlika u znaku ne menja smisao transformacije).

3. Pitanje: Poznata je funkcionalna zavisnost

$$y = f(x) \quad (3.10)$$

gde je x nezavisno promenljiva veličina. Pretpostavite da je iz izvesnih razloga pogodnije da se kao nezavisno promenljiva posmatra veličina X ,

$$X = \frac{dy}{dx}. \quad (3.11)$$

Ako se x eliminiše¹ iz jednačina (3.10) i (3.11) dobiće se veza

$$y = Y(X). \quad (3.12)$$

Zbog čega je ova veza, odnosno ovakav način uvođenja nove promenljive X , lošiji od odgovarajuće Legendre-ove transformacije

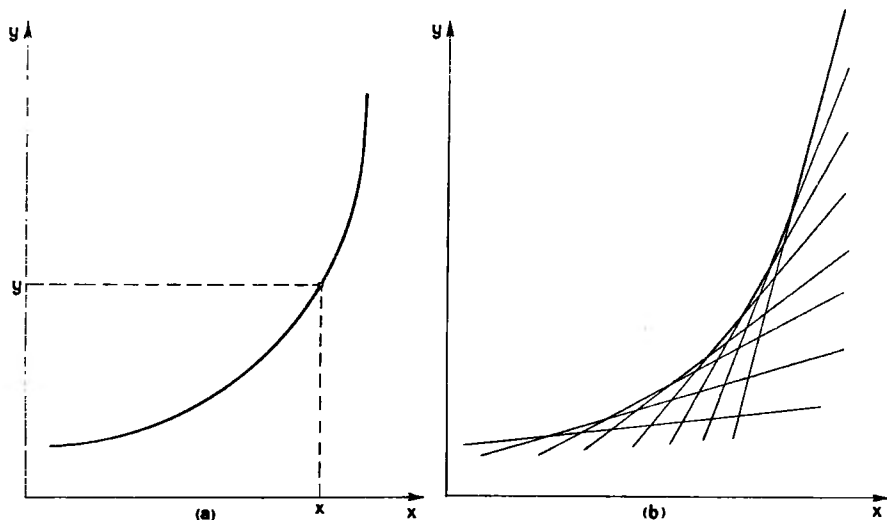
$$v = y - Xx \quad ? \quad (3.13)$$

Odgovor: U ravni sa koordinatnim osama x i y relacija (3.10) određuje krivu čija tangenta u tački (x, y) ima nagib X . Ovu krivu ne bismo mogli da rekonstruišemo ukoliko bismo poznavali samo vezu (3.12), jer ona određuje čitav skup krivih u istoj ravni. Relacija (3.12) u stvari predstavlja diferencijalnu jednačinu prvog reda, čija se rešenja medjusobno razlikuju do na integracionu konstantu, a u ravni (x, y) predstavljena su pomenutim skupom krivih. U okviru istog skupa sve su krive ravnopravne ukoliko je sve što o njima znamo dato relacijom (3.12).

S druge strane, krivu koja je u ravni (x, y) određena relacijom (3.10) možemo rekonstruisati ako nam je poznata veza (3.13).

¹Ova eliminacija je moguća ako je $d^2y/dx^2 \neq 0$. U termodinamičkim problemima ovo je uvek ispunjeno izuzev u kritičnim tačkama, koje ćemo posebno razmatrati.

Ova veza definiše skup pravih u ravni (x,y) tako da onaj član tog skupa koji na y -osi ima odsečak v u ravni ima nagib X . Jasno je da je taj skup pravih identičan sa skupom tangenti na krivu koja je određena relacijom (3.10). A ako je poznat skup tangenta neke krive onda je poznata i sama kriva (ona predstavlja obvojniciu datog skupa pravih, Cf. Sl. 5.). Ovo tvrdjenje je veoma prihvatljivo. Zanimljivo je da ono u matematici predstavlja deo opštijih stavova koji tvrde da osnovni elementi u geometriji ne moraju biti



Sl. 5. Jedna ista kriva može biti predstavljena: (a) skupom tačaka (x,y) koje zadovoljavaju relaciju $y=f(x)$, ili (b) skupom pravih koje imaju nagibe $X = df/dx$ a y -osu seku u tačkama $(0, f(x) - Xx)$.

tačke, već to mogu biti prave odnosno ravni. Takve stavove uveo je u analitičku geometriju nemački matematičar i fizičar - eksperimentator J. Plücker. Za nas je ovde važno da znamo da se prema Legendre-ovoj transformaciji (3.13) može u potpunosti rekonstruisati kriva $y = f(x)$, dok relacija (3.12) tako nešto ne omogućava.

3.2. Definicije i osobine termodinamičkih potencijala

"Ovo je, po opštem uverenju, pogodnost bez koje bi termodinamika bila praktično neupotrebljiva, ali u principu to je ipak luksuz pre nego logička neophodnost".

H.Callen (1960)

1. Razmotrićemo prvo termomehantičke sisteme, a zatim ćemo dobijene rezultate potvrditi i u slučaju magnetnih sistema. Prvi i drugi zakon termodinamike zajedno daju sledeći izraz za diferencijal unutrašnje energije termomehantičkog sistema

$$dU = TdS - PdV . \quad (3.14)$$

Prema ovom izrazu bilo bi sasvim prirodno ako bismo unutrašnju energiju posmatrali kao funkciju entropije S i zapremine V . I ne samo unutrašnju energiju! Pošto su u izrazu (3.14) sadržana dva osnovna zakona termodinamike može izgledati neizbežno da se S i V prihvate kao nezavisno promenljive za sve ostale termodinamičke veličine. Drugim rečima, pošto je unutrašnja energija funkcija stanja sistema to bi značilo da je prirodno da je stanje termomehan. sist. određeno pomoću S i V . Međutim, entropija nije veličina koja se direktno meri - ne postoji uređaj koji meri entropiju! Stanje termomehantičkog sistema u laboratorijskim uslovima obično se određuje merenjem pritiska P i temperature T , ili merenjem zapremine V i temperature T . Zbog toga se postavlja zahtev da se nadju takve funkcije stanja koje zavise od P i T , odnosno od V i T , i čiji totalni diferencijali sadrže istu količinu informacija o sistemu kao i relacija (3.12).

Postavljeni zadatak rešen je uvođenjem Legendre-ovih transformacija unutrašnje energije $U(S,V)$. Tako, Gibbs-ov termodinamički potencijal

$$G(P,T) = U - TS + PV \quad (3.15)$$

predstavlja takvu Legendre-ovu transformaciju unutrašnje energije kojom se kao nezavisno promenljive uvode pritisak i temperatura. Na sličan način Helmholtz-ov termodinamički potencijal, ili

jednostavno slobodna energija

$$F(V,T) = U - ST \quad (3.16)$$

predstavlja funkciju stanja koja zavisi od zapremine i temperature. Pored G i F definiše se još jedna Legendre-ova transformacija unutrašnje energije, kojom se umesto V kao nezavisno promenljiva uvodi P . To je tzv. entalpija

$$E(S,P) = U + PV \quad (3.17)$$

Ova funkcija se koristi pri rešavanju izvesnih termodinamičkih problema, ali se u statističkoj mehanici skoro i ne pominje. Tri funkcije $G(P,T)$, $F(V,T)$ i $E(S,P)$ pripadaju grupi veličina koje nazivaju termodinamički potencijali.¹

Termodinamički potencijali ne predstavljaju samo nove matematičke objekte sa pogodno izabranim nezavisno promenljivim veličinama, već na najpogodniji način odražavaju fizički različite situacije u kojima sistem može da se nadje. To najbolje izražavaju sledeće dve teoreme:

Teorema 1: Ako sistem ne vrši rad² i nalazi se na konstantnoj temperaturi onda stanje termodinamičke ravnoteže sistema odgovara minimumu slobodne energije.

Teorema 2: Ako se sistem nalazi na konstantnoj temperaturi i pod stalnim pritiskom onda stanje ravnoteže sistema odgovara minimumu Gibbs-ovog termodinamičkog potencijala.

Dokaz: Pre svega, treba primetiti da se i u prvom i u drugom iskazu podrazumeva da se sistem nalazi u kontaktu sa toplotnim rezervoarom konstantne temperature. Prema tome, ako za proizvoljna

¹Ponekad se u termodinamičke potencijale uključuje i unutrašnja energija $U(S,V)$ /5,13/.

²Pošto je u ovom odeljku reč o termomehaničkim sistemima mogli bismo da kažemo da sistem ima konstantnu zapreminu umesto što smo rekli da sistem ne vrši rad. Ali ako imamo u vidu da se navedene teoreme mogu generalisati i na druge sisteme onda je navedena formulacija pogodnija.

dva stanja A i B u kojima sistem može da se nađe pod navedenim uslovima primenimo nejednakost (2.32), temperaturu T možemo kao konstantu da izvučemo ispred integrala pa dobijamo

$$\Delta Q \leq T \Delta S \quad (3.18)$$

gde je ΔQ količina toplote apsorbovana pri prelazu iz stanja A u stanje B, a ΔS je odgovarajuća razlika entropija. Zadnju nejednakost možemo na osnovu prvog zakona termodinamike (1.13) da pišemo u obliku

$$\Delta W + \Delta(U - TS) \leq 0,$$

odnosno u obliku

$$\Delta W + \Delta F \leq 0, \quad (3.19)$$

gde smo iskoristili definiciju slobodne energije (3.16).

Ako sistem ne vrši rad onda je $\Delta W = 0$ pa na osnovu nejednakosti (3.19) dobijamo da je za proizvoljna dva stanja kad sistem ne vrši rad i nalazi se na konstantnoj temperaturi $\Delta F \leq 0$. To znači da slobodna energija tada ne može da raste. Drugim rečima, u stanju termodinamičke ravnoteže slobodna energija ima minimalnu vrednost. Tako je dokazana prva navedena teorema.

Ako sistem vrši rad pri konstantnom pritisku onda na levoj strani nejednakosti (3.19) možemo pisati $\Delta W = P \Delta V$, što daje

$$P \Delta V + \Delta F \leq 0,$$

odnosno

$$\Delta(PV + F) \leq 0,$$

a ova nejednakost, zajedno sa definicijama (3.15) i (3.16), implicira da je $\Delta G \leq 0$. To znači da Gibbs-ov termodinamički potencijal pod navedenim uslovima ne može da raste, te stanju termodinamičke ravnoteže odgovara minimum Gibbs-ovog termodinamičkog potencijala. Time je i druga navedena teorema dokazana. Na potpuno sličan način može se pokazati da pri konstantnoj entropiji i pri konstantnom pritisku ravnotežnom stanju sistema odgovara minimum entalpije $E(S, P)$, a da pri konstantnoj entropiji i pri fiksiranoj zapremini ($V = \text{const.}$) ravnotežnom stanju sistema odgovara minimum unutrašnje energije $U(S, V)$.

2. Relacija (3.14) zajedno sa definicijama termodinamičkih potencijala (3.15-17) daje sledeće izraze za totalne diferencijale termomehaničkih sistema:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV, \\ dG &= -SdT + VdP, \\ dF &= -SdT - PdV, \\ dE &= TdS + VdP. \end{aligned} \tag{3.20}$$

Oдавде nalazimo veze između prvih izvoda termodinamičkih potencijala i standardnih termodinamičkih veličina

$$\begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, & P &= -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S, \\ S &= -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P, & V &= \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T, \\ S &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, & P &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \\ T &= \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_P, & V &= \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_S, \end{aligned} \tag{3.21}$$

a pošto su izrazi (3.20) totalni diferencijali onda su tačne i sledeće veze

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, \\ -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \\ \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P. \end{aligned} \tag{3.22}$$

Relacije (3.22) poznate su pod nazivom Maxwell-ove relacije, ali pošto su one suštinski povezane sa prethodnom grupom relacija mi ćemo često i relacije (3.21) nazivati Maxwell-ove relacije. Obe grupe relacija se veoma često koriste pri rešavanju konkretnih termodinamičkih problema.

Iz relacija (3.21) i definicija termodinamičkih potencijala slede tzv. Gibbs-Helmholtz-ove jednačine:

$$\begin{aligned}
 U &= F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = E - P\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_S, \\
 F &= U - S\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = G - P\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T, \\
 E &= U - V\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P, \\
 G &= F - V\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = E - S\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_P.
 \end{aligned}
 \tag{3.23}$$

Ove jednačine pokazuju da ako poznajemo jedan od termodinamičkih potencijala, uključujući i unutrašnju energiju, kao funkciju svojih "prirodnih" i promenljivih da onda možemo da odredimo sve ostale termodinamičke potencijale. Pored toga, ove jednačine su veoma korisne pri izvodjenju niza termodinamičkih relacija. Na primer, diferenciranjem prve jednačine (3.23) po V , pri konstantnoj temperaturi,

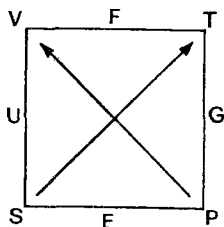
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T - T \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T - T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)$$

i korišćenjem šeste Maxwell-ove relacije (3.21) direktno dobijamo relaciju

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V,$$

koju smo izvodili u odeljku 2.5.8.

3. Bez obzira što se Maxwell-ove relacije (3.21) i (3.22) često koriste, očigledno nije jednostavno da se sve te relacije, zajedno sa jednačinama (3.23), zapamte i u svakom momentu reprodukuju. Tako je nastao niz mnemotehničkih pravila koja pomažu da se mnogobrojne termodinamičke relacije zapamte i izvedu. Po svemu sudeći najkorisnije mnemotehničko pravilo je tzv. Born-ov četvoro-ugao. To je jedna jednostavna shema (Cf. Sl. 6) koja se sastoji od kvadrata čije dijagonale imaju fiksirane smerove, a temena i stranice fiksirane oznake. Ovu shemu Max Born je prvi put upotrebio 1929. godine u toku jednog predavanja. Ona omogućava da se u svakom momentu lako reprodukuju osnovne diferencijalne forme (3.20), iz kojih Maxwell-ove relacije neposredno slede. Naravno, kad se znaju Maxwell-ove relacije i definicije termodinamičkih potencijala, nema potrebe da se pamte Gibbs-Helmholtz-ove jednačine.



Sl. 6. Born-ov termodinamički četvorougao.

Pre svega, treba primetiti da su kod sredina stranica Born-ovog četvorougla zabeleženi termodinamički potencijali, a da su na susednim temenima zabeležene njihove "prirodne" promenljive. Ovaj raspored treba zapamtiti. Totalni diferencijal nekog potencijala dobijamo na taj način što diferencijalne priraštaje prirodnih promenljivih množimo sa veličinama koje su zapisane kod dijagonalno suprotnih temena četvorougla i takvim proizvodima pridružujemo negativan ili pozitivan predznak u zavisnosti od toga da li par dijagonalno suprotna veličina - prirodna promenljiva obrazuje "vektor" sa naznačenim ili sa suprotnim smerom. Čitaocu prepuštamo za samostalnu vežbu da proveri da se ovako mogu izvesti sve četiri relacije (3.20), odakle neposredno slede relacije (3.21) i (3.22) i jednačine (3.23).

Pored navedenog mnemotehničkog pravila, koje dopunjuje elementarni metod manipulacije sa izvodima termodinamičkih veličina koji je izložen u odeljku 2.6.6., često se koristi alternativni metod Jacobian-a /5,14/. Ovaj drugi metod je nešto opštiji i po svojoj efikasnosti podseća na mnemotehnička pravila rada sa Hamilton-ovim ∇ -operatorom u vektorskoj analizi. Medjutim, za sva izlaganja u ovom udžbeniku biće dovoljno poznavanje elementarnih pravila (2.57-59) i Born-ovog mnemotehničkog pravila, te metod Jacobian-a nećemo izlagati, po čemu ovaj udžbenik sigurno neće biti izuzetak /3/.

4. Sve što je rečeno u prva tri odeljka ovog paragrafa odnosi se na termomehničke sisteme i predstavlja neposrednu posledicu relacije (3.14). Slične relacije važe za niz monovarijantnih sistema (Cf. odeljak 2.6.8). Jasno je da za sve takve sisteme možemo uvesti termodinamičke potencijale koji su analogni veličinama (3.15), (3.16) i (3.17) i iz čijih diferencijalnih formi slede odgovarajuće Maxwell-ove relacije i Gibbs-Helmholtz-ove jednačine.

Tako za magnetne sisteme definišemo termodinamičke potencijale

$$E_a = U_a - HM \quad , \quad (3.24)$$

$$G_a = U_a - HM - TS \quad , \quad (3.25)$$

$$F_a = U_a - TS \quad , \quad (3.26)$$

u slučaju kad je totalni diferencijal unutrašnje energije određen relacijom (2.73), odnosno

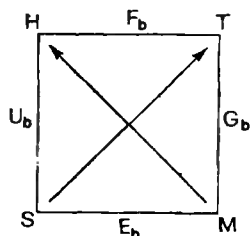
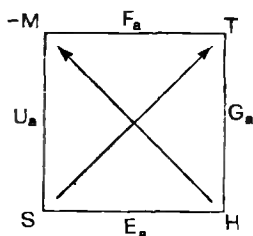
$$E_b = U_b + HM \quad , \quad (3.27)$$

$$G_b = U_b + HM - TS \quad , \quad (3.28)$$

$$F_b = U_b - TS \quad , \quad (3.29)$$

u slučaju kad je diferencijal unutrašnje energije sistema određen relacijom (2.74).

Poredeći gore navedene definicije sa relacijom (1.32), koja u slučaju izotropnog magnetika i u CGS sistemu ima jednostavan oblik $U_b = U_a - HM$, zaključujemo da U_b možemo da posmatramo kao Legendre-ovu transformaciju veličine U_a , tj. kao entalpiju E_a . To ne znači da se zato veličine E_b , G_b i F_b ne koriste. Naprotiv, oba skupa veličina, i U_a, E_a, G_a, F_a i U_b, E_b, G_b, F_b , u literaturi se koriste gotovo podjednako često. A kad se ima u vidu da svakom skupu posebno odgovara osam Maxwell-ovih relacija, uočava se problem neposrednog reprodukovanja potrebne relacije pri rešavanju konkretnih termodinamičkih problema. Rešenje problema nameće se samo ukoliko je usvojen mnemotehnički sistem zasnovan na Born-ovom četvorouglu. U odeljku 2.6.8. primećeno je da sve relacije za magnetni sistem sa energijom U_a slede iz odgovarajućih relacija za termomehanički sistem kao rezultat jednostavne zamene $P \rightarrow H$ i $V \rightarrow -M$, ili zamenom $P \rightarrow M$ i $V \rightarrow H$ ako je od U_a oduzeta potencijalna energija sistema u polju, odnosno ako se termodinamika sistema opisuje pomoću veličine U_b . Prema tome, sve termodinamičke relacije za magnetne sisteme "sadržane su" u Born-ovim četvorouglovima koji su prikazani na Sl. 7, a koji slede iz analognog četvorougla sa Sl. 6. ako se primeni gore pomenuta zamena veličina. Ovi četvorouglovi koriste se na isti način kao u slučaju termomehaničkog sistema.



31. 7. Born-ov termodinamički četvorougao za magnetni sistem kod koga su termodinamički zakoni izraženi: (a) relacijom (2.73) i (b) relacijom (2.74).

5. Fitanje: Jedan složeni termodinamički sistem, koji se sastoji od nekoliko podsistema, ne nalazi se u stanju termodinamičke ravnoteže. Sistem je toplotno izolovan i u odnosu na okolinu ima konstantnu zapreminu. Pod kakvim će uslovima sistem pri prelasku u stanje termodinamičke ravnoteže izvršiti maksimalan rad nad nekim spoljašnjim objektom?

Odgovor: Jasno je da će pod različitim uslovima sistem preći u različita stanja. Svakom stanju odgovara i određena vrednost entropije S . Neka je U_0 početna energija sistema. Označimo sa $U(S)$ unutrašnju energiju sistema u konačnom ravnotežnom stanju sa entropijom S . Tada je prema prvom zakonu termodinamike (1.13) rad koji izvrši sistem određen relacijom

$$\Delta W = U_0 - U(S) \quad (3.30)$$

Ako ovu relaciju diferenciramo po S dobićemo

$$\frac{\partial(\Delta W)}{\partial S} = -\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = -T \quad , \quad (3.31)$$

gde smo iskoristili prvu Maxwell-ovu relaciju (3.21). Ovde T označava temperaturu konačnog stanja sistema. Pošto je temperatura nenegativna veličina zapažamo, prema izrazu (3.31), da rad koji sistem može da izvrši opada sa porastom entropije. A kako entropija toplotno izolovanog sistema ne može ni pod kakvim uslovima da opada (Cf. odeljak 2.5.4) zaključujemo da će rad ΔW biti maksimalan ako se entropija S sistema u toku procesa ne menja, odnosno ako sistem predje u konačno ravnotežno stanje u okviru jednog reverzibilnog procesa.

Primetimo da pretpostavka da je zapremina sistema u toku procesa konstantna nije neophodna. Pošto relacija (3.31) u suštini predstavlja izvod relacije (3.30) po entropiji konačnog stanja a pri zadatoj zapremini sistema u tom stanju, dovoljno je pretpostaviti da su zapremine početnog i konačnog stanja medjusobno jednake i dopustiti mogućnost da se zapremina u toku procesa menja. Odgovor na postavljeno pitanje je i u tom slučaju isti - sistem će izvršiti maksimalan rad ako je proces reverzibilan.

3.3. Osnovne termodinamičke nejednakosti

1. U prethodnom paragrafu utvrdili smo da pri konstantnoj temperaturi i pri konstantnom pritisku - stanju termodinamičke ravnoteže sistema odgovara minimum Gibbs-ovog termodinamičkog potencijala. To znači da ako se sistem pod takvim uslovima nalazi u stanju termodinamičke ravnoteže i ako se dopuste virtuelne promene entropije i zapremine, δS i δV , da onda odgovarajuća promena δG Gibbs-ovog termodinamičkog potencijala mora biti pozitivna. Iz ovog zahteva sledi niz interesantnih činjenica o kojima smo u odeljku 2.6.5. govorili kao o elementima svakodnevnog iskustva.

Promenu Gibbs-ovog termodinamičkog potencijala δG , pod uslovima $T = \text{const.}$ i $P = \text{const.}$, možemo na osnovu definicije (3.15) da izrazimo na sledeći način

$$\begin{aligned} \delta G &= \delta U + P \delta V - T \delta S \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \delta S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \delta V + \\ &+ \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V (\delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S (\delta V)^2 \right\} \\ &+ P \delta V - T \delta S, \end{aligned} \quad (3.32)$$

gde smo umesto δU napisali nekoliko prvih članova razvoja u red funkcije $U(S,V)$ u okolini tačke (S,V) , koja zajedno sa vrednostima (P,T) definiše ravnotežno stanje sistema. Naravno, ovde pretpostavljamo da su δS i δV dovoljno male promene tako da ne moramo uzimati u obzir članove višeg reda u razvoju.

Ako iskoristimo prve dve Maxwell-ove relacije (3.21) za-
pažamo da se prva dva sabirka i zadnja dva sabirka u izrazu (3.32)

medjusobno potiru. Prema tome, zahtev o pozitivnosti δG možemo sada pisati u obliku

$$\delta G = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V (\delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S (\delta V)^2 > 0. \quad (3.33)$$

Fri proizvoljnim promenama δS i δV ovaj izraz će biti veći od nule ako je

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V > 0, \quad (3.34)$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S > 0 \quad \text{i} \quad (3.35)$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 > 0. \quad (3.36)$$

Ako bi, na primer, $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V$ bilo negativno onda bi, prema (3.33), δG takodje bilo negativno za $\delta V = 0$ i pri proizvoljnom δS . I obratno, ako je $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S < 0$ onda je $\delta G < 0$ pri $\delta S = 0$ i pri proizvoljnom δV . Ukoliko bi treći uslov (3.36) bio narušen onda bi za proizvoljno δS (odnosno δV) mogao da se nadje interval vrednosti δV (odnosno δS) za koje je $\delta G < 0$.

Iz uslova (3.34) proizilazi da je specifična toplota C_V pozitivna veličina. Stvarno, ako iskoristimo prvu Maxwell-ovu relaciju (3.21), formulu (2.57), definiciju (1.20) i relaciju (2.31) dobićemo

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right]^{-1} = \frac{T}{C_V}. \quad (3.37)$$

Pošto je apsolutna temperatura T po definiciji pozitivna, iz dobijenog rezultata i uslova (3.34) zaključujemo da je $C_V > 0$. Na sličan način, iz uslova (3.35), koristeći drugu Maxwell-ovu relaciju (3.21) i formulu (2.57), nalazimo

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = - \left[\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \right]^{-1} = \frac{1}{V} \left[- \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \right]^{-1} > 0 \quad (3.38)$$

što na osnovu definicije (2.49) znači da je i adijabatska kompresibilnost K_S pozitivna veličina.

Uslov (3.36) napisaćemo, takodje pomoću prvih dveju Maxwell-ovih relacija (3.21), na sledeći način:

$$\frac{T}{C_V} \left[-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \right] - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S^2 > 0 \quad (3.39)$$

odakle, koristeći relaciju

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (3.40)$$

koja sledi iz relacije (2.46) u slučaju kad je $S = \text{const.}$, dobijamo

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S < \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S . \quad (3.41)$$

S druge strane, ako entropiju razmatramo kao funkciju zapremine i temperature, $S = S(V, T)$, iz formule (2.59) nalazimo vezu

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S . \quad (3.42)$$

Kombinujući zadnje dve relacije dobijamo

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0 , \quad (3.43)$$

što prema definiciji (2.48) znači da je izotermska kompresibilnost K_T takodje pozitivna veličina.

Pošto je $K_T > 0$ onda iz relacije (2.66) sledi da je u opštem slučaju

$$C_P > C_V , \quad (3.44)$$

a pošto je već pokazano da je $C_V > 0$ zaključujemo da je i C_P pozitivna veličina. Odatle i iz relacije (2.70) nalazimo

$$K_T > K_S , \quad (3.45)$$

što znači da je sistem kompresibilniji pri izotermkim uslovima nego kad je toplotno izolovan.

Prema tome, iz uslova ekstremuma Gibbs-ovog termodinamičkog potencijala utvrdili smo da su osnovne funkcije odziva termomehaničkog sistema $\{C_V, C_P, K_T, K_S\}$ pozitivne veličine, a našli smo i njihove odnose (3.44) i (3.45). U slučaju kad je neka od ovih veličina negativna za sistem kažemo da nije termodinamički stabilan. Slučaj kad ove veličine divergiraju, što znači da na primer $K_T \rightarrow \infty$, pripada grupi tzv. kritičnih pojava, o kojima ćemo kasnije nešto više reći. Na kraju, primetimo da funkcija odziva α_P definisana

relacijom (2.50) može da bude i negativna, kao u slučaju vode u temperaturskom intervalu od 273,16 K do 277,16 K.

2. Pitanje: Osnovne termodinamičke nejednakosti, dokazane u prethodnom odeljku, u osnovi su matematičke posledice osnovnih termodinamičkih zakona izraženih, u slučaju termomehaničkog sistema, relacijom (3.14). Da li slične nejednakosti važe za sve druge sisteme kod kojih se osnovni zakoni mogu izraziti analognom relacijom (2.72), kao na primer, kod magnetnih sistema za koje važe relacije (2.73) i (2.74)?

Odgovor : Jasno je da je matematički deo odgovora potvrđan, jer bi u suprotnom zaključci dobijeni u prethodnom odeljku bili neosnovani. To znači da na osnovu analogije medju relacijama (2.72) i (3.14) i na osnovu zaključka (3.43) možemo tvrditi da je u opštem slučaju

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_T < 0 . \quad (3.46)$$

Medjutim, u slučaju svakog konkretnog fizičkog sistema potrebno je da se rezultat (3.46) pažljivo pridruži odgovarajućoj fizičkoj veličini.

Na primer, u slučaju magnetnih sistema poredjenjem relacija (2.72) i (2.73) možemo na osnovu prethodnog da tvrdimo da je

$$\left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_T > 0 , \quad (3.47)$$

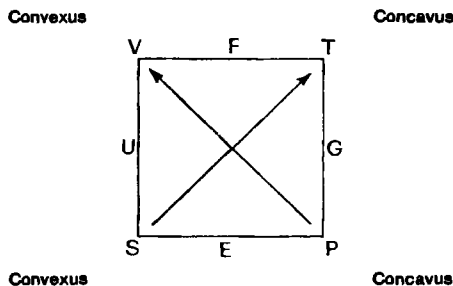
što na osnovu definicije (2.53) znači da je izotemska susceptibilnost pozitivna veličina. To je tačno za paramagnetne i feromagnetne sisteme, ali nije tačno za dijamagnetne. Pošto ne sumnjamo u matematičku ispravnost zaključka (3.46), odnosno (3.47), ostaje jedino da zaključimo da relacija (2.73) nije primenljiva za dijamagnetne sisteme. Stvarno, relacija (2.73) je dobijena iz relacije (1.31) pod pretpostavkom da vektori \vec{H} i \vec{M} imaju isti pravac i smer. Medjutim, kod dijamagnetika ova dva vektora imaju suprotan smer. Prema tome, za dijamagnetike umesto relacije (2.73) korektno je pisati relaciju

$$dU_a = TdS - HdM , \quad (3.48)$$

odakle neposredno sledi da izotemska susceptibilnost može biti negativna veličina.

U vezi sa magnetnim sistemima ovde je umereno da se uoči da relacije (2.73) i (2.74) nisu sasvim ravnopravne. Naime, ako bismo rezultat (3.46) primenili u slučaju relacije (2.74) došli bismo do naopakog zaključka da je $(\partial H / \partial M)_T$ negativna veličina za feromagnetike i paramagnetike a da je pozitivna za dijamagnetike. Listajući naše zaključke unazad možemo videti da je poslednji zaključak pogrešan zato što veličina U_b , definisana relacijom (1.32) ne predstavlja pravu unutrašnju energiju magnetnog sistema, već zbir unutrašnje energije i potencijalne energije sistema u magnetnom polju. To ne znači da veličinu U_b , odnosno relaciju (2.74), ne možemo primenjivati pri rešavanju termodinamičkih problema. Naprotiv, veličina U_b veoma često se primenjuje, ali sada je jasno da prilikom primene moramo imati u vidu njen fizički smisao. U matematičkom kontekstu U_b je, naravno, Legendre-ova transformacija veličine U_a .

3. Zadatak: Verifikovati mnemotehničko pravilo prikazano na Sl. 8. Prema ovom pravilu Gibbs-ov termodinamički potencijal G je konkavna funkcija pritiska kad je temperatura konstantna, a kad je pritisak konstantan onda je G konkavna funkcija temperature. Slično, slobodna energija F je konkavna funkcija temperature kad je zapremina konstantna, ali je konveksna funkcija zapremine kad je temperatura konstantna. Slični iskazi mogu se formulisati za unutrašnju energiju U i entalpiju E u odnosu na njihove prirodne promenljive (V,S) i (S,P) .



Sl. 8. Born-ov termodinamički četvorougao dopunjen sa informacijom o konveksnosti i konkavnosti termodinamičkih potencijala.

Rešenje: Postoje dva načina da se definiše konveksnost, odnosno konkavnost, neke funkcije. Prvo, može se reći da je

funkcija $f(x)$ konveksna u intervalu (x_1, x_2) ako tetiva kroz tačke $(x_1, f(x_1))$ i $(x_2, f(x_2))$ leže iznad krive $f(x)$. U tom slučaju za funkciju $-f(x)$ kazaćemo da je konkavna u intervalu (x_1, x_2) . Drugo, za funkciju $f(x)$ možemo reći da je konveksna u okolini tačke x ako postoji drugi izvod funkcije d^2f/dx^2 u toj tački i ako je isti pozitivan, a ako je negativan kazaćemo da je funkcija konkavna u okolini tačke x .

Pretpostavićemo da postoje drugi izvodi termodinamičkih potencijala i ispitaćemo koji su pozitivni a koji negativni.¹ Drugi izvod Gibbs-ovog termodinamičkog potencijala $(\partial^2 G / \partial P^2)_T$ možemo pomoću četvrte Maxwell-ove relacije (3.21) da napišemo na sledeći način:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T\right]_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \quad (3.49)$$

Imajući u vidu nejednakost (3.43) i zadnju relaciju zaključujemo da je G konkavna funkcija pritiska kad je temperatura konstantna.

Analogno prethodnom, drugi izvod $(\partial^2 G / \partial T^2)_P$ možemo pomoću treće Maxwell-ove relacije (3.21), definicije (1.20) i relacije (2.31) da napišemo u obliku

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{G}{T}\right)_P\right]_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{T} C_P, \quad (3.50)$$

odakle se vidi da je ovaj izvod negativan jer je toplotni kapacitet C_P pozitivna veličina, kao što smo dokazali u prvom odeljku ovog paragrafa. Prema tome, Gibbs-ov termodinamički potencijal je konkavna funkcija temperature kad je pritisak konstantan. Na sličan način, koristeći osnovne termodinamičke nejednakosti, mogu se verifikovati sve ostale osobine termodinamičkih potencijala prikazane na Sl. 8.

¹Tačke u prostoru termodinamičkih parametara u kojima termodinamički potencijali nisu diferencijabilni, ili u kojima izvodi višeg reda nemaju određenu konačnu vrednost, odgovaraju pojavama faznih prelaza. Tada Sl. 8 prikazuje konveksnost, odnosno konkavnost, termodinamičkih potencijala u intervalu vrednosti odgovarajućeg termodinamičkog parametra.

3.4. Zavisnost termodinamičkih potencijala od broja čestica

1. Na kraju odeljka 1.1.2. naglasili smo da se sve termodinamičke veličine mogu sa prilično velikom tačnošću podeliti na ekstenzivne i intenzivne. Kasnije smo videli da su unutrašnja energija i entropija ekstenzivne veličine, dok su pritisak i temperatura dve tipične intenzivne veličine. Naravno, zapremina sistema je ekstenzivna veličina. Na osnovu definicija termodinamičkih potencijala (3.15)-(3.17) možemo, prema tome, tvrditi da su Gibbs-ov termodinamički potencijal, slobodna energija i entalpija takodje ekstenzivne veličine. Razmotrićemo posledice ovog zaključka u slučaju sistema koji je sastavljen od identičnih čestica. To su tzv. jednokomponentni sistemi. Dobijeni rezultati mogu se lako proširiti na sisteme u čijem sastavu ima dve ili više vrsta čestica (višekomponentni sistemi).

Pošto se ekstenzivna veličina, po definiciji, promeni onoliko puta koliko puta se promeni količina supstance koja čini sistem, odnosno koliko puta se promeni broj čestica sistema, to znači da ekstenzivna veličina mora biti homogena funkcija prvog reda u odnosu na ostale ekstenzivne veličine, koje se u datoj situaciji posmatraju kao nezavisno promenljive /14/. Treba naglasiti da se ovde ne postavlja pitanje kako se realizuje promena broja čestica. Jednostavno se uočava da su ekstenzivne veličine takve veličine da kad bi sistem pri datim uslovima imao dva puta ili tri puta više čestica, one bi bile dva puta, odnosno tri puta veće.

Prema tome, unutrašnja energija jednog termomehaničkog sistema kao ekstenzivna veličina i kao funkcija entropije i zapremine, koje su takodje ekstenzivne veličine, mora imati sledeći oblik

$$U = N f \left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N} \right), \quad (3.51)$$

gde je N broj čestica sistema. Zaista, ako bi došlo do promene $N \rightarrow 2N$ onda bi moralo da dodje i do promena $S \rightarrow 2S$ i $V \rightarrow 2V$. U tom slučaju oblik (3.51) garantuje da će se U kao funkcija S i V takodje dva puta povećati. Formula (3.51) predstavlja najopštiji oblik homogene funkcije prvog reda od N , S i V . Na sličan način entalpija kao funkcija jedne ekstenzivne veličine S i jedne intenzivne veličine T mora imati oblik

$$E = N \varphi \left(\frac{S}{N}, T \right), \quad (3.52)$$

a slobodna energija kao funkcija V i T mora biti potpuno analogna

$$F = N \xi \left(\frac{V}{N}, T \right). \quad (3.53)$$

Gibbs-ov termodinamički potencijal je funkcija dveju intenzivnih veličina P i T pa se zato može pisati u obliku

$$G = N \zeta (P, T), \quad (3.54)$$

gde veličina ζ (isto kao i gore navedene veličine f , φ i ξ) ne zavisi od broja čestica sistema.

Dopustimo sada da broj čestica sistema može na neki način stvarno da se menja. Drugim rečima, posmatrajmo N kao nezavisno promenljivu veličinu u odnosu na ostale veličine¹. Ako se N promeni za dN , i to na reverzibilan način, onda, na osnovu izloženog, u diferencijalima termodinamičkih potencijala (3.21) mora biti prisutan član koji je proporcionalan dN :

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV + \mu dN, \\ dE &= -SdT + VdP + \mu dN, \\ dF &= -SdT - PdV + \mu dN, \\ dG &= -SdT + VdP + \mu dN. \end{aligned} \quad (3.55)$$

Koeficijent proporcionalnosti μ naziva se hemijski potencijal. Obično se postavlja pitanje zašto je koeficijent proporcionalnosti uz priraštaj dN isti u svim relacijama (3.55)? Pa, ako član μdN prihvatimo u prvoj relaciji (3.55), a to moramo da učinimo jer je U ekstenzivna veličina, onda isti mora biti prisutan i u ostalim relacijama pošto su E , F i G Legendre-ove transformacije od U ali ne po veličini N .

Iz relacija (3.55) slede četiri ravnopravne formule za hemijski potencijal

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{P,T} \quad (3.56)$$

Iz zadnje formule i iz relacije (3.54) zaključujemo da je

$$\mu = \zeta (P, T) \quad (3.57)$$

¹Ravnotežno stanje sistema okarakterisano je pored ostalih veličina vrednošću N . Sa stanovišta statističke mehanike to je srednja vrednost broja čestica u sistemu. U termodinamici govorimo, jednostavno, o broju čestica koji karakteriše dato termodinamičko stanje sistema.

odnosno da je

$$G = N\mu, \quad (3.58)$$

što znači da hemijski potencijal sistema, koji je sastavljen od identičnih čestica, u stvari predstavlja Gibbs -ov termodinamički potencijal po čestici. A ako uporedimo izraz $dG = Nd\mu + \mu dN$, koji sledi iz formule (3.58), sa zadnjom relacijom (3.55), onda nalazimo sledeći oblik za totalni diferencijal hemijskog potencijala

$$d\mu = -sdT + vdP, \quad (3.59)$$

gde smo sa s označili entropiju po čestici (S/N) a sa v smo označili zapreminu po čestici (V/N). Izraz (3.59) poznat je po imenom Gibbs-Duhem-ova relacija.

2. Pored termodinamičkih potencijala U, E, G i F često se koristi, posebno u statističkoj mehanici, potencijal čije su "prirodne" promenljive V, T i μ . Taj potencijal se označava sa Ω i predstavlja Legendre-ovu transformaciju slobodne energije $F(V, T, N)$ po promenljivoj N

$$\Omega = F - N\mu, \quad (3.60)$$

tako da prema trećoj relaciji (3.55) sledi nova relacija

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu. \quad (3.61)$$

Odavde dobijamo tri formule koje kompletiraju Maxwell-ove relacije (3.21) i relacije (3.56)

$$S = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V, \mu}, \quad P = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{T, \mu}, \quad N = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{V, T} \quad (3.62)$$

Veličinu Ω mnogi autori nazivaju veliki termodinamički potencijal. Ona je na jednostavan način povezana sa pritiskom i zapreminom sistema. Zaista prema relacijama (3.60) i (3.58) sledi da je

$$\Omega = F - G, \quad (3.63)$$

a prema relacijama (3.15) i (3.16) odavde nalazimo

$$\Omega = -PN, \quad -PV \quad (3.64)$$

Ovu jednostavnu relaciju je po svemu sudeći /5/ prvi dobio H.A. Kramers, pa ćemo je često zvati Kramers-ova relacija.

3. Zadatak: Odrediti uslove ravnoteže dva termomehanička sistema koji mogu da razmenjuju čestice. Pretpostavlja se da su sistemi sastavljeni od čestica iste vrste.

Rešenje: Ovaj zadatak je sličan zadatku iz odeljka 2.5.7. Tamo smo utvrdili da su dva termomehanička sistema, koji ne razmenjuju čestice, u ravnoteži ako imaju jednake temperature i pritiske. Ako sistemi mogu da razmenjuju čestice onda se pojavljuje još jedan uslov ravnoteže. Do njega dolazimo na sledeći način. Dva sistema u ravnoteži možemo da razmatramo u celini kao izolovan sistem u ravnoteži. U tom slučaju entropija jedinstvenog sistema ima maksimalnu vrednost, a jedan od potrebnih uslova ekstremuma entropije jeste zahtev da varijacija po broju čestica jednog od dva podsistema bude jednaka nuli. Naravno, pretpostavlja se da je ukupan broj čestica u sistemu N_1+N_2 konstantan.

Prema tome, možemo da zahtevamo da je izvod ukupne entropije $S = S_1+S_2$ po broju čestica prvog podsistema N_1 , na primer, jednak nuli

$$\frac{\partial S}{\partial N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} + \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \frac{\partial N_2}{\partial N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} = 0 \quad (3.65)$$

gde smo iskoristili uslov da je ukupan broj čestica konstanta, odnosno da je $\partial N_2/\partial N_1 = -1$. Pored toga, iz prve relacije (3.55) nalazimo da se u opštem slučaju totalni diferencijal entropije može izraziti na sledeći način:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN, \quad (3.66)$$

odakle sledi formula

$$\frac{\mu}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V}. \quad (3.67)$$

Ako ovu formulu iskoristimo u jednakosti (3.65) dobijamo

$$\frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_2}. \quad (3.68)$$

Pošto su temperature podsistema jednake $T_1=T_2$, iz relacije (3.68) zaključujemo da u stanju ravnoteže hemijski potencijali takodje moraju da budu jednaki.

Na osnovu prethodnog konstatujemo da će dva izolovana sistema u kontaktu biti u stanju termodinamičke ravnoteže ako imaju

jednake temperature, pritiske i hemijske potencijale ($T_1=T_2$, $P_1=P_2$, $\mu_1=\mu_2$). Medjutim, ako se sistemi nalaze u spoljašnjem polju, tj. ako su istovremeno izloženi dejstvu trećeg sistema, onda njihovi pritisci ne moraju biti jednaki. Tada kao uslov ravnoteže prestaju jednakosti $T_1=T_2$ i $\mu_1=\mu_2$. Pri tome ne treba zaboraviti da je svaki hemijski potencijal posebno odredjena funkcija temperature, odgovarajućeg pritiska i parametara¹ koji karakteriše uticaj polja a koji za sisteme predstavljaju izvesne spoljašnje parametre a_i . Kad se polje "isključi", tj. kad parametri a_i postanu jednaki nuli onda iz jednakosti temperatura i hemijskih potencijala proizilazi i jednakost pritiska.

TREĆI ZAKON TERMODINAMIKE

4.1. Nernst-ova teorema

"Trideset ljudi jedanput nedeljno posećuje moja predavanja o Nernst-ovoj teoremi (a na moj izričit zahtev svi Kamerling Onnes-ovi ljudi ne prisustvuju). Niko još nije odustao. Neki stari ljudi takodje su prisutni".

P.Ehrenfest (1913)

1. Treći zakon termodinamike je dodatni aksiom u odnosu na prvi i drugi zakon termodinamike. Ovaj zakon tvrdi da entropija hemijski homogenog sistema u stanju termodinamičke ravnoteže teži nuli kad temperatura teži apsolutnoj nuli. To znači da entropija kao funkcija stanja, odnosno kao funkcija termodinamičkih parametara koji odredjuju ravnotežno stanje sistema, teži nuli ako jedan od parametara - temperatura teži nuli.

Treći zakon termodinamike u navedenom obliku potiče od tzv. Nernst-ove teoreme. W.Nernst je 1906. godine na osnovu niza eksperimentalnih podataka zaključio da promena entropije u hemijskim reakcijama treba da teži nuli kad temperatura teži apsolutnoj nuli. Ovakav zahtev ima veliku praktičnu primenu za odredjivanje uslova

¹Stanja termomehantičkog sistema^u spoljašnjem polju ne mogu, u opštem slučaju, biti opisana samo pomoću dva termodinamička parametra.

ravnoteže pri hemijskim reakcijama. Svojevremeno je Nernst-ova teorema bila predmet mnogobrojnih diskusija u vezi sa početcima teorijskih i eksperimentalnih istraživanja u fizici niskih temperatura. Treći zakon termodinamike je jedan od rezultata ovih diskusija i istraživanja. Pravi razlozi njegove istinitosti mogu da se sagledaju samo u okvirima kvantne statističke mehanike, gde se ovaj zakon pojavljuje kao posledica opštijih aksioma.

2. Iz navedene formulacije trećeg zakona zapaža se izuzetna opštost ovog zakona. Pre svega, to je zbog toga što isti važi za proizvoljan sistem, koji je hemijski homogen. Zatim, treba zapaziti da ovaj zakon tvrdi da entropija teži nuli kad temperatura teži nuli bez obzira kakvi su drugi parametri sistema. Na osnovu toga i uz pomoć standardnih termodinamičkih relacija može se pokazati da mnoge osobine supstanci imaju univerzalno ponašanje u blizini apsolutne nule.

Prvo ćemo pokazati da toplotni kapaciteti teže nuli kad temperatura teži apsolutnoj nuli ($T \rightarrow 0$). U tom cilju primetimo da se u opštoj definiciji entropije (2.29) za referentno stanje R sada može izabrati stanje na apsolutnoj nuli, za koje je $S(0)=0$, te da se ista formula može pisati u obliku

$$S(A) = \int_0^{T_A} \frac{dQ}{T} , \quad (4.1)$$

gde je T_A temperatura sistema u stanju A. Ako iskoristimo definiciju toplotnog kapaciteta (1.15) onda zadnju formulu možemo transformisati u nov oblik

$$S(A) = \int_0^{T_A} C_a \frac{dT}{T} \quad (4.2)$$

gde smo donjim indeksom naglasili da je u pitanju toplotni kapacitet pri konstantnom parametru a. Pošto leva strana jednakosti (4.2) teži nuli kad $T_A \rightarrow 0$ onda C_a ne može da ostane konačno već mora takodje da teži nuli. Kako je A proizvoljno ravnotežno stanje sistema to znači da svi toplotni kapaciteti teže nuli kad temperatura teži apsolutnoj nuli. Pri tome toplotni kapaciteti ne teže nuli sporije od linearne homogene funkcije temperature. Mnogobrojni eksperimentalni podaci potvrđuju ispravnost ovog zaključka.

Ako bi u blizini apsolutne nule vrednost entropije zavisila od drugih parametara pored temperature onda bi proizvoljne promene parametara $\{\Delta a_i\}$ izazvale odredjenu promenu entropije

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial a_1}\right) \Delta a_1 + \dots + \left(\frac{\partial S}{\partial a_i}\right) \Delta a_i + \dots + \left(\frac{\partial S}{\partial a_n}\right) \Delta a_n \quad (4.3)$$

Medjutim, u skladu sa trećim zakonom termodinamike, entropija prestaje da zavisi od parametara kad $T \rightarrow 0$ pa zbog toga tada i $\Delta S \rightarrow 0$. Pošto su $\{\Delta a_i\}$ proizvoljne promene parametara to iz relacije (4.3) zaključujemo da moraju biti tačne sledeće granične vrednosti

$$\frac{\partial S}{\partial a_i} \rightarrow 0 \quad \text{kad } T \rightarrow 0, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n. \quad (4.4)$$

Jedan od parametara $\{a_i\}$ može biti pritisak P , drugi zapremina V , treći magnetno polje H itd. Prema tome, prethodne relacije možemo zapisati u konkretnijem obliku:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \dots = 0, \quad (4.5)$$

gde smo naglasili da je temperatura jedan od parametara koji je fiksiran pri parcijalnom diferenciranju entropije po pritisku, zapremini, magnetnom polju itd. Tako se iz zadnjih relacija vidi da bilo koji niz parcijalnih izvoda entropije, po pritisku na primer, pri fiksiranim temperaturama koje odgovaraju ravnotežnim stanjima sistema, teži nuli kad odgovarajući niz temperatura teži apsolutnoj nuli.

Na osnovu druge i treće Maxwell-ove relacija (3.22), kao i na osnovu analognih relacija za magnetne sisteme

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H, \quad \dots, \quad (4.6)$$

koje nalazimo iz Born-ovog četvorougla sa Sl. 7. ili jednostavnom zamenom $P \rightarrow H$ i $V \rightarrow -M$ u relacijama (3.22), iz izraza (4.5) dobijamo odredjenje posledice trećeg zakona termodinamike

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H = 0, \dots \quad (4.7)$$

Ove nove formule u stvari tvrde da linije koje su sastavljene od tačaka koje reprezentuju ravnotežna stanja sistema u ravnima (T, V) ,

(T,P), (T,M) itd. prilaze vertikalnim osama pod pravim uglom, odnosno ove formule pokazuju da su koeficijenti pravca istih linija u odnosu na horizontalnu osu T jednaki nuli kad je $T = 0$. To su eksperimentalno proverljive činjenice i svi dosadašnji eksperimentalni podaci (Cf. odeljak 5.4.3.) potvrđuju njihovu korektnost.

Primetimo, na kraju, da iz prve relacije (4.7) sledi da koeficijent toplotnog širenja, definisan relacijom (2.50), teži nuli kad se temperatura sistema približava apsolutnoj nuli. Na sličan način, iz treće relacije (4.7) sledi da funkcija odziva α_H magnetnih sistema, definisana relacijom (2.55), teži nuli kad $T \rightarrow 0$.

3. Zadatak: Prema većini statističkih modela konkretnih termodinamičkih sistema entropija sistema teži nuli kad $T \rightarrow 0$ u skladu sa izvesnom stepenom zakonitošću $S = bT^k$, gde je k pozitivan broj veći od jedinice, a b je neka funkcija parametara stanja sistema. Pokazati da razlika toplotnih kapaciteta $C_P - C_V$ brže teži nuli kad $T \rightarrow 0$ nego svaki od toplotnih kapaciteta posebno

Rešenje: U stvari treba verifikovati sledeći odnos dveju beskonačno malih veličina

$$\frac{C_P - C_V}{C_P} \rightarrow 0 \quad \text{kad} \quad T \rightarrow 0, \quad (4.8)$$

ili sličan odnos razlike $C_P - C_V$ prema C_V . Samu razliku toplotnih kapaciteta možemo pisati u skladu sa relacijama (2.64) i (4.6), kao i u skladu sa informacijom o ponašanju entropije u blizini $T=0$, na sledeći način

$$C_P - C_V = b_1 T^{2k+1}, \quad (4.9)$$

gde je b_1 veličina nezavisna od temperature. Toplotni kapacitet C_P možemo, prema informaciji o entropiji i prema relacijama (1.20) i (2.43), pisati na sličan način

$$C_P = b k T^k. \quad (4.10)$$

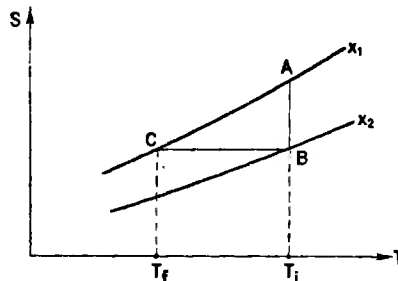
Poredjenjem izraza (4.9) i (4.10) zaključujemo da je tačan odnos (4.8).

4.2. Nemogućnost postizanja apsolutne nule

"...zašto su fizičari zainteresovani za istraživanja u blizini apsolutne nule. Onima koji se bave niskim temperaturama ovo pitanje može izgledati pomalo budalasto, upravo isto kao kad bi pitali astronaute "Zašto toliko uzbuđenja oko Meseca, pa mi smo oduvek znali da je on tamo?""

W.J.Huiskamp i O.V.Lounasmaa (1973)

1. Treći zakon termodinamike implicira da je nemoguće bilo koji sistem ohladiti do temperature apsolutne nule. U to možemo da se uverimo najneposrednije ako razmotrimo shematski principe hlađenja. Da bi neki sistem mogao da posluži za hlađenje drugih sistema njegova entropija pri konačnim temperaturama mora da bude izrazita funkcija nekog termodinamičkog parametra x , čija se vrednost može relativno lako menjati u laboratorijskim uslovima (Sl.9).

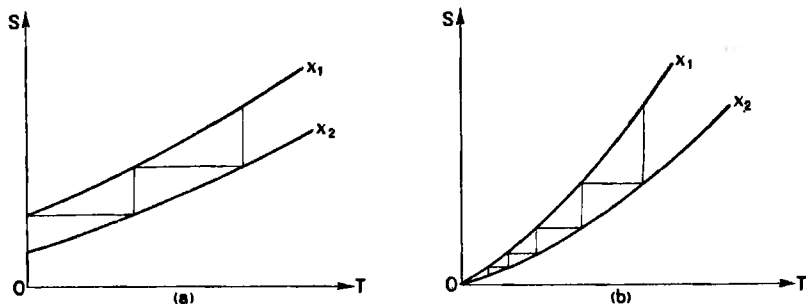


Sl. 9. Shematski prikaz zavisnosti entropije od vrednosti parametra x , i odgovarajućeg procesa hlađenja ABC.

To može biti pritisak gasa ili jačina magnetnog polja. U svakom slučaju proces hlađenja počinje iz termodinamičkog stanja A u kome je vrednost parametra x_1 takva da je entropija sistema veća nego u termodinamičkom stanju B, gde vrednost parametra iznosi x_2 a temperatura sistema je ista kao u stanju A. Prvi deo procesa je izotermna promena iz stanja A u stanje B, pri čemu dolazi do opadanja entropije a temperatura, naravno, ostaje ista T_i . Zatim se pomoću adijabatskog (izoentropijskog) procesa povraća prvobitna vrednost parametra x , pri čemu sistem prelazi iz stanja B u stanje C. U konačnom stanju C temperatura sistema T_f je manja nego u početnom stanju A ($T_f < T_i$). Sledeći korak u procesu hlađenja

bila bi izotermska promena iz stanja C u stanje sa manjom entropijom.

Ako bi se razlika medju entropijama, za vrednosti parametra x_1 i x_2 , održala do apsolutne nule, onda u principu ne bi bilo problema da se konačnim brojem procesa tipa ABC postigne apsolutna nula (Sl. 10a). Medjutim, treći zakon termodinamike tvrdi da u blizini apsolutne nule vrednost entropije prestaje da zavisi od vrednosti parametra x te da se entropija ponaša kao na Sl.10b, odakle je očigledno da se apsolutna nula može postići samo beskonačnim brojem procesa tipa ABC (Cf.Sl.4). To znači da se nijedan sistem ne može ohladiti do temperature apsolutne nule.



Sl. 10. Zavisnost entropije od termodinamičkog parametra x : (a) u slučaju kad bi mogla da se postigne temperatura apsolutne nule i (b) prema trećem zakonu termodinamike.

Pre nego što prethodnom slikovitom argumentu damo izvestan analitički oblik, primetimo da ako na Sl. 9. parametar x predstavlja pritisak ili jačinu magnetnog polja onda je očigledno $x_1 < x_2$. Zaista, i u jednom i u drugom slučaju entropija opada kad parametar x raste, odnosno $(\partial S / \partial x)_T < 0$. To se vidi iz druge Maxwell-ove relacije (3.22) i analogne relacije (4.6). U prvom slučaju, izvod entropije po pritisku proporcionala je negativnoj vrednosti koeficijenta toplotnog širenja, a poznato je da je ova veličina uvek nenegativna. U drugom slučaju, izvod entropije po jačini magnetnog polja jednak je $(\partial M / \partial T)_H$ a ovo je negativna veličina, jer magnetizacija sistema opada kad temperatura raste.

2. Pretpostavimo da neki sistem možemo da ohladimo od temperature T_1 do temperature T_2 ako mu adijabatski, u opštem slučaju ireverzibilno, promenimo vrednost parametra x od α na β .

Neka se pri tome entropija sistema promeni od S_1 na S_2 . Tada iz Clausius-ove nejednakosti (2.32) sledi nejednakost

$$S_2^\beta \geq S_1^\alpha, \quad (4.11)$$

a na osnovu trećeg zakona termodinamike (Cf. relaciju (4.1)) ovu nejednakost možemo pisati u obliku

$$\int_0^{T_2} \frac{C_\beta dT}{T} \geq \int_0^{T_1} \frac{C_\alpha dT}{T}, \quad (4.12)$$

gde su C_α i C_β toplotni kapaciteti koji odgovaraju konstantnim vrednostima (α i β) parametra x . Ako bismo mogli da postignemo da bude $T_2 = 0$ onda bi iz prethodne relacije sledilo

$$\int_0^{T_1} \frac{C_\alpha}{T} dT \leq 0, \quad (4.13)$$

što bi značilo da je $C_\alpha \leq 0$, a to je nemoguće na osnovu prvog i drugog zakona termodinamike (Cf. paragraf 3.3).

3. Pitanje: Da li je tvrdjenje da se ne može postići temperatura apsolutne nule ekvivalentno trećem zakonu termodinamike?

Odgovor: Pošto smo u prethodna dva odeljka proverili da iz trećeg zakona termodinamike sledi da je nemoguće da se postigne apsolutna nula, zaboravimo sada na treći zakon, prihvatimo pomenuto tvrdjenje i pogledajmo šta iz njega sledi.

Pretpostavimo da smo adijabatskom promenom parametra x od vrednosti α do vrednosti β uspeali da ohladimo sistem od temperature T_1 do temperature T_2 . Tada se entropija sistema promenila od vrednosti

$$S_1^\alpha = S^\alpha(0) + \int_0^{T_1} \frac{C_\alpha dT}{T} \quad (4.14)$$

do vrednosti

$$S_2^\beta = S^\beta(0) + \int_0^{T_2} \frac{C_\beta dT}{T}, \quad (4.15)$$

gde su $S^\alpha(0)$ i $S^\beta(0)$ vrednosti entropije na temperaturi apsolutne nule pri vrednostima α i β parametra x (treba primetiti da pri pisanju izraza (4.14) i (4.15) nije uzet u obzir treći zakon termodinamike). Hladjenje će biti najefikasnije ako je proces izoentropijski (Cf. odeljak 3.2.5), tj. ako je $S_1^\alpha = S_2^\beta$. U tom

slučaju iz relacija (4.14) i (4.15) sledi jednakost:

$$S^{\alpha}(0) + \int_0^{T_1} \frac{C_{\alpha}}{T} dT = S^{\beta}(0) + \int_0^{T_2} \frac{C_{\beta}}{T} dT \quad (4.16)$$

Ako je $T_2 = 0$ onda iz ove jednakosti nalazimo

$$\int_0^{T_1} \frac{C_{\alpha}}{T} dT = S^{\beta}(0) - S^{\alpha}(0) \quad (4.17)$$

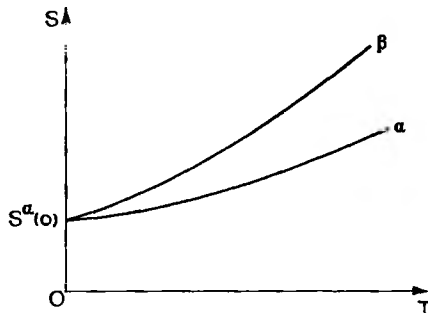
Gornja relacija određuje temperaturu T_1 od koje treba početi hladjenje da bi se stiglo do apsolutne nule. Jednačina (4.17) mogla bi imati realnih rešenja za T_1 samo ako je njena desna strana nenegativna. Medjutim, ako prihvatamo tvrdjenje da se ne može postići temperatura apsolutne nule onda mora biti

$$S^{\alpha}(0) \geq S^{\beta}(0) \quad (4.18)$$

Ako bismo, na sličan način, pretpostavili da se apsolutna nula može dostići promenom parametra x od β do α , tj. ako bismo pretpostavili da je $T_1 = 0$ a $T_2 \neq 0$, došli bismo do zaključka da mora biti

$$S^{\alpha}(0) \leq S^{\beta}(0) \quad (4.19)$$

Relacije (4.18) i (4.19) mogu biti kompatibilne jedino ako je $S^{\alpha}(0) = S^{\beta}(0)$. A to znači da iz tvrdjenja da se ne može postići



Sl. 11. Ponašanje entropije u blizini apsolutne nule prema tvrdjenju da se apsolutna nula ne može postići (Cf. Sl. 10b).

apsolutna nula sledi samo da razlika entropija ravnotežnih stanja koja odgovaraju različitim vrednostima termodinamičkih parametara teži nuli kad $T \rightarrow 0$, a vrednost entropije za $T = 0$ može biti različita od nule. Drugim, rečima, iz navedenog tvrdjenja sledi

da entropija može da se ponaša kao na Sl.11, a ne isključivo kao na Sl. 10a.

Postavlja se pitanje da li iz tvrdjenja o nemogućnosti da se postigne apsolutna nula slede iste osobine termodinamičkih funkcija odziva kao i iz trećeg zakona termodinamike. Iz odeljka 4.1.2. vidimo da sve osobine termodinamičkih veličina koje smo tamo ustanovili slede i iz zahteva da razlika entropija teži nuli kad $T \rightarrow 0$, a malo pre smo pokazali da ovaj zahtev proizilazi iz tvrdjenja da ne može da se postigne temperatura apsolutne nule.

Na prethodno pitanje nadovezuje se pitanje da li je treći zakon termodinamike stvarno fenomenološki zakon, u tom smislu da predstavlja neposrednu generalizaciju eksperimentalnih rezultata. Drugim rečima, zašto se u trećem zakonu zahteva da entropija teži nuli pri $T \rightarrow 0$ kad eksperimentalno proverljive činjenice, o ponašanju termodinamičkih funkcija odziva, slede i iz blažeg zahteva kao što je tvrdjenje o nedostupnosti apsolutne nule? Po svemu sudeći odgovor na ovo pitanje treba tražiti u intenzivnom razvoju svih oblasti fizike početkom ovog veka. Naime, prema Boltzmann-ovoj statističkoj formuli za entropiju, $S = k \ln P$, entropija je proporcionalna logaritmu broja mogućih stanja sistema. Na temperaturi apsolutne nule sistem može da se nadje najverovatnije u najnižem energijskom stanju, kome u najvećem broju realnih slučajeva odgovara $P = 1$, pa je automatski $S(0) = 0$, ili su pak ostale karakteristike sistema takve da najnižoj energiji sistema odgovara više mogućih stanja (tako da je $P > 1$), ali je P ipak takav broj da je entropija po čestici, tj. odnos $k \ln P/N$, praktično jednak nuli. Ova jednostavna analiza, koja nije sasvim rigorozna /15,16/, bila je svakako poznata M. Planck-u (kome je Boltzmann-ova formula za entropiju poslužila i pri postavljanju hipoteze o postojanju elementarnog kvanta dejstva), te je on bio jedan od predlagača strožije formulacije trećeg zakona termodinamike. Zbog toga se zahtev koji smo mi naveli na početku ovog poglavlja često naziva i Planck-ova formulacija trećeg zakona termodinamike. Konačno, možemo da zaključimo da treći zakon nije potpuno fenomenološki zakon, jer u sebi sadrži elemente statističke mehanike.

4. U vezi sa prethodnim odeljkom potrebno je naglasiti da stav o nemogućnosti postizanja apsolutne nule ni na koji način ne sprečava fizičare da vrše istraživanja u "blizini" apsolutne nule. Na niskim temperaturama postoji niz interesantnih pojava, kao što

su superprovodljivost, superfluidnost magnetne kooperativne pojave nuklearnih spinova i slično /11/, koje se ne mogu zapaziti na višim temperaturama. Otkrivanje novih fizičkih fenomena i utvrđivanje granica egzistencija poznatih fenomena

osnovni su razlozi koji navode fizičare da traže nove metode hladjenja. Današnje metode hladjenja omogućavaju nesmetano izvodjenje eksperimenta na temperaturama od nekoliko mili-Kelvina (mK). Pojedine sisteme, kao što je sistem nuklearnih spinova u čvrstim telima, moguće je ohladiti i do $10^{-6}K$. Da li je to blizu apsolutne nule? Mereno na logaritamskoj skali, temperatura od nekoliko mK je skoro isto toliko blizu temperaturi od 1K koliko je i blizu, samo sa druge strane, najviša dostignuta temperatura u fizičkim laboratorijama ($\leq 10^4K$), a u odnosu na apsolutnu nulu to je beskonačno daleko. Ipak, ne treba zaboraviti da su u vreme kad je Nernst formulisao svoju "teoremu", najniže temperature bile veće od 5K, dok danas postoji priličan broj načina za hladjenje ispod 1K /17/.

5. Zadatak: Eksperimentalno je utvrđen sledeći izraz za toplotni kapacitet u blizini apsolutne nule

$$C_P = T^n(a + bT + cT^2 + \dots) , \quad (4.19)$$

gde je n pozitivan broj, dok su a, b, c, \dots funkcije pritiska P . Pokazati da u blizini $T = 0$ samo neograničene promene pritiska mogu da izazovu konačno smanjenje temperature.

Rešenje: Ako iskoristimo prvu relaciju (4.6) onda koeficijent toplotnog širenja (2.50) možemo da zapišemo na sledeći način:

$$V\alpha_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\frac{\partial}{\partial P_0} \int_0^T C_P \frac{dT}{T} , \quad (4.20)$$

odakle, koristeći izraz dat u zadatku, dobijamo

$$V\alpha_P = -T^n\left(\frac{a'}{n} + \frac{b'}{n+1} T + \frac{c'}{n+2} T^2 + \dots\right) \quad (4.21)$$

gde su a', b', c', \dots izvodi funkcija a, b, c, \dots po pritisku. Poređenjem izraza (4.19) i (4.21) možemo utvrditi sledeći odnos

$$\frac{V\alpha_P}{C_P} \rightarrow \text{const.} \quad \text{kad } T \rightarrow 0 . \quad (4.22)$$

Pored toga, iz opšte relacije (2.47) nalazimo da adijabatskoj promeni pritiska za dP odgovara sledeća promena temperature

$$dT = \frac{V\alpha_P}{C_P} T dP, \quad (4.23)$$

Uzimajući u obzir odnos (4.22), iz zadnje relacije vidimo da bi samo neograničene promene pritiska mogle, u blizini apsolutne nule, da dovedu do konačne promene temperature. Drugim rečima, ako pri procesu hladjenja, koji je prikazan na Sl. 9, parametar x predstavlja pritisak onda bi razlika $T_1 - T_f$ bila konačna jedino ako je razlika $x_2 - x_1$ beskonačno velika.

FAZNI PRELAZI

5.1. Ehrenfest-ova klasifikacija faznih prelaza

"Dragi gospodine Ehrenfest, srdačno vam čestitam na pozivu koji ste dobili od Lorentz-a. Izuzev Vas, niko neće biti srećniji od mene ako Vi dobjete to mesto u Holandiji. Vi ste jedan od malog broja teoretičara koji su sačuvali svoju prirodnu inteligenciju od matematičke epidemije".

A.Einstein (7.VI.1912)

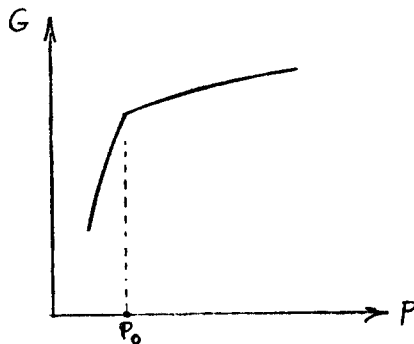
1. Prva četiri poglavlja ovog udžbenika sadrže osnove tzv. fenomenološke termodinamike reverzibilnih procesa. Izloženi materijal je dovoljan za razmatranje bilo kog termodinamičkog problema vezanog za ona stanja koja su opisana takvim vrednostima parametara za koje se termodinamički potencijali ponašaju kao analitičke funkcije.¹ To je u stvari i najveći broj stanja bilo kog sistema. Medjutim, postoje i takve vrednosti parametara za koje termodinamički potencijali nisu analitičke funkcije. Takve slučajeve predstavljaju fazni prelazi. Posebna pažnja je potrebna da bi se ovi slučajevi detaljno opisali i ispitali. To ne znači da za njih ne važe osnovni termodinamički zakoni, već je samo njihova

¹Ovde se koristi termin iz teorije funkcija kompleksne promenljive. Naime, u modernoj teoriji faznih prelaza definicije termodinamičkih potencijala proširuju se i na kompleksne vrednosti argumenata. To olakšava prikazivanje izvesnih teorijskih rezultata. Naravno, od fizičkog interesa su samo realni delovi argumenata termodinamičkih potencijala. U gornjem tekstu čitalac može pod analitičkom funkcijom da podrazumeva funkciju koja se može razviti u Taylor-ov red.

primena suptilnija, moglo bi se čak reći fizički i matematički interesantnija, nego u slučaju standardnih termodinamičkih problema.

Fazni prelazi mogu relativno lako da se definišu i razvrstaju. Za neki termodinamički sistem kažemo da ima fazni prelaz n-tog reda ($n = 1, 2, 3, \dots$) za one vrednosti parametara sistema za koje odgovarajući termodinamički potencijal ima $n-1$ neprekidnih izvoda. dok n -ti izvod ima skok, a $(n+1)$ -n izvod divergira, tj. teži beskonačnosti. Ovo je tzv. Ehrenfest-ova klasifikacija faznih prelaza. Na osnovu niza eksperimentalnih i teorijskih indikacija u savremenoj teoriji faznih prelaza, originalna Ehrenfest-ova klasifikacija dopunjuje se mogućnošću da su svi izvodi do n -tog reda neprekidni dok n -ti izvod divergira. Svojevremeno, u drugoj četvrtini ovog veka, Ehrenfest-ova klasifikacija je pomogla da se, polazeći od velike šarolikosti uočenih faznih prelaza, utvrdi da u prirodi postoje uglavnom fazni prelazi prvog i drugog reda. Kasnije su fazni prelazi drugog reda uključeni u tzv. kritične pojave, tako da se danas uglavnom govori o faznim prelazima prvog reda i o kritičnim pojavama.

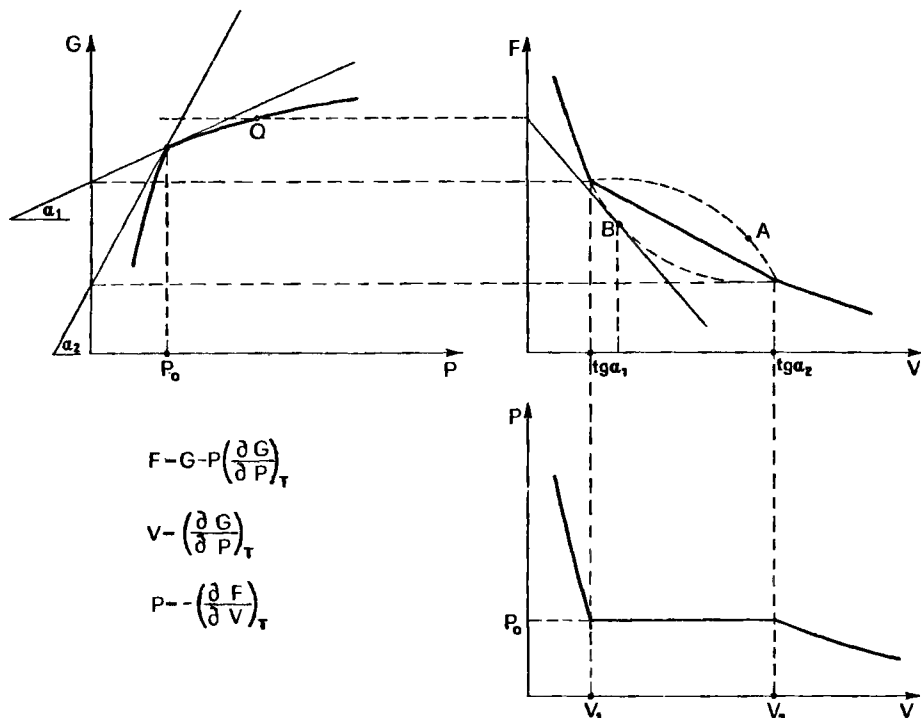
2. Zadatak: Zavisnost Gibbs-ovog termodinamičkog potencijala od pritiska pri fiksiranoj temperaturi T_0 , koja za odredjenu vrednost pritiska P_0 odgovara faznom prelazu prvog reda, prikazana je za neki termodinamički sistem na Sl. 12. Odrediti oblik odgovarajuće izoterme u ravni (P, V) .



Sl. 12. Zavisnost Gibbs-ovog termodinamičkog potencijala od pritiska pri fiksiranoj temperaturi T_0 . Kad je $P = P_0$ sistem ima fazni prelaz prvog reda.

Rešenje: Ovaj zadatak može da se reši grafički, kao što je pokazano na Sl. 13. Naime, prema Sl. 12 može da se rekonstruiše

zavisnost slobodne energije F od zapremine V , jer prema drugoj Gibbs-Helmholtz-ovoj jednačini (3.23) sledi da odsečki tangenti



$$F - G - P \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$$

$$V - \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$$

$$P - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

Sl. 13. Odredjivanje izoterme u ravni (P, V) prema poznatoj zavisnosti Gibbs-ovog termodinamičkog potencijala od pritiska.

na krivu $G(P)$ odredjuju F , dok su odgovarajuće vrednosti V odredjene koeficijentima pravca tangenti. Jedino je problem što koeficijent pravca tangente na krivu $G(P)$ za $P = P_0$ ima skok, tako da vrednosti slobodne energije $F(V)$ u intervalu $[V_1, V_2] = [\text{tg}\alpha_1, \text{tg}\alpha_2]$ ostaju, na prvi pogled, nepoznate. Medjutim, sigurno je da u istom intervalu vrednosti $F(V)$ ne mogu da obrazuju liniju koja je na sl. 13. predstavljena isprekidano i čija je jedna proizvoljna tačka označena sa A . Takva linija je konkavna, a slobodna energija mora biti konveksna funkcija od V (Cf. zadatak 3.3.3.). Ali ni konveksna linija kao što je ona koja na Sl. 13. prolazi kroz tačku B ne može predstavljati $F(V)$ u intervalu $[V_1, V_2]$, jer bi tangenta u istoj tački "odsecala" (prema sedmoj Gibbs-Helmholtz-ovoj jednačini (3.23)) takvu vrednost na vertikalnoj osi koja ne odgovara početnoj informaciji u zadatku. Zaista,

tangenti u tački B odgovara tačka Q na krivoj G(P); tangenti u tački Q odgovara koeficijent pravca manji od $\text{tg}\alpha_1$ a ne u intervalu $[\text{tg}\alpha_1, \text{tg}\alpha_2]$. Prema tome, u pomenutom intervalu F(V) može biti samo prava linija.

Kad se na osnovu poznate krive G(P) rekonstruiše kriva F(V) onda više nema problema da se odredi izoterma P(V) - prema šestoj Maxwell-ovoj relaciji (3.21) vidi se da P predstavlja negativnu vrednost koeficijenta pravca tangente na krivu F(V). Tako nalazimo izotermu koja je predstavljena na Sl. 13. Vidimo da ona ima oblik poznat iz opšteg kursa fizike u slučaju faznog prelaza tečnost-gas, što i predstavlja jedan primer faznog prelaza prvog reda.

5.2. Ravnoteža faza

1. U okviru ovog paragrafa uglavnom ćemo razmotriti fazne prelaze prvog reda kod jednodimenzionalnih supstanci u slučaju kad se iste mogu posmatrati kao termomehanički sistemi, tj. kad je njihovo stanje opisano samo pomoću pritiska, zapremine i temperature. Ravnotežno stanje sistema određeno je vrednostima dvaju parametara, na primer P i T. U ravnotežnom stanju odgovarajući sistem je obično homogen, ali ima slučajeva kad je sistem u ravnoteži a sastoji se iz dva dela, različite homogenosti, medju kojima postoji kontakt. Takva stanja supstance koja mogu da koegzistiraju u termodinamičkoj ravnoteži nazivamo faze.¹

Postavlja se pitanje kakve moraju biti vrednosti termodinamičkih parametara da bi dve faze mogle da koegzistiraju. Pošto dve faze jedne supstance možemo da razmatramo kao dva podsistema jednog istog termodinamičkog sistema, onda na osnovu zadataka 2.5.7. i 3.4.3. možemo da tvrdimo da u slučaju koegzistencije dveju faza njihovi pritisci moraju biti jednaki

$$P_1 = P_2 \quad , \quad (5.1)$$

njihove temperature moraju biti iste

$$T_1 = T_2 \quad (5.2)$$

¹Bez obzira na intenzivan razvoj fizike faznih prelaza, za sada ne postoji opšta definicija faze. Navedena definicija /18/ je po svemu sudeći najšire prihvaćena. Ipak, ona ne može da se proširi na magnetne sisteme, gde do sada nije primećena koegzistencija feromagnetne i paramagnetne faze.

i njihovi hemijski potencijali moraju biti jednaki

$$\mu_1 = \mu_2 \quad (5.3)$$

Vrednosti pritiska (5.1) i temperature (5.2) određuju, po tzv. Gibbs-ovoj definiciji /14,18/, tačke faznog prelaza prvog reda (u prostoru termodinamičkih parametara), a u slučaju kad u takvim tačkama faze postanu identične, onda kažemo da sistem ima fazni prelaz drugog reda. Prvo ćemo da razmotrimo osobine faznih prelaza prvog reda.

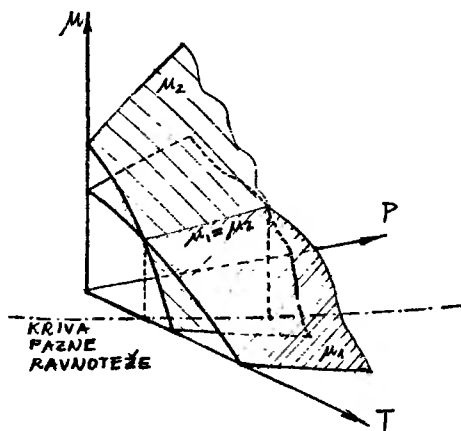
Ako se podsetimo da su pritisak i temperatura prirodne promenljive hemijskog potencijala (Cf. relaciju (3.57)) i ako pritisak i temperaturu pri kojima faze koegzistiraju označimo sa P i T onda prethodna tri uslova možemo da napišemo u obliku

$$\mu_1(P,T) = \mu_2(P,T) \quad (5.4)$$

U prostoru (μ, P, T) funkcionalna zavisnost $\mu_1(P, T)$ određuje izvesnu površ iznad ravni (P, T) . Na isti način u ovom prostoru $\mu_2(P, T)$ određuje neku drugu površ. Iz relacije (5.4) sledi da te dve površi imaju zajedničku liniju koja predstavlja ili njihovu liniju dodira (tangiranja) ili liniju njihovog preseka. Prvi slučaj ne dolazi u obzir ukoliko su Ehrenfest-ova i Gibbs-ova definicija faznog prelaza prvog reda kompatibilne. Stvarno, hemijski potencijal μ je, u stvari, Gibbs-ov termodinamički potencijal po čestici (Cf. odeljak 3.4.1), pa ako bi relacija (5.4) određivala liniju tangiranja površi $\mu_1(P, T)$ i $\mu_2(P, T)$ onda bi to značilo da za odgovarajuće vrednosti P i T Gibbs-ov potencijal ne bi imao skok u svojim prvim izvodima, što bi bilo u suprotnosti sa Ehrenfest-ovom definicijom. Prema tome, ostaje jedino mogućnost da se površi $\mu_1(P, T)$ i $\mu_2(P, T)$ seku, kao što je prikazano na Sl. 14.

Projekcija linije preseka $\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$ na ravan (P, T) određuje tzv. krivu fazne ravnoteže. U slučaju primera sa Sl.14, za one vrednosti pritiska i temperature kojima odgovaraju tačke levo od krive fazne ravnoteže u ravni (P, T) , sistem, ako je u ravnoteži, nalazi se u fazi 1, dok se za vrednosti P i T desno od iste krive sistem nalazi u fazi 2. To sledi iz činjenice da je levo od krive fazne ravnoteže hemijski potencijal μ_1 manji od hemijskog potencijala μ_2 , a desno od iste krive situacija je obrnuta (Cf. teoremu 2 iz odeljka 3.2.1). Faza 2 može postojati i za neke vrednosti P i T levo od krive fazne ravnoteže, isto kao što faza 1 može postojati desno od ove krive, ali se onda

sistem ne nalazi u ravnotežnom stanju već u tzv. metastabilnom stanju.¹



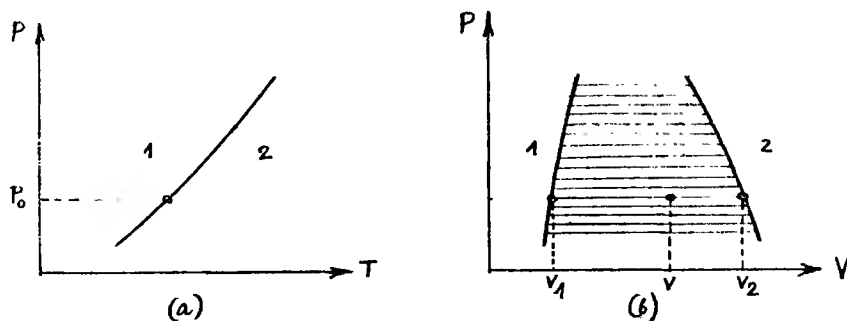
Sl. 14. Linija tačaka faznih prelaza prvog reda $\mu_1 = \mu_2$. Koordinatni početak na slici ne odgovara nultim vrednostima T, P i μ .

Prema tome, i s jedne i s druge strane od krive fazne ravnoteže sistem je u stanju ravnoteže homogen, dok je za vrednosti pritiska i temperature kojima odgovaraju tačke na ovoj krivoj sistem nehomogen – tada koegzistiraju dve faze sistema. Drugim rečima, ako sistem učestvuje u nekom reverzibilnom termodinamičkom procesu, pri kome se pritisak i temperatura menjaju tako da odgovarajuća kriva u ravni (P, T) seče krivu fazne ravnoteže kazaćemo da se u sistemu dešava fazni prelaz prvog reda. Tada sistem prelazi iz jednog homogenog stanja u drugo homogeno stanje prolazeći kroz stanja nehomogenosti², odnosno stanja raslojenosti na dva homogena dela. Da su u pitanju stanja nehomogenosti a ne jedno stanje, bez obzira što se radi o jednoj tački preseka dveju krivih u ravni (P, T) , može se videti ako se ravnoteža faza prikaže u koordinatnoj ravni čija jedna osa predstavlja zapreminu, na primer u ravni (P, V) kao na Sl. 15b. U tom slučaju, za datu količinu supstance, stanjima u kojima faze koegzistiraju odgovaraće određena

¹Hemijski potencijal ravnotežnih stanja predstavljen je na Sl.14. levim delom površi μ_1 i desnim delom površi μ_2 .

²Pri tome su pritisak i temperatura konstanti i odgovaraju tački preseka gore pomenutih krivih.

oblast u ravni a ne samo jedna kriva. To sledi iz činjenice da specifične zapremine nisu iste, a količina supstance koja se nalazi u jednoj od faza menja se u toku procesa.



Sl. 15. Kriva fazne ravnoteže (a) i odgovarajuća oblast koegzistencije faza u ravni (P,V) (b).

Ovde se nameće pitanje koliki se deo supstance nalazi u fazi 1 a koliki u fazi 2 kad čitav sistem ima zapreminu V (Cf. Sl.15b). Odgovor na ovo pitanje nije teško naći ako imamo u vidu da se stepen homogenosti faza ne menja u toku prelaza, što znači da specifične zapremine ostaju nepromenjene, tj. u toku prelaza bilo koja količina faze 1 i bilo koja količina faze 2 imaju respektivno specifične zapremine V_1/M i V_2/M , gde je M ukupna masa posmatranog sistema. Prema tome, ako sa x označimo relativni deo supstance u fazi 1 onda možemo postaviti sledeću jednakost

$$\frac{V}{M} = x \frac{V_1}{M} + (1 - x) \frac{V_2}{M} , \quad (5.5)$$

odakle sledi da je odnos količine supstance u fazi 1 prema količini supstance u fazi 2 određen relacijom

$$\frac{x}{1 - x} = \frac{V_2 - V}{V - V_1} . \quad (5.6)$$

Ova jednostavna relacija poznata je pod nazivom "pravilo poluge".

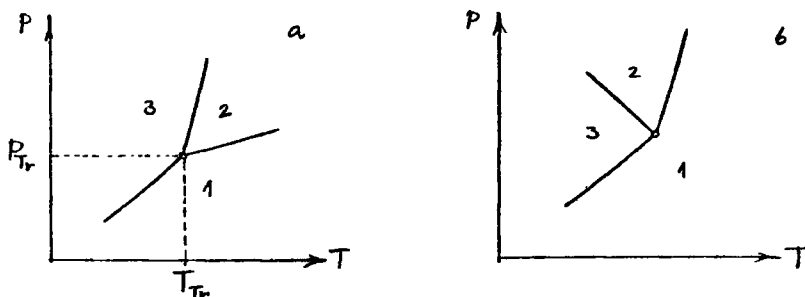
2. Jedna ista supstanca može da ima više faza. Analogno razmatranju u prethodnom odeljku možemo tvrditi da tri faze jedne iste supstance mogu da koegzistiraju ako imaju iste pritiske, temperature i hemijske potencijale

$$P_1 = P_2 = P_3 , \quad T_1 = T_2 = T_3 \quad \text{ i } \quad \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 \quad (5.7)$$

Pošto je hemijski potencijal, u opštem slučaju, funkcija pritiska i temperature onda prethodne uslove možemo da napišemo u obliku

$$\mu_1(P,T) = \mu_2(P,T) \quad \text{i} \quad \mu_2(P,T) = \mu_3(P,T) \quad (5.8)$$

Matematički posmatrano, relacije (5.8) predstavljaju dve jednačine sa dve nepoznate, čija rešenja predstavljaju izolovane tačke u ravni (P,T). To su takozvane trojne tačke, tj. tačke koegzistencije triju faza, odnosno tačke preseka triju linija fazne ravnoteže ($\mu_1 = \mu_2$, $\mu_2 = \mu_3$, $\mu_3 = \mu_1$; Cf. Sl.16a).



Sl. 16. Odnos trojne tačke i krivih fazne ravnoteže: (a) realan slučaj i (b) nemoguć slučaj.

Najpoznatije trojne tačke su tačke koegzistencije triju agregatnih stanja svake supstance (izuzev He^3 i He^4 ; Cf. odeljak 5.4.3). Za vodu ova tačka je određena parametrima $P_{Tr} = 610 \text{ N/m}^2$ i $T_{Tr} = 273,16 \text{ K}$.

Četiri faze jedne iste supstance ne mogu da koegzistiraju. To sledi iz primedbe da bi analogni uslovi koegzistencije kao što su uslovi (5.7) doveli do zahteva da tri jednačine sa dve nepoznate imaju jedinstvena rešenja, što je nemoguće. Naravno, četiri linije u ravni (P,T) mogu da se seku u jednoj tački, međjutim ne treba zaboraviti da se ovde radi o linijama koje su projekcije preseka četiri površi određenih osobina (Cf. Sl.14).

3. Zadatak: Pokazati da ne može postojati fazni dijagram kao na Sl.16b.

Rešenje: Prema Sl.16b. vidi se da u oblasti 2 i 3 površ hemijskog potencijala faze 1 leži ispod površi hemijskih potencijala 2 i 3 (čitalac može u to da se uveri, najjednostavnije, ako jednu tanju svesku rastvori na četiri dela, kao na Sl.14, i ako sredinu sveske postavi iznad krive koja deli oblasti 2 i 3, a

ispod sveske postavi trouglasti lenjir tako da simulira površ μ_1). Prema teoremi 2 iz odeljka 3.2.1, to znači da u oblasti 2 i 3 sistem može da bude u ravnoteži samo ako je u fazi 1, dok bi u oblasti 1 sa Sl.16b sistem morao da bude ili u fazi 2 ili u fazi 3 u zavisnosti od vrednosti pritiska i temperature.

4. Zadatak: Pri faznim prelazima prvog reda sistem apsorbuje ili predaje okolini izvesnu količinu toplote. To je tzv. latentna toplota. Pokazati da ako faza 1 neke supstance egzistira samostalno pri nižim temperaturama od temperatura samostalne egzistencije faze 2, onda se pri faznoj promeni 1→2 apsorbuje toplota.

Rešenje: Pošto se fazni prelaz realizuje pri konstantnoj temperaturi (Cf. odeljak 5.2.1) onda jednostavna integracija jednačine (2.43) daje sledeći izraz za razmenjenu količinu toplote

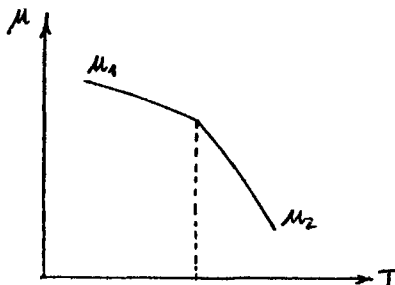
$$Q = T(S_2 - S_1) , \quad (5.9)$$

gde su S_2 i S_1 entropije faze 2 i 1 respektivno. Ako količinu toplote i entropiju računamo po čestici, tj. ako levu i desnu stranu jednakosti (5.9) podelimo sa ukupnim brojem čestica u sistemu, onda prethodni izraz možemo da pišemo u obliku

$$q = T(s_2 - s_1) \quad (5.10)$$

S druge strane, znamo da se fazni prelaz realizuje i pri konstantnom pritisku. Sa Sl. 14. vidimo da presek površi hemijskog potencijala ravnotežnih stanja sa ravni $P = \text{const.}$ izgleda kao na Sl. 17. Odavde možemo da zaključimo da je pri temperaturi prelaza

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_P > \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_P . \quad (5.11)$$



Sl. 17. Zavisnost hemijskog potencijala od temperature pri konstantnom pritisku koji odgovara faznom prelazu prvog reda.

Iz Gibbs-Duhem-ove relacije (3.59) sledi veza izmedju entropije po čestici i parcijalnog izvoda hemijskog potencijala

$$s = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P, \quad (5.12)$$

tako da odnos (5.11) možemo prepisati na sledeći način

$$s_2 > s_1, \quad (5.13)$$

Prema tome, nalazimo da je q iz relacije (5.10) pozitivna veličina, što znači da sistem stvarno apsorbuje toplotu pri faznom prelazu $1 \rightarrow 2$.

5.3. Clausius-Clapeyron-ova jednačina i Ehrenfest-ove jednačine

1. Iz uslova fazne ravnoteže (5.4) sledi relacija koja povezuje nagib krive fazne ravnoteže sa veličinama po kojima se faze razlikuju. Diferenciranjem jednačine (5.4) po T , pretpostavljajući samo one vrednosti T i P koje određuju krivu fazne ravnoteže, nalazimo

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial T} + \frac{\partial \mu_1}{\partial P} \frac{dP}{dT} = \frac{\partial \mu_2}{\partial T} + \frac{\partial \mu_2}{\partial P} \frac{dP}{dT}, \quad (5.14)$$

gde prisustvo istog člana $\frac{dP}{dT}$ s leve i s desne jednakosti naglašava da je u pitanju diferenciranje duž određene krive u ravni (P,T) . Koristeći relaciju (5.12) i sličnu relaciju

$$v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T, \quad (5.15)$$

koja takodje sledi iz Gibbs-Duhem-ove relacije, jednačinu (5.14) možemo da prepíšemo na sledeći način

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}, \quad (5.16)$$

a odavde i iz formule (5.10) nalazimo

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)}. \quad (5.17)$$

Ovo je poznata Clausius-Clapeyron-ova jednačina. Ona određuje nagib krive fazne ravnoteže u ravni (P,T) . Iz nje, na primer,

sledi da je kriva fazne ravnoteže između tečnog i gasovitog agregatnog stanja neke supstance, tzv. kriva ispravanja, ima uvek pozitivan nagib ($\frac{dP}{dT} > 0$). Zaista, zapremina po čestici manja je u tečnom stanju nego u gasovitom ($v_1 < v_2$) i, pored toga, tečno stanje samostalno egzistira na nižim temperaturama od temperatura samostalne egzistencije gasovite faze ($q > 0$).

2. Prema originalnoj Ehrenfest-ovoj definiciji u slučaju faznog prelaza drugog reda prvi izvodi termodinamičkih potencijala su neprikidni, dok drugi izvodi skokovito menjaju svoje vrednosti. To, na primer, znači da se entropija i zapremina menjaju kontinuirano (Cf. relacije (5.12) i (5.15)). Tako je tada latentna toplota jednaka nuli ($S_2 = S_1$), pa Clausius-Clapeyron-ovu jednačinu (5.17) ne bismo mogli da primenimo za analizu faznog dijagrama tamo gde se neka kriva fazne ravnoteže završava tačkom faznog prelaza drugog reda, ili prelazi u liniju faznih prelaza drugog reda.

U takvoj situaciji Ehrenfest je levu stranu relacije (5.16) izjednačio sa graničnom vrednošću desne strane. Pošto se na desnoj strani relacije (5.16) pojavljuje odnos tipa 0/0, diferenciranjem brojitelja i imenitelja po T i P dobija se

$$\frac{dP}{dT} = \left(\frac{\partial s_2}{\partial T} - \frac{\partial s_1}{\partial T} \right) / \left(\frac{\partial v_2}{\partial T} - \frac{\partial v_1}{\partial T} \right) = \Delta C_P / \left[T \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] \quad (5.18)$$

i

$$\frac{dP}{dT} = \left(\frac{\partial s_2}{\partial P} - \frac{\partial s_1}{\partial P} \right) / \left(\frac{\partial v_2}{\partial P} - \frac{\partial v_1}{\partial P} \right) = -\Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P / \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad (5.19)$$

de su u stvari brojitelj i imenitelj relacije (5.16) prvo pomnoženi sa ukupnim brojem čestica u sistemu, tako da se pojavljuje S umesto s , i V umesto v . Pored toga iskorišćene su relacije (3.50) i (4.6), a simbol Δ označava skok u drugim izvodima termodinamičkih potencijala ($C_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P$, $\frac{\partial V}{\partial T} = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}$).

Iz relacija (5.18) i (5.19) slede tzv. Ehrenfest-ove jednačine

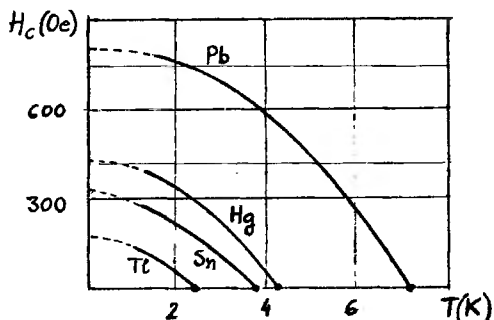
$$\Delta C_P = -T \left(\frac{dP}{dT} \right)^2 \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (5.20)$$

i

$$\Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \frac{dP}{dT} \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (5.21)$$

Treba primetiti da prva jednačina određuje skok toplotnog kapaciteta u funkciji od skoka izotermne kompresibilnosti, a druga jednačina određuje skok koeficijenta toplotnog širenja takodje u funkciji od skoka izotermne kompresibilnosti u tački faznog prelaza drugog reda.

3. Zadatak: Na niskim temperaturama neki metali i legure postaju superprovodnici. U superprovodnoj fazi zapaža se proticanje električne struje bez otpora. Ovu pojavu je otkrio Kamerlingh Onnes 1911. godine. Kasnije, 1933. godine, W.Meissner i R.Ochsenfeld utvrdili su da se sistem u superprovodnoj fazi ponaša kao idealan dijamagnetik - u superprovodnoj fazi magnetna indukcija B je jednaka nuli. To je tzv. Meissner-ov efekt. Medjutim, kad spoljašnje magnetno polje postane veće od određenog kritičnog polja $H_C(T)$, superprovodna faza s nestaje i sistem prelazi u normalnu metalnu fazu n . Prelaz je prvog reda za $T < T_0$, dok je za $T = T_0$ i $H_C = 0$ prelaz drugog reda. Na Sl. 18. prikazana je zavisnost kritičnog polja H_C od temperature u slučaju nekoliko tzv. superprovodnika I vrste.



Sl. 18. Zavisnost kritičnog polja superprovodnika od temperature. Superprovodna faza egzistira ispod krive $H_C(T)$ a normalna iznad iste krive.

Odrediti latentnu toplotu prelaza $s \rightarrow n$ pri $T < T_0$ i razliku toplotnih kapaciteta superprovodne i normalne faze.

Rešenje: U bilo kojoj tački na krivoj $H_C(T)$ hemijski potencijali superprovodne i normalne faze moraju biti jednaki. To znači da su jednaki i odgovarajući Gibbs-ovi termodinamički potencijali

$$G(n) = G(s) \quad (5.22)$$

i njihovi odgovarajući priraštaji

$$dG^{(n)} = dG^{(s)} . \quad (5.23)$$

Pošto je glavna termodinamička razlika između dveju faza njihovo ponašanje u magnetnom polju (efekte izazvane promenom pritiska zanemarujemo) za $G^{(n)}$ i $G^{(s)}$ koristićemo izraz (3.25). Prema Born-ovom četvorouglu sa Sl. 7. i prema relaciji (5.23) nalazimo¹

$$-S^{(n)}dT - \mu_0 M^{(n)}dH_c = -S^{(s)}dT - \mu_0 M^{(s)}dH_c, \quad (5.24)$$

gde su $M^{(n)}$ i $M^{(s)}$ projekcije na pravac polja ukupnih magnetnih momenata sistema u normalnoj i superprovodnoj fazi, respektivno.² Na sličan način su označene i odgovarajuće entropije.

Iz jednakosti (5.24) možemo dobiti sledeći izraz

$$-\frac{dH_c}{dT} = \frac{S^{(n)} - S^{(s)}}{\mu_0 (M^{(n)} - M^{(s)})} . \quad (5.25)$$

Ovaj izraz je analogan Clausius-Clapeyron-ove jednačine (5.16).

U opštem slučaju postoji sledeća veza između magnetne indukcije \vec{B} , jačine magnetnog polja \vec{H} i magnetizacije sistema $\vec{\mathcal{M}}$

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{\mathcal{M}}) . \quad (5.26)$$

U slučaju superprovodne faze $\vec{B} = 0$ pa odatle sledi da je $\vec{\mathcal{M}} = -\vec{H}$, tako da za $M^{(s)}$ možemo pisati

$$M^{(s)} = -VH_c , \quad (5.27)$$

gde je V zapremina sistema. S druge strane, u normalnoj fazi metali su (izuzev feromagnetnih metala kao što je gvoždje) gotovo nemagnetni tako da je $\vec{\mathcal{M}} = 0$ i $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$, odnosno $M^{(n)} = 0$. Prema tome, iz relacije (5.25) nalazimo

$$S^{(n)} - S^{(s)} = -\mu_0 V H_c \frac{dH_c}{dT} , \quad (5.28)$$

¹Ovde treba ponoviti primedbu iz odeljka 1.6.3. da se za sve opšte formule, koje za magnetne sisteme slede iz osnovnih zakona termodinamike, razlika između CGSM i SI sistema jedinica sastoji jedino u tome što se u drugom slučaju H množi sa konstantom μ_0 . Medjutim, formule koje su direktne karakteristike sistema, kao što su jednačine stanja, ispoljavaju veće razlike. U gornjem primeru ove druge formule su jednostavnije u SI sistemu.

²Pretpostavljamo da je sistem izotropan i da je u obliku tankog i dugačkog cilindra čija je osa paralelna sa pravcem jačine polja H , a za polje pretpostavljamo da je homogeno.

a odavde, množenjem leve i desne strane jednakosti sa T , dobijamo izraz za latentnu toplotu prelaza

$$Q = T(S^{(n)} - S^{(s)}) = -\mu_0 VT H_c \frac{dH_c}{dT} . \quad (5.29)$$

Pošto je prema eksperimentalnim podacima $\frac{dH_c}{dT}$ negativna veličina (Cf. Sl. 18), iz prethodne relacije zaključujemo da je $S^{(n)} > S^{(s)}$. U statističkoj mehanici biće pokazano da je entropija u izvesnom smislu mera neuredjenosti sistema. To onda znači da je superprovodna faza uredjenija od normalne faze. Pored toga, iz iste relacije (5.29) vidimo da je $Q = 0$ u slučaju $T = 0$, kad je $\frac{dH_c}{dT} = 0$. (u skladu sa trećim zakonom termodinamike, Cf. relacije (4.6)), i slučaju $T = T_0$ kad je $H_c = 0$.

Diferenciranjem jednačine (5.28) po T a zatim množenjem sa T nalazimo

$$T \frac{dS^{(n)}}{dT} - T \frac{dS^{(s)}}{dT} = -\mu_0 VT \frac{d}{dT} \left(H_c \cdot \frac{dH_c}{dT} \right) , \quad (5.30)$$

što možemo pisati i u obliku

$$C^{(s)} - C^{(n)} = \mu_0 VT \left(\frac{dH_c}{dT} \right)^2 + \mu_0 VT H_c \frac{d^2 H_c}{dT^2} , \quad (5.31)$$

gde su $C^{(s)}$ i $C^{(n)}$ toplotni kapaciteti superprovodne i normalne faze, respektivno. Relacija (5.31) može da se iskoristi za određivanje razlike u toplotnim kapacitetima na osnovu eksperimentalnih podataka o magnetnom ponašanju superprovodnika.

Konačno, u slučaju kad je $T = T_0$ i $H_c = 0$ iz relacije (5.31) dobijamo

$$(C^{(s)} - C^{(n)})_{T=T_0} = \mu_0 VT_0 \left(\frac{dH_c}{dT} \right)_{T=T_0}^2 . \quad (5.32)$$

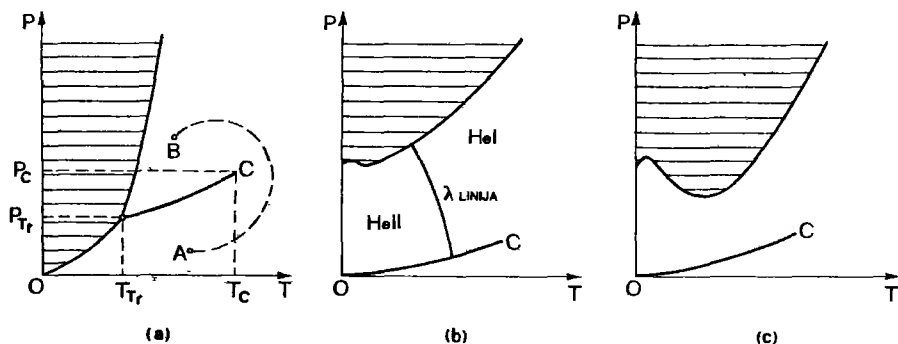
Ovo je tzv. Rutgers-ova jednačina. Ona određuje skok toplotnog kapaciteta superprovodnika u tački faznog prelaza drugog reda. Vidimo da taj skok može da se odredi na osnovu merenja nagiba krive $H_c(T)$ za $T = T_0$.

5.4. Kritična tačka

1. Fazni prelazi kod superprovodnika, koje smo razmotrili u prethodnom paragrafu, predstavljaju jednu od malog broja situacija

kad se linija faznih prelaza prvog reda završava tačkom faznog prelaza drugog reda (Cf. Sl.18). U opštem slučaju, linija tačaka faznih prelaza prvog reda, ako se ne grana u druge slične linije, završava se tzv. kritičnom tačkom, ili prelazi u liniju kritičnih tačaka. Ovde ćemo razmotriti najjednostavniji slučaj kritične tačke kad dve faze predstavljaju dva agregatna stanja neke jednodokomponentne supstance. Pored toga, proučićemo kritične tačke u kojima feromagnetna faza prelazi u paramagnetnu fazu.

2. Fazni dijagrami u ravni (P,T) za skoro sve jednodokomponentne supstance izgledaju kao dijagram na Sl. 19a, gde šrafirana oblast prikazuje one vrednosti P i T za koje se supstanca nalazi u čvrstom-kristalnom stanju. Izuzetak je helijum, koji predstavlja jedinu supstancu u prirodi koja se u blizini apsolutne nule nalazi u tečnom stanju (Cf. Sl. 19b i c). Prvo ćemo proučiti standardni dijagram.

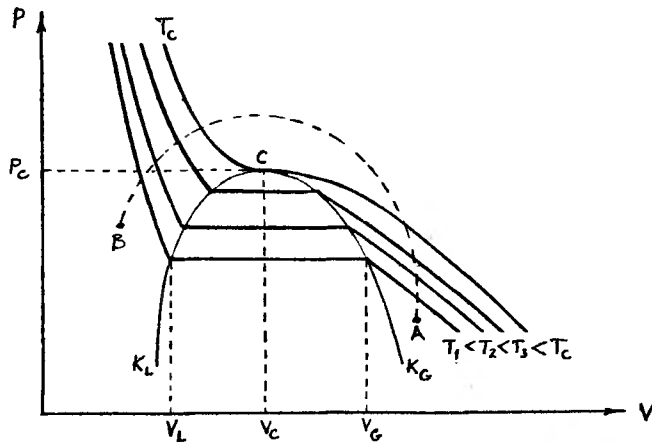


Sl. 19. Fazni dijagrami jednodokomponentnih supstanci:
(a) standardni slučaj, (b) He^4 i (c) He^3 .

Oblast egzistencije čvrste faze ograničena je krivom sublimacije (koja se proteže od koordinatnog početka $T = 0$ i $P = 0$ do trojne tačke) i krivom topljenja. Kriva sublimacije predstavlja krivu fazne ravnoteže između čvrstog i gasovitog agregatnog stanja. Treba primetiti da u skladu sa trećim zakonom termodinamike (Cf. relaciju (4.7)), ova kriva tangira T-osu u blizini $T = 0$. Kriva topljenja predstavlja krivu fazne ravnoteže čvrste i tečne faze. Kriva sublimacije i kriva topljenja sastaju se u trojnoj tački sa krivom isparavanja, koja predstavlja krivu fazne ravnoteže tečne i gasovite faze.

Kriva isparavanja počinje u tački egzistencije sva tri

agregatna stanja, a završava se tzv. kritičnom tačkom. U blizini ove tačke ponašanje sistema je veoma neobično. Pre svega, iznad temperature T_c i iznad pritiska P_c , koji zajedno određuju kritičnu tačku C (Cf. Sl.19a) a koje respektivno zovemo kritična temperatura i kritični pritisak, ne postoje različite faze odgovarajuće supstance. Drugim rečima, razlike medju fazama nestale su u kritičnoj tački - faze su postale identične.

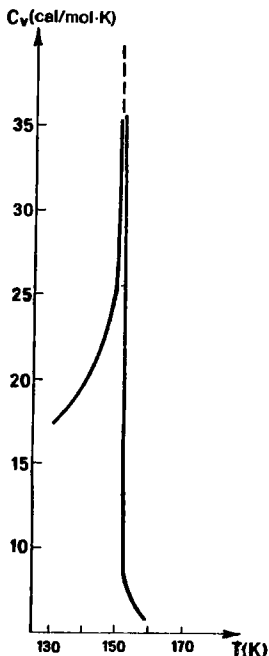


Sl. 20. Shematski prikaz izoterme (T_1, T_2, T_3) koje prolaze kroz oblast koegzistencije tečne i gasovite faze (oblast ograničenu krivom K_LCK_G).

Na Sl. 20. shematski je predstavljeno nekoliko izoterme koje odgovaraju temperaturama manjim od kritične i koje prolaze kroz oblast koegzistencije tečne i gasovite faze (Cf. Sl. 13 i Sl. 15). Vidi se da razlika $V_G/M - V_L/M$ (ovde je M ukupna masa sistema), izmedju specifičnih zapremina gasa i tečnosti (liquidum), postaje sve manja kako se temperatura povećava i približava kritičnoj temperaturi. Na kritičnoj temperaturi specifične zapremine gasa i tečnosti, pa prema tome i odgovarajuće gustine, postaju jednake, a time nestaje kvantitativna razlika izmedju odgovarajućih faza.

Pošto u kritičnoj tački nestaju razlike medju fazama, to znači da ako parametre stanja sistema menjamo tako da zaobidjemo kritičnu tačku (odgovarajući procesi predstavljeni su isprekidanim linijama AB na Sl. 19a i Sl. 20) da će onda doći do kontinuirane promene faza, pri čemu ni u jednom momentu ne bi došlo do raspadanja sistema na dve faze niti bi se bilo koji parametar stanja skokovito promenio. Kako ovo zaobilazjenje može da prolazi i

beskonačno blizu kritične tačke, odatle sledi da funkcije stanja sistema (entropija, unutrašnja energija itd.) ne ispoljavaju skokovitu promenu u kritičnoj tački. Posebno, to znači da u kritičnoj tački latentna toplota postaje jednaka nuli. Funkcije odziva u kritičnoj tački, za razliku od faznog prelaza drugog reda, mogu da divergiraju, kao što indiciraju eksperimentalni rezultati za Ar na Sl. 21. prema referenci /19/.



Sl. 21. Zavisnost specifične toplote C_V argona od temperature u okolini T_C i za $V = V_C$.

veće pritiske ne može biti primećena kritična tačka, zbog principijelne razlike u simetriji između tečne i kristalne faze koja ne može neprimetno da se pojavi ili nestane, drugi veruju da pri velikim pritiscima, kakvi postoje unutar zvezda, sve supstance prelaze u stanje jonizovane plazme, čak i pri najnižim temperaturama, tako da tada nema skokovitog prelaza između kristalnog, tečnog i gasovitog stanja.¹

Postavlja se pitanje da li se i kriva topljenja završava kritičnom tačkom. Ovo pitanje je staro isto toliko koliko i sam pojam kritične tačke, kao što se vidi iz sledeće primedbe iz članka T.Andrews-a, u kome on saopštava o svom otkriću kritične tačke na krivoj isparavanja kod CO_2 : "Jedan daleko teži problem ostaje da bude rešen - moguća kontinuiranost između tečnog i čvrstog stanja materije... Ali ovo mora biti predmet budućih istraživanja" /20/. Bez obzira što je postavljeno pitanje veoma staro, do danas nije dat definitivni odgovor. I za najveće pritiske koji se mogu realizovati u laboratorijskim uslovima nije primećeno da se kriva topljenja završava kritičnom tačkom. Dok neki fizičari veruju da ni za

¹Osnovne osobine jonizovane plazme čitalac može da upozna iz udžbenika /21/.

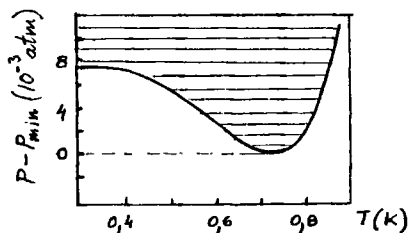
3. Na početku prethodnog odeljka pomenuli smo da je helijum jedina supstanca u prirodi koja se u blizini apsolutne nule nalazi u tečnom stanju. Ovde ćemo navesti osnovne karakteristike faznih dijagrama He^4 i He^3 . U stvari, dugo se verovalo da je helijum najinertniji gas i da ne može biti kondenzovan u tečno stanje. Ipak, Kamerlingh Onnes je 1908. godine uspeo da kondenzuje helijum.

Prema savremenim merenjima kritična tačka tečnost-gas za He^4 ima u ravni (P,T) sledeće koordinate $P_c = 2,24$ atm i $T_c = 5,19\text{K}$ /22/. Kriva topljenja asimptotski seče¹ P-osu tek kad je $P = 24,96$ atm. Ono što je kod He^4 najinteresantnije to je da se levo od tzv. λ -linije (Cf. Sl.19b), koja se sa krivom isparavanja sastaje u tački $P = 0,0497$ atm i $T = 2,172$ K a sa krivom topljenja u tački $P = 29,7$ atm i $T = 1,763$ K, pojavljuje tzv. superfluidna faza. Ova faza ima niz najneobičnijih osobina od kojih je najzapaženija bezviskozno - superfluidno proticanje kroz kapilare malih poprečnih preseka.² Prelazak iz normalne faze (HeI) u superfluidno fazu (He II) i obratno, praćen je nizom kritičnih pojava. U tom smislu λ -linija predstavlja jedan od najlepših primera linije kritičnih tačaka.

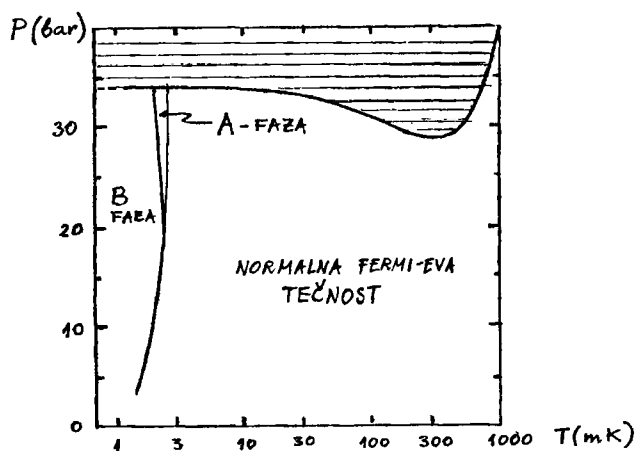
Važno je da se zapazi da su fazni dijagrami na Sl. 19 predstavljeni shematski i nesrazmerno, sa ciljem da se istaknu skoro svi delovi dijagrama. Na primer, kad bi osa P imala jednu linearnu skalu donji kraj λ -linije ležao bi gotovo na T osi ($P \approx 0,05$ atm) ako bi na istom crtežu bio predstavljen i drugi kraj λ -linije ($P \approx 30$ atm). Ipak na Sl. 19b nije bilo moguće pokazati da kriva topljenja asimptotski seče P osu pod pravim uglom, $\frac{\partial P}{\partial T} \rightarrow 0$, kod $T \rightarrow 0$, u skladu sa trećim zakonom termodinamike. (Cf. drugu relaciju (4.7)). To se jasno vidi na Sl. 22. koja je nacrtana prema postojećim eksperimentalnim podacima.

¹Ovde je termin "asimptotski" upotrebljen u sledećem smislu. Kriva topljenja He^4 kao funkcija temperature poznata je samo do onih najnižih temperatura koje se danas mogu realizovati u laboratoriji (Cf. 4.2.4.), a nepoznata je na čitavom "beskonačnom putu" (ako se temperatura meri na logaritamskoj skali) do apsolutne nule. Tako pomenuta tačka preseka predstavlja ekstrapolaciju poznatih tačaka krive topljenja, mada nikad ne postaje njen sastavni deo, slično tome kao što se asimptota neke krive nikad ne spoji sa samom krivom.

²Osobine superfluidne faze moguće je objasniti samo pomoću kvantne statističke mehanike /23/.



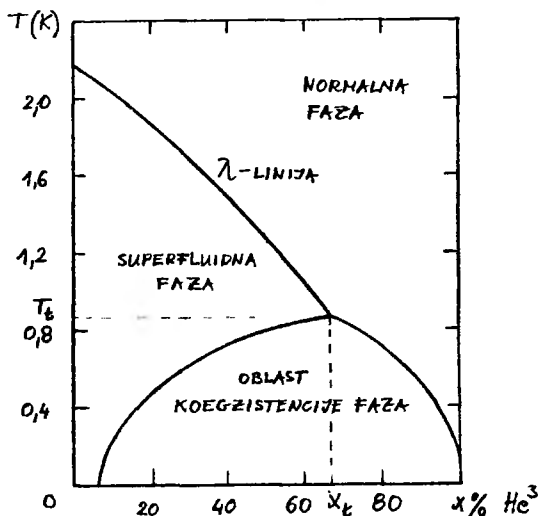
Sl. 22. Zavisnost krive topljenja He^4 od temperature u blizini apsolutne nule (Cf. Sl. 19b).



Sl. 23. Fazni dijagram He^3 u blizini apsolutne nule.

Prethodna primedba još je umesnija u slučaju He^3 (Cf. Sl. 19c). Kritična tačka kojom se završava kriva fazne ravnoteže tečnost-gas za He^3 leži skoro dva puta niže u ravni (P, T) , jer je $P_c = 1,133 \text{ atm}$ a $T_c = 3,309 \text{ K}$, nego odgovarajuća kritična tačka za He^4 . Pored toga kriva topljenja za He^3 asimptotski seče P osu u tački $P = 33,87 \text{ atm}$ i $T = 0$, što znači da možemo reći da u blizini apsolutne nule He^3 prelazi u čvrsto stanje tek pri pritisku od oko 34 atm. Na Sl. 23. prikazan je deo faznog dijagrama He^3 prema postojećim eksperimentalnim podacima. Vidi se da je koeficijent pravca krive topljenja u blizini $T = 0$ jednak nuli. Na istoj slici prikazane su oblasti, A i B, u kojima He^3 ima slične osobine kao He^4 u superfluidnoj fazi. Oblasti A i B odeljene su od oblasti u kojoj se He^3 ponaša kao tzv. normalna Fermi-eva

tečnost linijom kritičnih tačaka, dok linija koja razdvaja oblasti A i B predstavlja liniju tačaka faznih prelaza prvog reda. Faze A i B razlikuju se po svom ponašanju u magnetnom polju. Njihove osobine predstavljaju predmet savremenih teorijskih i eksperimentalnih istraživanja. Ovde treba primetiti da su faze A i B otkrivene gotovo 35 godina posle otkrića superfluidne faze He^4 (1938-1972), što nije čudno ako se zapazi da se faze A i B pojavljuju na skoro hiljadu puta nižim temperaturama.



Sl. 24. Uticaj smeše He^3 i He^4 na superfluidnost He^4 .

Na kraju ovog odeljka umereno je da se postavi pitanje kako prisustvo jednog izotopa He utiče na termodinamičko ponašanje drugog izotopa.¹ Na Sl. 24 prikazan je fazni dijagram He^4 u zavisnosti od procentualnog prisustva² He^3 . Vidimo da se λ -linija proteže do veoma visokog procenta He^3 . U tzv. trikritičnoj tački, $T_c = 0,87$ K i $x_c = 67\% / 26\%$, λ -linija se račva u dve linije faznih prelaza prvog reda. Ove dve linije ograničavaju oblast koegzistencije superfluidne i normalne faze. Za odgovarajuće vrednosti T i x u gravitacionom polju superfluidna faza leži ispod normalne faze, pošto ima više težih izotopa He^4 , nego normalna faza

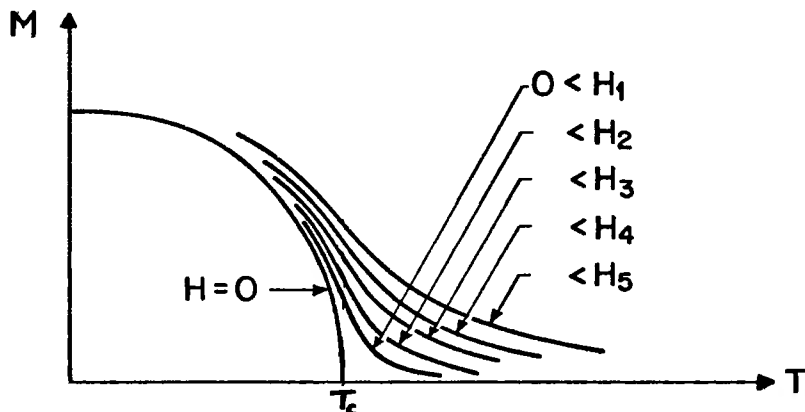
¹U prirodnoj smeši na oko milion atoma He^4 dolazi jedan atom He^3 .

²Uticaj prisustva He^4 na fazni dijagram He^3 , kao što je onaj na Sl. 23, do sada nije ispitivan.

na sličan način kao što se u oblasti koegzistencije tečne i gasovite faze neke supstance tečna faza nalazi ispod gasovite faze.

4. Ovde treba naglasiti da su fazni dijagrami na Sl. 19, Sl. 22 i Sl. 23 u izvesnom smislu nekompletni - izostavljene su čitave linije faznih prelaza prvog reda unutar šrafiranih oblasti, tj. za one vrednosti P i T za koje se sistem nalazi u čvrstom stanju. Takve linije ograničavaju oblasti egzistencije različitih kristalnih struktura. (na primer, kod He^4 , i kod He^3 , moguće su tri vrste kristalne strukture). U ovim oblastima neke supstance (na primer Fe , Ni , Co , CrBr_3 , EuO) mogu da imaju linije kritičnih tačaka koje iste oblasti dele na dva dela - jedan deo odgovara onim vrednostima pritiska i temperature kad se kristal nalazi u feromagnetnoj fazi, a drugi deo odgovara paramagnetnoj fazi. Takve supstance nazivaju se feromagnetici. One vrednosti temperature koje odredjuju liniju kritičnih tačaka poznate su kao Curie-ove temperature. Promena faze može biti izazvana promenom pritiska (u praksi su za to potrebni veoma veliki pritisci), ili promenom temperature pri fiksiranom pritisku.

Osnovna karakteristika feromagnetne faze je postojanje tzv. spontane magnetizacije kad je spoljašnje magnetno polje jednako nuli. Prelaskom u paramagnetnu fazu spontana magnetizacija nestaje i obratno, prelaskom iz paramagnetne u feromagnetnu fazu spontana magnetizacija se pojavljuje.



Sl. 25. Shematski prikaz magnetizacije jednodomenskog feromagnetika za različite vrednosti jačine spoljašnjeg magnetnog polja ($H_i < H_{i+1}$). Sve krive za $H \neq 0$ asimptotski se približavaju krivoj za $H = 0$ kod $T \rightarrow 0$.

Na Sl. 25 shematski je prikazana magnetizacija idealnog slučaja jednodomenskog feromagnetika za nekoliko različitih vrednosti jačine polja, uključujući i spontanu magnetizaciju ($H = 0$). Ono što razlikuje feromagnetnu fazu od paramagnetne faze jeste spontana magnetizacija $M_0(T)$ koja teži nuli kad se povećava temperatura, tj. kad $T \rightarrow T_c$. Na sličan način konačna razlika specifičnih zapremina $V_G/M - V_L/M$, odnosno razlika gustina $\rho_L - \rho_G = \Delta\rho$, diskriminiše tečnu i gasovitu fazu neke supstance, a kad temperatura raste i približava se kritičnoj temperaturi odozdo ($T \rightarrow T_c^-$) onda $\Delta\rho \rightarrow 0$. To je jedna od prvih formalnih sličnosti između kritične tačke kod feromagnetika i kritične tačke tečnost-gas. O nekim drugim sličnostima biće reči u sledećem paragrafu.

5.5. Kritični indeksi

1. Ponašanje sistema u blizini kritične tačke je zaista fenomenalno - osnovne funkcije odziva sistema divergiraju. Zbog toga ni eksperimentalan ni teorijski pristup kritičnim pojavama nije jednostavan, pa izučavanje ovih pojava predstavlja jedan od osnovnih problema savremene fizike. Počev od šezdesetih godina ovog veka ponašanje funkcija odziva u blizini kritične tačke opisuje se pomoću tzv. kritičnih indeksa ili kritičnih eksponenata.

Pošto ovde nas uglavnom interesuju termodinamička stanja u neposrednoj blizini kritične tačke, umesto uobičajenih termodinamičkih parametara uvešćemo veličine koje mere odstupanje od kritičnih vrednosti parametara. Tako u slučaju kritične tačke tečnost-gas definišemo sledeće veličine

$$t = \frac{T - T_c}{T_c}, \quad \rho = \frac{P - P_c}{P_c} \quad \text{i} \quad v = \frac{V - V_c}{V_c} \quad (5.33)$$

gde su T_c , P_c i V_c kritična temperatura, kritičan pritisak i kritična zapremina¹ (Cf. Sl.20). Na sličan način, u slučaju kritične tačke feromagnetika stanja sistema opisujemo pomoću veličina

$$t = \frac{T - T_c}{T_c}, \quad m = \frac{M}{M_\infty} \quad \text{i} \quad h = \frac{\mu H}{kT_c}, \quad (5.34)$$

gde je M_∞ maksimalna magnetizacija koju sistem može da ima (kad

¹U ovom paragrafu nećemo upotrebljavati zapreminu po čestici, što smo u prethodnim paragrafima označavali takođe sa v .

$H \rightarrow \infty$ ili kad $T \rightarrow 0$), μ je intenzitet elementarnog magnetnog momenta sistema, a k je Boltzmann-ova konstanta. Treba primetiti da su sve veličine definisane relacijama (5.33) i (5.34) bezdimenzionalne i da su u odgovarajućim kritičnim tačkama jednake nuli.

Na osnovu eksperimentalnih i teorijskih rezultata prihvaćeno je da se nastajanje razlike u gustini između tečne i gasovite faze može u blizini kritične tačke opisati pomoću stepene funkcije

$$\frac{\rho_L(T) - \rho_G(T)}{2\rho_c} = \beta (-t)^\beta, \quad T \rightarrow T_c^- \quad (5.35)$$

gde je ρ_c kritična gustina odgovarajuće supstance. Za β i β pretpostavlja se da su pozitivne konstante. Prva veličina obično se naziva kritična amplituda, a β je poznato kao kritični indeks ili kritični eksponent.

Slično prethodnom, pretpostavlja se da spontana magnetizacija feromagnetika iščezava u skladu sa stepenom zakonitošću

$$m = \beta (-t)^\beta, \quad T \rightarrow T_c^- \quad (5.36)$$

gde su β i β pozitivne konstante, koje, jasno, ne moraju da imaju iste vrednosti kao odgovarajuće konstante u formuli (5.35). Ispostavlja se da β ima različite vrednosti za različite tečnosti, a isto tako i za različite magnetike. Međutim, β za skoro sve tečnosti i magnetike iznosi oko 0,3, s tim što je za tečnosti druga decimala 5 ($\beta \approx 0,35$) dok kod magnetika postoji veća varijacija u drugoj decimali. Pri tome, treba naglasiti da prema današnjim eksperimentalnim uslovima zakonitosti (5.35) i (5.36) mogu, u najboljem slučaju, da se provere do $t \sim 10^{-6}$. Manje vrednosti t je teško realizovati.

U blizini kritične tačke tečnost-gas pretpostavlja se da kompresibilnost divergira na sledeći način

$$\frac{k_T}{k_T^0} = \begin{cases} \zeta' (-t)^{-\delta'} & , \quad T < T_c, \rho = \rho_L(T) \text{ ili } \rho = \rho_G(T) \\ \zeta t^{-\delta} & , \quad T > T_c, \rho = \rho_c \end{cases} \quad (5.37)$$

gde su kritični indeksi δ' i δ pozitivni i u opštem slučaju, različiti. k_{T0}^0 je izotermska kompresibilnost koju bi ista supstanca imala u stanju idealnog gasa, kad bi pri kritičnim vrednostima parametara (T_c, ρ_c, V_c) mogla da egzistira kao idealan gas. Prema

jednačini (1.9) i prema definiciji (2.48) nije teško proveriti da je $K_T^0 = m/kT_c \zeta_c$, gde je m , na ovom mestu, masa jedne čestice supstance.

Za susceptibilnost magnetnog sistema pretpostavlja se da divergira na sličan način kao kompresibilnost tečnog sistema.

$$\chi_T = \begin{cases} \zeta' (-t)^{-\gamma'} & , \quad T < T_c, \quad h = 0 \\ \zeta t^{-\gamma} & , \quad T > T_c, \quad h = 0 \end{cases} \quad (5.38)$$

gde je χ_T definisano relacijom (2.52), ali sada za bezdimenzionalne veličine m i h umesto M i H . Kritične amplitude ζ' i ζ , definisane relacijama (5.37) i (5.38), variraju od supstance do supstance, ali zato γ skoro za sve tečnosti iznosi 1,2 dok je kod magnetika u većini slučajeva γ nešto veće od 1,3. Kritični eksponent γ' je teže odrediti nego γ , ali postoje indikacije na osnovu kojih možemo prihvatiti da je $\gamma' \approx \gamma$.

Promena termodinamičkih parametara duž kritične izoterme opisuje se u slučaju kritične tačke tečnost-gas relacijom

$$p = \mathcal{D} \left| \frac{p - p_c}{p_c} \right|^\delta \operatorname{sgn}(p - p_c), \quad T = T_c, \quad p \rightarrow p_c, \quad (5.39)$$

odnosno relacijom

$$h = \mathcal{D} |m|^\delta \operatorname{sgn}(m), \quad T = T_c, \quad m \rightarrow 0, \quad (5.40)$$

u slučaju kritične tačke kod magnetnih sistema. Ovde je $\operatorname{sgn}(x)$ jednako +1 ili -1 u zavisnosti od toga da li je $x > 0$ ili je $x < 0$, dok je $\operatorname{sgn}(0) = 0$. Kao i ostale kritične amplitude tako i \mathcal{D} zavisi od supstance čije se kritično ponašanje posmatra. Medjutim, kritični indeks δ ne samo da je gotovo isti za sve tečnosti ($\delta \approx 4,5$) već je približno jednak vrednosti koja je izmerena kod većine magnetika ($\delta \approx 4,3$).

Pored kompresibilnosti i susceptibilnosti pretpostavljamo da i toplotni kapaciteti divergiraju u blizini kritične tačke (Cf. Sl. 21), i to na sledeći način u slučaju sistema tečnost-gas

$$C_V = \begin{cases} \mathcal{A}' (-t)^{-\alpha'} & , \quad T < T_c, \quad p = p_L(T) \text{ ili } p = p_c(T) \\ \mathcal{A} t^{-\alpha} & , \quad T > T_c, \quad p = p_c \end{cases} \quad (5.41)$$

odnosno, u slučaju magnetnih sistema

$$C_h = \begin{cases} \mathcal{A}'(-t)^{-\alpha'} & , \quad T < T_c, \quad h = 0 \\ \mathcal{A} t^{-\alpha} & , \quad T > T_c, \quad h = 0 . \end{cases} \quad (5.42)$$

Kritične amplitude \mathcal{A}' i \mathcal{A} zavise od vrste supstance. Za kritične indekse α' i α pretpostavlja se da su pozitivni. Merenja ukazuju da su α' i α male veličine - za sistem tečnost-gas u većini slučajeva je $\alpha' \approx \alpha \approx 0,1$, a kod magnetika ovi kritični indeksi mogu biti još manji, uključujući i nultu vrednost.

Ako je kritični indeks neke veličine, za koju se pretpostavlja da divergira jednak nuli, to još ne znači da je ista konačna u kritičnoj tački. Ona može da divergira "logaritamski", tj. kao veličina $\ln t$. U stvari, opšta definicija kritičnog indeksa x veličine $f(t)$ data je relacijom

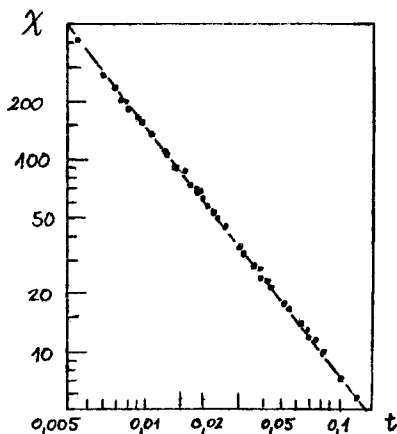
$$x = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\ln |f(t)|}{\ln |t|} . \quad (5.43)$$

Ova definicija uključuje sve gore navedene slučajeve, a i mogućnost da veličina logaritamski divergira ($x = 0$). Na kraju, napomenimo da ima slučajeva kad jedna funkcija odziva divergira u blizini kritične tačke dok druga ima izražen maksimum u kritičnoj tački, sa singularitetom u prvom izvodu. Tako je na primer kod Fe, i kod većine magnetika, čija susceptibilnost divergira a čija specifična toplota ima oštar maksimum u Curie-ovoj tački /27,28/.

2. Obično se postavlja pitanje - ako neka veličina divergira, tj. postaje beskonačno velika, za određene vrednosti parametara, kako je onda moguće meriti takvu veličinu? Jasno je da se ne mogu meriti beskonačne veličine. Već smo naglasili da se danas i u najboljim uslovima kritičnoj tački ne može prići tako blizu da t bude manje od 10^{-6} (Cf. relaciju (5.33)). Ono što se može zaključiti iz eksperimenta to je da kad bi bilo moguće da se mere manje vrednosti t da bi novi eksperimentalni podaci bili konzistentni sa onima za veće vrednosti t i da bi ukazivali da odgovarajuća veličina $f(t)$ i dalje neograničeno raste. Na tom uverenju i bazira merenje kritičnih indeksa.

Iz opšte definicije (5.43) sledi da se veličine koje imaju kritične indekse u ravni ($\ln |f|$, $\ln |t|$) asimptotski ponašaju kao linearne funkcije čiji je nagib upravo određen indeksom x . Na Sl. 26. predstavljena je susceptibilnost za EuO na osnovu dostupnih eksperimentalnih podataka /29/. Vidi se da je asimptotsko

ponašanje ispunjeno već za t reda veličine 10^{-2} , sa kritičnim indeksom $\gamma = 1,30$.



Sl. 26. Susceptibilnost EuO u blizini kritične temperature ($T > T_c$) prema referenci /29/.

5.6. Rushbrooke-ova nejednakost i teorija homogenosti

1. Kritični indeksi opisuju ponašanje sistema kad se kritičnoj tački prilazi duž određenih linija (Cf. na primer definiciju (5.37)). Drugim rečima, kritični indeksi ne opisuju globalno ponašanje sistema u blizini kritične tačke, što bi sledilo iz odgovarajuće jednačine stanja. Zadatak statističke mehanike je da na osnovu informacije o česticama koje čine sistem i na osnovu modela njihovih interakcija pruži efikasne metode za izračunavanje jednačine stanja za sve vrednosti spoljašnjih parametara uključujući i kritične. Ovaj zadatak je izuzetno težak, posebno zbog toga što su termodinamički potencijali u blizini kritične tačke neanalitičke funkcije /27/. Ostavljajući zadatak statističke mehanike po strani možemo da primetimo da i bez poznavanja jednačine stanja, na osnovu čisto termodinamičkih razmatranja, mogu da se dobiju sasvim određene relacije medju kritičnim indeksima.

Prvu relaciju medju kritičnim indeksima utvrdio je G. Rushbrooke 1963. godine. Polazeći od formule (2.75):

$$\chi_T(C_H - C_M) = T \propto_H^{-2}$$

i uzimajući u obzir da je C_M nenegativna veličina možemo tvrditi

da je tačna sledeća nejednakost

$$C_H \geq T \alpha_H^2 \chi_T^{-1}. \quad (5.44)$$

U blizini kritične temperature za $T < T_C$, ako postoje kritični indeksi onda su tačne sledeće asimptotske relacije

$$C_H \sim (-t)^{-\alpha'}, \quad \chi_T \sim (-t)^{-\delta'} \quad \text{i} \quad \alpha_H \sim (-t)^{\beta-1} \quad (5.45)$$

gde je iskorišćena definicija (2.55). Prema tome, nejednakost (5.44) možemo pisati i u obliku

$$(-t)^{-\alpha'} \geq (-t)^{2\beta-2} (-t)^{\delta'},$$

odnosno u obliku

$$(-t)^{\alpha' + 2\beta + \delta' - 2} \leq 1. \quad (5.46)$$

Dobijena nejednakost može biti tačna za proizvoljno male vrednosti t jedino ako je tačna i nejednakost

$$\alpha' + 2\beta + \delta' \geq 2. \quad (5.47)$$

To je poznata Rushbrooke-ova nejednakost.

Polazeći od formule (2.70) može se dokazati da je Rushbrooke-ova nejednakost tačna i za sisteme tečnost-gas /27/. Na sličan način utvrđen je čitav niz drugih nejednakosti koje povezuju kritične eksponente. Ovde navodimo bez dokaza tzv. Griffiths-ovu nejednakost

$$\beta(\beta + 1) + \alpha' \geq 2. \quad (5.48)$$

Dokaz ove nejednakosti nije izuzetno težak i zainteresovanom čitaocu preporučujemo odgovarajuću literaturu /27/ ili Griffiths-ov originalan rad /30/.

Zamenjujući eksperimentalne rezultate za kritične indekse (Cf. odeljak 5.5.1) primećeno je da su nejednakosti tipa (5.47) i (5.48), u granicama greške, zadovoljene kao jednakosti. Objašnjenje za to ne može se tražiti u okvirima termodinamike, ukoliko se ne poznaju jednačine stanja sistema u blizini kritične tačke (a one mogu da se dobiju ili interpolacijom i ekstrapolacijom eksperimentalnih podataka, ili na osnovu nekih fenomenoloških razmatranja, ili, u najboljem slučaju, pomoću opštih metoda statističke mehanike).

Oko 1955. godine niz autora utvrdio je, na osnovu fenomenoloških razmatranja, tzv. hipotezu homogenosti ili hipotezu skaliranja (prema engleskom nazivu scaling), iz koje, pored ostalog, sledi da termodinamičke nejednakosti za kritične indekse postaju jednakosti /27/. Hipoteza skaliranja postulira opšte osobine jednačine stanja u blizini kritične tačke tvrdjenjem da se singularni delovi (to su oni delovi iz kojih sledi da funkcije odziva divergiraju) u blizini kritične tačke asimptotski ponašaju kao generalisane homogene funkcije (GHF) svojih argumenata. Pre nego što ispitate posledice hipoteze skaliranja navešćemo najvažnije osobine GHF u slučaju funkcije dveju nezavisno promenljivih /27,31/.

3. Za funkciju $f(x_1, x_2)$ kazaćemo da je GHF ako postoje dva broja a_1 i a_2 takva da je za sve pozitivne vrednosti λ tačna relacija

$$f(\lambda^{a_1} x_1, \lambda^{a_2} x_2) = \lambda^{a_f} f(x_1, x_2) \quad , \quad (5.49)$$

pri čemu konstanta a_f karakteriše funkciju f i naziva se stepen skaliranja. Frimetimo da je u slučaju obične homogene funkcije $a_1 = 1$ i $a_2 = 1$. Osnovne osobine GHF izložićemo u obliku nekoliko jednostavnih teorema.

Teorema 1: Ako je $f(x_1, x_2)$ GHF onda je i njen parcijalni izvod

$$f^{(j,k)}(x_1, x_2) \equiv \frac{\partial^{j+k} f(x_1, x_2)}{\partial x_1^j \partial x_2^k} \quad (5.50)$$

takođe GHF, čiji je stepen skaliranja jednak $a_f - ja_1 - ka_2$.

Dokaz: Diferenciranjem leve i desne strane jednakosti (5.49) k puta po x_2 i j puta po x_1 nalazimo

$$\lambda^{ja_1 + ka_2} f^{(j,k)}(\lambda^{a_1} x_1, \lambda^{a_2} x_2) = \lambda^{a_f} f^{(j,k)}(x_1, x_2), \quad (5.51)$$

što možemo pisati i u obliku

$$f^{(j,k)}(\lambda^{a_1} x_1, \lambda^{a_2} x_2) = \lambda^{a_f - ja_1 - ka_2} f^{(j,k)}(x_1, x_2), \quad (5.52)$$

čime je sadržaj teoreme evidentno potvrđen.

Teorema 2: Ako je $f(x_1, x_2)$ GHF, tada je i njena Legendre-ova transformacija

$$F(\tilde{x}_1, x_2) = f(x_1, x_2) - x_1 \tilde{x}_1 \quad (5.53)$$

takodje GHF sa istim stepenom skaliranja. Ovdje je

$$\tilde{x}_1 = f^{(1,0)}(x_1, x_2) . \quad (5.54)$$

Dokaz: Iz Teoreme 1 sledi

$$\tilde{x}_1(\lambda^{a_1} x_1, \lambda^{a_2} x_2) = \lambda^{\tilde{a}_1} \tilde{x}_1(x_1, x_2) , \quad (5.55)$$

gde je $\tilde{a}_1 = a_f - a_1$. Iz relacija (5.53) i (5.55) nalazimo

$$F(\tilde{x}_1(\lambda^{a_1} x_1, \lambda^{a_2} x_2), \lambda^{a_2} x_2) = f(\lambda^{a_1} x_1, \lambda^{a_2} x_2) - \tilde{x}_1(\lambda^{a_1} x_1, \lambda^{a_2} x_2)$$

odakle dobijamo

$$F(\lambda^{\tilde{a}_1} \tilde{x}_1, \lambda^{a_2} x_2) = \lambda^{a_f} [f(x_1, x_2) - x_1 \tilde{x}_1] = \lambda^{a_f} F(\tilde{x}_1, x_2) \quad (5.56)$$

čime je teorema 2 dokazana.

Teorema 3: Ako je $f(x_1, x_2)$ GHF, onda je to moguće tada i samo tada ako postoje dve funkcije g_+ i g_- , koje mogu da budu i jednake, takve da je

$$f(x_1, x_2) = |x_1|^{a_f/a_1} g_{\pm} \left(\frac{x_2}{|x_1|^{a_2/a_1}} \right) , \quad (5.57)$$

odnosno ako postoje funkcije h_+ i h_- takve da je

$$f(x_1, x_2) = x_2^{a_f/a_2} h_{\pm} \left(\frac{x_1}{|x_2|^{a_1/a_2}} \right) , \quad (5.58)$$

gde se na desnoj strani pojavljuje g_+ (odnosno h_+) ako je $x_1 > 0$ (ako je $x_2 > 0$) a g_- (odnosno h_-) ako je $x_1 < 0$ (ako je $x_2 < 0$).

Dokaz: Pošto je λ proizvoljno možemo izabrati

$$\lambda^{a_1} = \frac{1}{|x_1|} \quad (5.59)$$

tako da iz definicije (5.49) sledi

$$f\left(\frac{1}{|x_1|}, \frac{x_2}{|x_1|^{a_2/a_1}}\right) = |x_1|^{-a_f/a_1} f(x_1, x_2) ,$$

odnosno

$$f(x_1, x_2) = |x_1|^{a_f/a_1} f\left(\pm 1, \frac{x_2}{|x_1|^{a_2/a_1}}\right) \quad (5.60)$$

čime je potvrđen prvi deo teoreme. Obrnuto, ako funkcija ima oblik kao što su desne strane relacija (5.57) i (5.58) onda je ona očigledno GHF stepena a_f , što se može proveriti neposrednom zamenu $x_1 \rightarrow \lambda^{a_1} x_1$ i $x_2 \rightarrow \lambda^{a_2} x_2$.

Primetimo da iz Teoreme 3 sledi da se GHF $f(x_1, x_2)$ u blizini koordinatnog početka ponaša kao stepena funkcija

$$f(x_1, 0) \sim |x_1|^{a_f/a_1}, \quad (5.61)$$

kad se koordinatnom početku prilazi duž prave $x_2 = 0$, odnosno

$$f(0, x_2) \sim |x_2|^{a_f/a_2}, \quad (5.62)$$

kad se koordinatnom početku prilazi duž prave $x_1 = 0$.

Na kraju, primetimo i to da se a_1 i a_2 mogu izabrati tako da stepen skaliranja bude jednak jedinici. Zaista, iz jednakosti

$$f(\lambda^{a_1/a_f} x_1, \lambda^{a_2/a_f} x_2) = f((\lambda^{1/a_f})^{a_1} x_1, (\lambda^{1/a_f})^{a_2} x_2)$$

i iz definicije (5.49) sledi

$$f(\lambda^{a_1/a_f} x_1, \lambda^{a_2/a_f} x_2) = \lambda f(x_1, x_2), \quad (5.63)$$

što znači da je dovoljno izvršiti zamenu $a_1 \rightarrow a_1/a_f$ i $a_2 \rightarrow a_2/a_f$ da bi stepen skaliranja bio jednak jedinici.

3. Hipoteza skaliranja pretpostavlja da je singularni deo Gibbs-ovog termodinamičkog potencijala GHF, što znači da se pretpostavlja da je tačna relacija

$$G(\lambda^{a_t} t, \lambda^{a_h} h) = \lambda G(t, h) \quad (5.64)$$

u slučaju magnetnih sistema (za sisteme tečnost-gas pretpostavke i odgovarajuće posledice potpuno su analogne razmatranom slučaju). Na osnovu Teoreme 2 iz prethodnog odeljka relacija (5.64) implicira da su i svi ostali termodinamički potencijali takodje GHF.

Ovde ćemo pokazati da iz hipoteze skaliranja sledi da su nejednakosti (5.47) i (5.48) zadovoljene kao jednakosti, u opštem slučaju. Stvarno, iz relacije

$$m = -\frac{M_{\infty}}{\mu} kT_c \left(\frac{\partial G}{\partial h} \right)_t \quad (5.65)$$

koja sledi iz izraza (3.25) (Cf. Sl.7a i definicije (5.34)), i iz Teoreme 1 znamo da ako važi relacija (5.64) da onda važi i

$$m(\lambda^{a_t} t, \lambda^{a_h} h) = \lambda^{a_m} m(t, h) \quad (5.66)$$

gde je $a_m = 1 - a_h$. Pored toga, na osnovu primedbe sa kraja pret-hodnog odeljka možemo da tvrdimo da

$$m(t, 0) \sim |t|^{a_m/a_t}, \quad \text{za } h = 0, \quad (5.67)$$

i

$$m(0, h) \sim |h|^{a_m/a_h}, \quad \text{za } t = 0, \quad (5.68)$$

kad $t \rightarrow 0$, odnosno kad $h \rightarrow 0$. Poredjenjem gornjih relacija sa definicijama za kritične indekse nalazimo da je

$$\beta = \frac{a_m}{a_t} = \frac{1 - a_h}{a_t} \quad \text{i} \quad \frac{1}{\delta} = \frac{a_m}{a_h} = \frac{1 - a_h}{a_h}. \quad (5.69)$$

Na sličan način, iz definicije $\chi_T = \frac{\partial m}{\partial h}$ i iz relacije (5.66) a prema Teoremi 1 dobijamo

$$\chi_T(\lambda^{a_t} t, \lambda^{a_h} h) = \lambda^{a_m - a_h} \chi_T(t, h), \quad (5.70)$$

tako da možemo pisati

$$\chi_T(t, 0) \sim |t|^{(a_m - a_h)/a_t}, \quad (5.71)$$

odakle sledi da je

$$\gamma = \gamma' = -\frac{a_m - a_h}{a_t}. \quad (5.72)$$

Na kraju, pošto je toplotni kapacitet određen drugim izvodom funkcije $G(t, h)$ po t (Cf. relaciju (3.50)) iz polazne pretpostavke (5.64) nalazimo

$$c_h(\lambda^{a_t} t, \lambda^{a_h} h) = \lambda^{1 - 2a_t} c_h(t, h) \quad (5.73)$$

odakle sledi

$$c_h(t, 0) \sim |t|^{\frac{1 - 2a_t}{a_t}} \quad (5.74)$$

tako da poredjenjem sa definicijom (5.42) dobijamo:

$$\alpha = \alpha' = -\frac{1 - 2a_t}{a_t} \quad (5.75)$$

Prema tome, ako u nejednakostima (5.47) i (5.48) zamenimo izraze (5.69), (5.72) i (5.75) vidimo da iste postaju jednakosti. Može se pokazati da ovo važi za sve termodinamičke nejednakosti koje povezuju kritične indekse /27/. Pošto isti zaključak sledi i iz eksperimentalnih podataka možemo reći da je time hipoteza skaliranja posredno proverena.

4. Hipoteza skaliranja može biti proverena i u širem smislu. Naime, iz relacije (5.66) i iz Teoreme 3 odeljka 5.6.2. sledi relacija

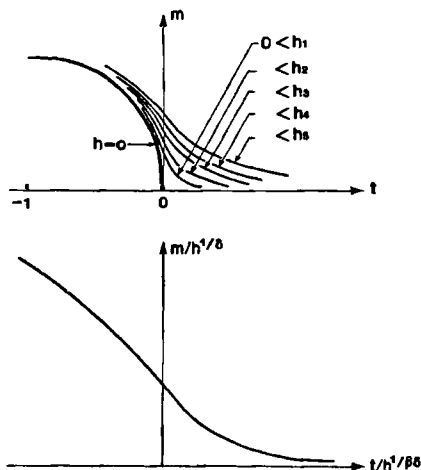
$$m(t, h) = h^{a_m/a_h} \varepsilon_+ \left(\frac{t}{h^{a_t/a_h}} \right) \quad (5.76)$$

u slučaju $h > 0$. A ako iskoristimo rezultate (5.69) onda zadnju relaciju možemo pisati u obliku

$$m(t, h) = h^{1/\delta} \varepsilon \left(\frac{t}{h^{1/\beta\delta}} \right) \quad (5.77)$$

odnosno

$$\frac{m(t, h)}{h^{1/\delta}} = \varepsilon \left(\frac{t}{h^{1/\beta\delta}} \right). \quad (5.78)$$



Sl. 27. Shematski prikaz "skaliranja" funkcije $m(t, h)$.

To znači da magnetizacija, koja je u opštem slučaju funkcija dva argumenta t i h , u blizini kritične tačke može biti predstavljena kao funkcija samo jednog argumenta. Drugim rečima, iz

relacije (5.78) sledi da ako se varijabla m podeli = "skalira" sa $h^{1/5}$ a varijabla t sa $h^{1/5^2}$, onda će se čitava familija krivih u ravni (m, t) stopiti u jednu jedinstvenu krivu u ravni $(m/h^{1/5}, t/h^{1/5^2})$. Ovo je shematski prikazano na Sl. 27, čiji je prvi deo u stvari mala modifikacija Sl. 25.

Svi eksperimentalni rezultati potvrđuju gornji zaključak. On je bio proveren i eksplicitnim računanjem funkcije g , polazeći od opštih metoda statističke mehanike, za razne teorijske modele magnetnih sistema /32/. Time je hipoteza skaliranja bila proverena u širem smislu. Medjutim, dokaz njene ispravnosti u opštem slučaju moguće je dati samo u okviru specijalnih metoda statističke fizike koji baziraju na analogiji sa kvantnom teorijom polja /33/.

5.7. Van der Waals-ova jednačina

"Van der Waals-ove teorije bile su nezamenljivi vodiči za najveći deo istraživanja u Leidenskoj laboratoriji. Svakome ko osmotri rad u ovoj laboratoriji biće jasno da su Van der Waals-ove ideje bile uvek cenjene kao magična sredstva i da se kriogena laboratorija razvila pod uticajem njegovih teorija".

Kamerlingh Onnes (1910)

1. Skoro u svim prethodnim delovima ovog udžbenika naglašavali smo da se jednačina stanja za bilo koji sistem ne može izvesti iz osnovnih zakona termodinamike bez dodatne eksperimentalne informacije o konkretnim osobinama sistema, ili bez dodatnih pretpostavki. U paragrafu 1.3. naveli smo jednačinu stanja za idealne gasove (1.9) naglašavajući da ista predstavlja neposrednu generalizaciju eksperimentalnih podataka. Medjutim, lako je proveriti da ova jednačina ne može da opiše ni jedan fazni prelaz, tj. da ni jedna izoterma koja sledi iz ove jednačine nema oblik kao ona na Sl. 13 ili kao izoterme na Sl. 20, uključujući kritičnu izotermu. To je zbog toga što jednačina (1.9) u stvari opisuje ponašanje sistema neinteragujućih čestica, što se lako može pokazati u okvirima statističke fizike.

Van der Waals je 1873. godine u svojoj doktorskoj disertaciji (čiji je naslov bio isti kao naslov Andrews-ovog rada /20/, samo na holandskom jeziku), na osnovu polufenomenoloških razmatranja, došao do sledeće jednačine stanja gasa

$$(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT \quad (5.79)$$

gde su a i b fenomenološki parametri koji respektivno karakterišu privlačni i odbojni deo interakcije medju molekulima (česticama).

Jednostavnom analizom možemo da odredimo osobine Van der Waals-ovih izoterma. Ako jednačinu (5.79) napišemo u obliku

$$V^3 - (b + \frac{RT}{P})V^2 + \frac{a}{P}V - \frac{ab}{P} = 0 \quad (5.80)$$

vidimo da za određene vrednosti P i T postoje, u opštem slučaju, tri moguće vrednosti V koje zadovoljavaju Van der Waals-ovu jednačinu (Cf. Sl. 28). Medjutim, kad T raste tri korena jednačine (5.80) se zbližavaju i pri određenoj vrednosti $T = T_c$ postaju jednaki $V = V_c$. Vrednost V_c i odgovarajuća vrednost P_c određuju prevojnu tačku krive $P(V, T_c)$ pa se mogu odrediti iz uslova:

$$(\frac{\partial P}{\partial V})_{T_c} = 0 \quad \text{i} \quad (\frac{\partial^2 P}{\partial V^2})_{T_c} = 0, \quad (5.81)$$

ili iz identiteta

$$(V - V_c)^3 = V^3 - (b + \frac{RT_c}{P_c})V^2 + \frac{a}{P_c}V - \frac{ab}{P_c}. \quad (5.82)$$

U svakom slučaju lako se dobijaju sledeći rezultati

$$P_c = \frac{a}{27b^2}, \quad V_c = 3b \quad \text{i} \quad RT_c = \frac{8a}{27b} \quad (5.83)$$

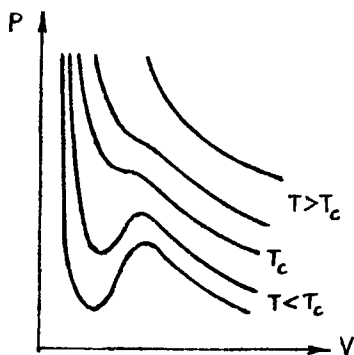
Zbog toga što uslov (5.81) implicira da kompresibilnost divergira u tački (P_c, V_c) , odnosno na temperaturi T_c , vrednosti (5.83) možemo da nazovemo kritični parametri Van der Waals-ovog gasa. Vidimo da ovi parametri zavise od karakteristika medjumolekulskih interakcija (a i b).

Ako jednačinu (5.79) pomnožimo sa $27b/a$ i iskoristimo rezultate (5.83) dobićemo

$$(\tilde{P} + \frac{3}{\tilde{V}^2})(3\tilde{V} - 1) = 8\tilde{T} \quad (5.84)$$

gde je $\tilde{P} = P/P_c$, $\tilde{V} = V/V_c$ i $\tilde{T} = T/T_c$. Ova jednačina izražava tzv. zakon korespondentnih stanja. Zapažamo, u stvari, da deljenjem termodinamičkih parametara sa odgovarajućim kritičnim vrednostima jednačina stanja prestaje da zavisi od konkretnih osobina sistema

(od a i b), te da dva gasa, bez obzira koliko se razlikovali, ako imaju dva jednaka parametra iz skupa $(\tilde{P}, \tilde{V}, \tilde{T})$ onda imaju isti i treći parametar. Dakle, dva različita gasa imaju ista korespondentna stanja.



Sl. 28. Van der Waals-ove izoterme u ravni (P, V) .

2. Lako je primetiti da Van der Waals-ova jednačina (5.79) za velike vrednosti zapremine ($V \rightarrow \infty$) prelazi u jednačinu stanja idealnog gasa. Može se, pored toga, pokazati da je toplotni kapacitet Van der Waals-ovog gasa C_V isti kao i toplotni kapacitet idealnog gasa, pa prema tome C_V ne zavisi od zapremine (Cf. zadatak 1.5.3.). Zaista iz formula (1.22) i (2.45) sledi

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right] = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V,$$

odnosno

$$C_V(V, T) - C_V(V = \infty, T) = T \int_{\infty}^V \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V \cdot dV,$$

tako da je u slučaju Van der Waals-ovog gasa

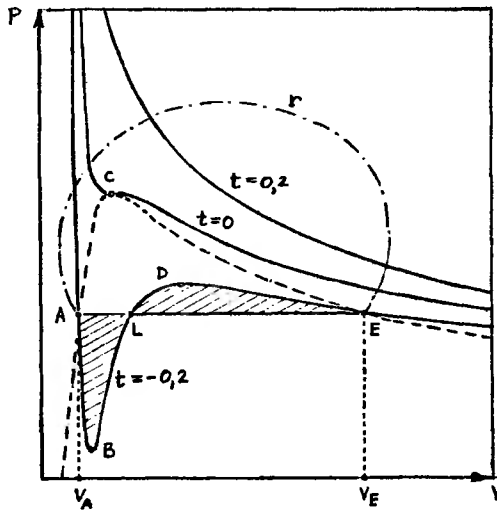
$$C_V(V, T) - C_V(V = \infty, T) = 0 \tag{5.85}$$

jer se iz jednačine (5.79) vidi da je $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V = 0$. Pošto jednačina (5.79) za $V \rightarrow \infty$ prelazi u jednačinu idealnog gasa, relacija (5.85) izražava činjenicu da dva gasa imaju iste toplotne kapacitete.

Medjutim, gornji rezultat nema smisla ispod kritične izoterme pošto u toj oblasti ravni (P, V) postoje podoblasti (Cf. Sl.2

gde Van der Waals-ova jednačina predviđa negativnu kompresibilnost, odnosno pozitivnu vrednost izvoda $(\frac{\partial P}{\partial V})_T$ - u suprotnosti sa osnovnim zakonima termodinamike (Cf. paragraf 3.3.).

3. Van der Waals-ova jednačina mogla bi da opisuje fazne prelaze tečnost-gas kad ne bi u oblasti ispod kritične izoterme imala nefizička rešenja. Maxwell je 1875. godine pokazao da Van der Waals-ova jednačina može na jednostavan način da se koriguje. Na Sl. 29 prikazane su tri Van der Waals-ove izoterme - nadkritična ($t = 0,2$), kritična ($t = 0$) i podkritična ($t = -0,2$) - u ravni (P,V) (Cf. definiciju (5.33)). Razmatrajmo podkritičnu izotermu i postavimo pitanje na kojoj "visini" P treba ovu izotermu zameniti duži AE da bismo dobili jednu realnu izotermu kao što su one na Sl. 20 (Cf. /34/).



Sl. 29. Maxwell-ovo pravilo jednakih površina - deo ABLDE Van der Waals-ove izoterme $t = -0,2$ zamenjuje se horizontalnim odsečkom ALE.

Odsečak AE treba da predstavlja ravnotežna stanja tečne i gasovite faze. Neophodan uslov ove ravnoteže jeste jednakost hemijskih potencijala (odnosno Gibbs-ovih termodinamičkih potencijala) tečne faze u tački A i gasovite faze u tački E:

$$G_A(P,T) = G_E(P,T) , \tag{5.86}$$

što prema definiciji (3.15) možemo pisati u obliku

$$(U_E - U_A) - T(S_E - S_A) + P(V_E - V_A) = 0 \quad (5.87)$$

Razlike unutrašnjih energija i entropija odredićemo integracijama duž krive ArE, koja predstavlja proizvoljan reverzibilan proces koji prevodi sistem iz stanja A u stanje E, i obratno, zaobilazeći oblast vrednosti P i V gde Van der Waals-ova jednačina nema smisla (Cf. Sl.29). Ovo možemo da učinimo pošto su i U i S funkcije stanja pa tako razlike $U_E - U_A$ i $S_E - S_A$ ne zavise od medjustanja. Prema tome, nalazimo

$$\begin{aligned} S_E - S_A &= \int_A^E dS = \int_A^E \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT \right] \\ &= \int_A^E \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV + \int_A^E \frac{C_V(T)}{T} dT \\ &= \int_{V_A}^{V_E} \frac{R}{V-b} dV = R \ln \frac{V_E - b}{V_A - b} \end{aligned} \quad (5.88)$$

gde smo iskoristili treću Maxwell-ovu relaciju (3.22), činjenicu da toplotni kapacitet ne zavisi od zapremine i, naravno, samu jedinačinu (5.79). Na sličan način dobijamo

$$\begin{aligned} U_E - U_A &= \int_A^E dU = \int_A^E \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dT + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \right] \\ &= \int_A^E \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV \\ &= \int_{V_A}^{V_E} \frac{a}{V^2} dV = a \left(\frac{1}{V_A} - \frac{1}{V_E} \right), \end{aligned} \quad (5.89)$$

gde smo, pored ostalog, ponovo iskoristili relaciju (2.45) i činjenicu da C_V ne zavisi od zapremine (treba naglasiti da se stanja A i E razlikuju samo po zapremini).

Zamenom izraza (5.88) i (5.89) u relaciju (5.87) dobijamo

$$P(V_E - V_A) = -RT \left(\ln \frac{V_E - b}{V_A - b} + \frac{a}{V_E} - \frac{a}{V_A} \right). \quad (5.90)$$

Medjutim, može se lako proveriti da je desna strana gornje jednakosti jednaka integralu

$$\int_{ABDE} PdV \quad (5.91)$$

duž Van der Waals-ove podkritične izoterme, pretpostavljajući da je ona tačna, tj. ako se P zameni izrazom koji sledi iz jednačine (5.79). Pošto integral (5.91) odredjuje površinu ispod Van der Waals-ove izoterme i pošto je ista, prema relaciji (5.90), jednaka površini paralelograma $AEV_E V_A$, to znači da nefizički deo Van der Waals-ove izoterme treba zameniti horizontalnom duži ALE takvom da su površine iznad dela ABL i ispod dela LDE međusobno jednake. Ovo je poznato Maxwell-ovo pravilo jednakih površina.

4. Interesantno je da se ispita kritično ponašanje Van der Waals-ovog gasa. Pri tome treba, očigledno, da se vodi računa da za $T < T_C$ budu korišćene korektne izoterme. Potražićemo odgovarajuće kritične indekse.

Iz izraza za pritisak koji sledi iz jednačine (5.79)

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \quad (5.92)$$

i iz šeste Maxwell-ove jednačine (3.21) sledi izraz za slobodnu energiju Van der Waals-ovog gasa

$$F(V, T) = F_0(T) - RT \ln(V-b) - \frac{a}{V}, \quad (5.93)$$

gde je $F_0(T)$ neodređena funkcija temperature. Na osnovu relacije

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = - T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V, \quad (5.94)$$

gde je iskorišćena peta Maxwell-ova relacija (3.21), i na osnovu rezultata iz odeljka 5.7.2. možemo reći jedino to da $F_0(T)$ treba da ima isti drugi izvod po T kao slobodna energija idealnog gasa. Ipak, to je sasvim dovoljno da se, polazeći od izraza (5.93), odredi kritično ponašanje.

Pre svega, umesto veličina P, V, T uvešćemo respektivno p, v i t (Cf. (5.33)). Zatim ćemo pretpostaviti da su p, v i t veoma male veličine, tj. da se sistem nalazi veoma blizu kritične tačke, tako da drugi član desne strane jednakosti (5.93) možemo aproksimirati pomoću prva četiri člana odgovarajućeg reda po v

$$\begin{aligned}
 -RT \ln(v-b) &= -RT \ln\left(\frac{2}{3} v_c\right) - RT \ln\left(1 + \frac{3}{2} v\right) \\
 &= -RT \ln\left(\frac{2}{3} v_c\right) \quad (5.95) \\
 -P_c v_c \left(\frac{8}{3} t + \frac{8}{3}\right) \left(\frac{3}{2} v - \frac{9}{8} v^2 + \frac{9}{8} v^3 - \frac{81}{64} v^4 + \dots\right),
 \end{aligned}$$

gde smo iskoristili vezu $RT_c/P_c v_c = 8/3$ koja sledi iz izraza (5.83). Na sličan način, treći sabirak iz (5.93) pišemo u obliku

$$-\frac{a}{V} = \frac{-a}{v v_c + v_c} = -\frac{a}{v_c} \frac{1}{1+v} = -3P_c v_c (1-v+v^2-v^3+v^4-\dots), \quad (5.96)$$

Iz formula (5.93), (5.95) i (5.96) sledi izraz za slobodnu energiju, koji ne sadrži beskonačno male veličine nižeg reda od četvrtog,

$$\begin{aligned}
 F(V, T) \approx F_0(T) - RT \ln\left(\frac{2}{3} v_c\right) - P_c v_c \left[3 + v - \frac{3}{8} v^4 + \right. \\
 \left. + t(4v - 3v^2 + 3v^3) \right]. \quad (5.97)
 \end{aligned}$$

a odavde i iz šeste Maxwell-ove relacije (3.21) sledi izraz za pritisak¹

$$P \approx P_c \left[1 - \frac{3}{2} v^3 + t(4 - 6v + 9v^2) \right]$$

odnosno

$$\frac{P}{P_c} - 1 = p \approx 4t - 6vt - \frac{3}{2} v^3 + 9v^2 t. \quad (5.98)$$

Prema tome, za kritičnu izotermu ($t = 0$) dobijamo sledeću formulu

$$p \approx -\frac{3}{2} v^3. \quad (5.99)$$

gde znak približnosti jedino ukazuje na to da gornje relacije važe pri malim vrednostima p , v i t . Pošto je v jednako $(\rho - \rho_c)/\rho_c$, gde su ρ i ρ_c gustina i njena kritična vrednost, iz definicije (5.39) i iz formule (5.99) sledi da je za Van der Waals-ov gas kritični indeks δ jednak 3.

Ako za fiksiranu vrednost $t < 0$ izoterma koja sledi iz izraza (5.98) treba da ima jedan horizontalan deo (nezavisan od v) onda je to moguće jedino ako je taj deo određen jednačinom

$$p = 4t, \quad (5.100)$$

¹Jasno je da smo izraz (5.98) mogli da dobijemo i direktno iz jednačine (5.79). Međutim, za potpunu analizu kritičnog ponašanja potreban nam je i izraz za slobodnu energiju (5.97).

i ako tačke dodira ravnog i zakrivljenog dela zadovoljavaju jednačinu

$$6vt + \frac{3}{2} v^3 = 0 . \quad (5.101)$$

U tom slučaju će jednakost

$$\int_{v_L}^{v_G} p dv = 4t(v_G - v_L) ,$$

biti zadovoljena, a time će i Maxwell-ovo pravilo jednakih površina biti ispunjeno; ovde su v_G i v_L ona dva korena jednačine (5.101) koji su različiti od nule.¹

Netrivijalna rešenja jednačine (5.101) su

$$v_G = 2(-t)^{1/2} \quad \text{i} \quad v_L = -2(-t)^{1/2} , \quad (5.102)$$

odakle nalazimo

$$v_G - v_L = 4(-t)^{1/2} ,$$

odnosno

$$p_L - p_G \sim (-t)^{1/2} , \quad (5.103)$$

tako da poredeći sa definicijom (5.35) možemo da zaključimo da je za Van der Waals-ov gas $\beta = \frac{1}{2}$.

Negativan izvod pritiska p po v , pri fiksiranom t , sledi iz formule (5.98)

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t = 6t + \frac{9}{2} v^2 .$$

Prema tome, kompresibilnost Van der Waals-ovog gasa u neposrednoj blizini kritične tačke ponaša se kao

$$K_T \sim \frac{1}{6} t^{-1} \quad \text{za} \quad v = 0 \quad \text{i} \quad t > 0 , \quad (5.104)$$

odnosno kao

$$K_T \sim \frac{1}{12} (-t)^{-1} \quad \text{za} \quad v^2 = -4t \quad \text{i} \quad t < 0 , \quad (5.105)$$

¹Koreni jednačine $6vt + \frac{3}{2} v^3 - 9v^2t = 0$ razlikuju se od korena jednačine (5.101) samo po članovima višeg reda od $t^{1/2}$.

pri čemu formula $v^2 = -4t$, na osnovu jednačine (5.101), određuje krivu koegzistencije tečne (L) i gasovite (G) faze u neposrednoj blizini kritične tačke. Poredjenjem sa definicijom (5.37) nalazimo da je za Van der Waals-ov gas $\delta' = \delta = 1$.

Pošto je toplotni kapacitet C_V Van der Waals-ovog gasa iznad kritične izoterme¹ jednak toplotnom kapacitetu idealnog gasa a ovaj drugi je konstanta nezavisna od temperature², to je kritični indeks α jednak nuli (Cf. definiciju (5.41)). Da bismo našli kritični indeks α' moramo da odredimo slobodnu energiju, pa samim tim i toplotni kapacitet, unutar krive koegzistencije. U tom cilju integralićemo jednačinu

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad (5.106)$$

u intervalu od V_L do V , gde je $V_L < V < V_G$, duž ravnog dela izoterme (Cf. Sl. 20 i Sl. 29). Tako nalazimo

$$F(T, V) = \dot{F}(T, V_L) - P(V - V_L) \quad (5.107)$$

Prvi član sadesne strane gornje relacije smemo da zamenimo odgovarajućim izrazom koji sledi iz (5.97) za $v = v_L$, naravno ukoliko je v_L mala veličina, tj. ako je izoterma duž koje smo integrirali (5.106) blizu kritične izoterme. Pored toga, drugi član, na osnovu definicija (5.33) i na osnovu relacije $p = -v_L^2$ (što sledi iz (5.100) i (5.101)), možemo pisati u obliku

$$P(V - V_L) = P_c V_c (p+1)(v - v_L) = P_c V_c (-v_L^2 + v_L^3 + v - v_L) \quad (5.108)$$

Prema tome, koristeći izraze (5.97) i (5.108) u relaciji (5.107) nalazimo, posle trivijalnog grupisanja članova istog reda i zadržavajući samo članove do trećeg reda, sledeći izraz za slobodnu energiju Van der Waals-ovog systema tečnost-gas u blizini kritične tačke

$$F(T, V) \approx F_0(T) - RT \ln\left(\frac{2}{3} v_c\right) - P_c V_c (3 + v + 6t^2 + 4tv) \quad (5.109)$$

¹Preciznije - iznad krive koegzistencije tečne i gasovite faze (Cf. odeljke 5.7.2. i 5.7.3.)

²Na ovom mestu to je eksperimentalna činjenica. Inače, to je jedan od skoro trivijalnih rezultata klasične statističke mehanike. Pri tome, moramo da naglasimo da, kao i do sada, pod idealnim gasom podrazumevamo gas neinteragujućih čestica bez unutrašnje strukture. Ako se pretpostavi da čestice imaju strukturu onda C_V može da zavisi od temperature.

Odavde i iz formule

$$S(V, T) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_V \frac{\partial t}{\partial T} = -\frac{1}{T_c} \left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)$$

nalazimo razliku entropija u nehomogenom i homogenom stanju, tj. razliku entropije sistema tečnost-gas i entropije jednofaznog stanja,

$$S(V, T) - S(V = \infty, T) \approx R \ln\left(\frac{2}{3} V_c\right) + \frac{P_c V_c}{T_c} (12t + 4v), \quad (5.110)$$

gde smo sa $S(V = \infty, T)$ označili izvod $-\frac{\partial F_0}{\partial T}$, pošto iz $F_0(T)$ sledi upravo toplotni kapacitet idealnog gasa, čijoj se jednačini stanja Van der Waals-ova jednačina asimptotski približava kad $V \rightarrow \infty$.

Iz relacija (5.33) i (5.94) sledi obrazac za toplotni kapacitet u kritičnoj tački

$$C_V = T_c \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_V. \quad (5.111)$$

Primenjujući ovaj obrazac na izraz (5.110) dobijamo graničnu vrednost razlike toplotnih kapaciteta Van der Waals-ovog sistema i idealnog gasa kad se Van der Waals-ovoj kritičnoj temperaturi približavamo odozdo

$$C_V(V, T) - C_V(V = \infty, T) = 12 \frac{P_c V_c}{T_c} = \frac{9}{2} R, \quad (5.112)$$

gde smo iskoristili formule (5.83). Pošto je razlika konačna, a i $C_V(V = \infty, T)$ je konačna veličina, što znači da $C_V(V, T)$ ne divergira kod $T \rightarrow T_c^-$, odakle sledi da je kritični indeks α' takodje jednak nuli. Poredjenjem rezultata (5.85) i (5.112) vidimo da toplotni kapacitet Van der Waals-ovog sistema ima konačan skok u kritičnoj tački, odnosno konačan pad ako se temperatura menja od nižih ka višim vrednostima.

Važno je naglasiti da su prema nadjenim vrednostima za kritične indekse ($\beta = 1/2$, $\delta = 3$, $\gamma = \gamma' = 1$, $\alpha = \alpha' = 0$) Rushbrooke-ova i Griffiths-ova nejednakost, (5.47) i (5.48), zadovoljene kao jednakosti. Na osnovu rezultata iz odeljka 5.6.3. to znači da bi singularni deo slobodne energije Van der Waals-ovog morao biti GHF. Jednom detaljnom analizom, u koju na ovom mestu nećemo da se upuštamo, ovo se može proveriti. Mnogo je važnije da se primeti da se Van der Waals-ovi kritični indeksi ne slažu sa merenim vrednostima (Cf. odeljak 5.5.1).

5.8. Curie-Weiss-ova jednačina

Curie-ev rad iz 1895. godine "...zaslužuje da se uvrsti u velika klasična eksperimentalna istraživanja. Za ceo rad može se reći da predstavlja eksperimentalnu osnovu modernog teorijskog rada na magnetizmu."

E.C.Stoner (1934)

1. Na početku ovog paragrafa mogli bismo da ponovimo gotovo sve što smo rekli na početku prethodnog paragrafa. Ukratko, jednačina stanja bilo kog sistema "ne izvodi se" u termodinamici. Ovde želimo da analiziramo jednu od najpoznatijih fenomenoloških jednačina stanja za magnetike. Ranije smo već naglasili (Cf. odeljak 5.4.4) da feromagnetici imaju kritičnu tačku i da se ona često zove Curie-eva temperatura. Tako su je 1910. godine nazvali P.Weiss i Kamerlingh Onnes po imenu francuskog fizičara P.Curie-a, mada se za kritičnu temperaturu feromagnetika znalo i pre P.Curie-a. Njegova zasluga je u tome što je u svom, veoma iscrpnom, eksperimentalnom istraživanju podvukao analogiju između kritičnog ponašanja tečnost-gas i kritičnog ponašanja feromagnetika. Uočena analogija je podstakla P.Wiess-a da 1907. godine generalizuje Langevin-ovu teoriju paramagnetizma i tako je stvorena Curie-Weiss-ova teorija feromagnetizma, ili teorija molekularnog polja.

Ovde navodimo Curie-Weiss-ovu jednačinu stanja u jednom savremenom obliku. Naime, umesto da u duhu klasične fizike razmatramo feromagnetik čiji elementarni magnetni momenti mogu da imaju sve orijentacije u prostoru, mi ćemo razmatrati slučaj kad elementarni magnetni momenti veličine μ mogu da imaju svega dve projekcije, $+\mu$ i $-\mu$, na pravac polja \vec{H} . U tom slučaju Curie-Weiss-ova jednačina ima oblik

$$M = M_{\infty} \operatorname{th} \left\{ \frac{\mu}{kT} (H + \lambda M) \right\} \quad (5.113)$$

gde je M_{∞} maksimalni magnetni moment celog sistema (kad $T \rightarrow 0$ ili $H \rightarrow \infty$), k je Boltzmann-ova konstanta, a λ je fenomenološki parametar, koji u jednačini u sklopu proizvoda λM predstavlja tzv. unutrašnje, odnosno molekularno polje.

Jednostavnom analizom možemo da zaključimo da iz jednačine (5.113) sledi postojanje kritične temperature - treba da pokažemo da za $H = 0$ postoji takva temperatura T_c ispod koje je $M \neq 0$.

Za $H = 0$ jednačina (5.113) dobija jednostavniji oblik

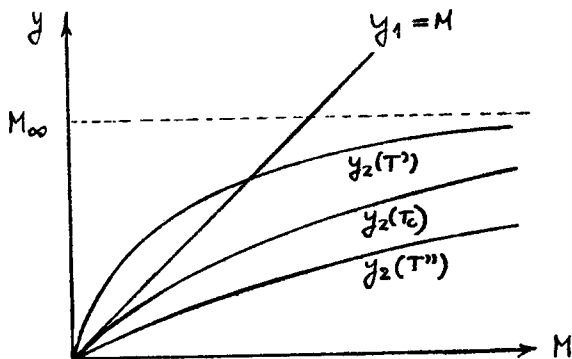
$$M = M_{\infty} \operatorname{th}\left(\frac{\mu\lambda}{kT} M\right). \quad (5.114)$$

Ova jednačina ima trivijalno rešenje $M = 0$. To je, geometrijski posmatrano, jedna tačka preseka prave $y_1 = M$ i krive $y_2 = M_{\infty} \operatorname{th}\left(\frac{\mu\lambda}{kT} M\right)$ (Cf. Sl.30). Netrivijalna rešenja $M \neq 0$ postojeće onda ako se y_1 i y_2 seku u još jednoj tački, a to će se desiti za sve one vrednosti "parametara" T za koje je koeficijent pravca y_1 u koordinatnom početku manji od koeficijenta pravca y_2 . Kad koeficijenti pravca postanu jednaki netrivijalnih rešenja jednačine (5.114) više nema. Prema tome, kritičnu temperaturu odredjujemo iz uslova

$$1 = M_{\infty} \frac{\mu\lambda}{kT_c},$$

odakle sledi

$$T_c = \frac{\mu\lambda}{k} M_{\infty}. \quad (5.115)$$



Sl. 30. Grafičko rešenje jednačine (5.14). Ovde y_2 označava desnu stranu jednačine kao funkciju od M . Funkcija y_2 prikazana je za tri vrednosti "parametra" T : $T' < T_c < T''$.

2. Curie-Weiss-ova jednačina prilično dobro opisuje kvalitativno ponašanje magnetnih sistema. Ovde ćemo odrediti kvantitativne karakteristike sistema u blizini kritične tačke prema Curie-Weiss-ovoj jednačini i upoređićemo ih sa poznatim eksperimentalnim rezultatima.

Pomoću veličina m i h (Cf. (5.34)) jednačinu (5.113)

možemo da prepíšemo u obliku

$$m = \text{th}\left(h \frac{T_c}{T} + m \frac{T_c}{T}\right), \quad (5.116)$$

gde smo iskoristili formulu (5.115). Koristeći adicione teoreme za hiperbolični tangens, odavde nalazimo

$$\text{th}\left(\frac{T_c}{T} h\right) = \frac{m - \text{th}\left(\frac{T_c}{T} m\right)}{1 - m \text{th}\left(\frac{T_c}{T} m\right)}. \quad (5.117)$$

Pošto pretpostavljamo da su m i h veoma male veličine, a da je $T_c/T \approx 1$, na desnoj strani gornje relacije možemo da iskoristimo razvoj u red

$$\text{th}x = x - \frac{1}{3}x^3 + \frac{2}{15}x^5 + \dots, \quad |x| < \frac{\pi}{2}. \quad (5.118)$$

Koristeći, pored toga, poznati razvoj u red funkcije $1/(1-u)$ za $|u| < 1$ i množenjem odgovarajućih redova nalazimo prvih nekoliko članova razvoja desne strane relacije (5.117)

$$\text{th}\left(\frac{T_c}{T} h\right) = m\left(1 - \frac{T_c}{T}\right) + m^3 \left[\frac{1}{3} \left(\frac{T_c}{T}\right)^3 + \frac{T_c}{T} \left(1 - \frac{T_c}{T}\right) \right] + o(m^5). \quad (5.119)$$

Za $h = 0$ i $T \rightarrow T_c^-$, odbacujući mogućnost $m = 0$, iz relacije (5.119) nalazimo

$$m^2 \approx \frac{\frac{T_c}{T} - 1}{\frac{1}{3} \left(\frac{T_c}{T}\right)^3 + \frac{T_c}{T} \left(1 - \frac{T_c}{T}\right)} \approx 3 \left(\frac{T}{T_c}\right)^2 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right),$$

odnosno

$$m \approx \sqrt{3 \frac{T}{T_c}} (-t)^{1/2}, \quad (5.120)$$

gde smo iskoristili oznaku (5.34). Poredjenjem sa definicijom (5.36), iz rezultata (5.120) zaključujemo da je za Curie-Weiss-ov magnetik $\beta = \frac{1}{2}$.

U slučaju kritične izoterme $T = T_c$ iz relacije (5.119) zadržavajući samo članove najnižeg reda i na levoj i desnoj strani jednakosti, nalazimo

$$h = \frac{1}{3} m^3. \quad (5.121)$$

Odavde i iz definicije (5.40) zaključujemo da je kritični indeks δ za Curie-Weiss-ov magnetik jednak 3.

Izotermisku susceptibilnost nalazimo diferenciranjem relacije (5.119) po h

$$\frac{T_c}{T} - \left(\frac{T_c}{T}\right)^3 h^2 + \mathcal{O}(h^5) = \left(\frac{\partial m}{\partial h}\right)_T \left[\left(1 - \frac{T_c}{T}\right) + m^2 \left(\frac{T_c}{T}\right)^3 + 3m^2 \frac{T_c}{T} \left(1 - \frac{T_c}{T}\right) + \sigma(m^4) \right],$$

odakle, za $h = 0$, dobijamo

$$\chi_T = \left(\frac{\partial m}{\partial h}\right)_T \approx \frac{T_c}{T} \left[\left(1 - \frac{T_c}{T}\right) + m^2 \left(\frac{T_c}{T}\right)^3 + 3m^2 \frac{T_c}{T} \left(1 - \frac{T_c}{T}\right) \right]^{-1}. \quad (5.122)$$

Kad je $T > T_c$ onda je $m = 0$, za $h = 0$, pa iz gornje formule sledi

$$\chi_T = \frac{T_c}{T - T_c}. \quad (5.123)$$

Ova formula je poznata kao Curie-Weiss-ov zakon. Kad je $T < T_c$ u relaciji (5.122) možemo, na osnovu relacije (5.120), da izvršimo zamenu $m^2 \approx 3(-t)$. Tako dobijamo

$$\chi_T = \frac{1}{2} \frac{T_c}{T_c - T}. \quad (5.124)$$

Poredeći formule (5.123) i (5.124) sa definicijom (5.38) nalazimo da je $\gamma = \gamma' = 1$.

Prema tome, Curie-Weiss-ov magnetik ima iste kritične indekse β , δ , γ i γ' kao Van der Waals-ov gas, a može se pokazati da su i kritični indeksi α i α' isti, tj. da i toplotni kapacitet Curie-Weiss-ovog magnetika ima konačan skok u kritičnoj tački /27/. U stvari, može se pokazati da sve tzv. klasične teorije kritičnih pojava, bez obzira na vrstu sistema koju opisuju, predviđaju iste kritične indekse. Ovo se pojavljuje i kao rezultat tzv. Landau-ove teorije faznih prelaza druge vrste /14/, čija je osnovna pretpostavka da su termodinamički potencijali analitičke funkcije svojih argumenata u blizini kritične tačke te da se mogu razviti u red po malom "parametru uredjenosti" (m u slučaju magnetika, $\rho_L - \rho_G$ u slučaju sistema tečnost-gas). Nažalost, eksperimentalni rezultati, i teorijska razmatranja konkretnih statističkih modela, pokazali su da to nije adekvatna pretpostavka (Cf. na primer, rezultate za kritične indekse iz ovog paragrafa sa vrednostima citiranim u odeljku 5.5.1). Zbog toga je, posle dugogodišnjih nastojanja velikog broja istraživača, Landauova teorija

zamenjena egzaktnijom i preciznijom teorijom faznih prelaza, čije izlaganje prelazi dozvoljene okvire ovog udžbenika, a pre svega zahteva dobro poznavanje statističke mehanike /33/.

L I T E R A T U R A

- /1/ R.Giles, Mathematical Foundations of Thermodynamics, Pergamon Press, Oxford (1964).
- /2/ R.H.Fowler and E.A.Guggenheim, Statistical Thermodynamics, Cambridge University Press (1939).
- /3/ A.B.Pippard, The Elements of Classical Thermodynamics, Cambridge University Press (1961).
- /4/* K.Huang, Statistical Mechanics, John Wiley, New York (1963).
- /5/* D.Ter Haar and H.Wergeland, Elements of Thermodynamics, Addison Wesley, Reading, Massachusetts (1966).
- /6/ L.D.Landau i E.M. Lifšic, Elektrodinamika splošnih sred, Fizmatgiz, Moskva (1957).
- /7/ V.Heine, Proc.Cambridge Phil. Soc. 52, 546 (1956).
- /8/ M.Born, Phys.Zs. 22, 218, 249, 282 (1921). Ovi radovi su reprodukovani u knjizi M.Born, Razmišljenija i vospominanija fizika, Nauka, Moskva (1977). Skoro svi klasični radovi u vezi sa drugim zakonom termodinamike reprodukovani su u knjizi The Second Law of Thermodynamics (Edited by J.Kestin). Dowden, Hutchinson and Ross, Strondsburg, Pennsylvania (1976).
- /9/ S.M.Blinder, Caratheodory and the Second Law u knjizi Physical Chemistry, An Advanced Treatise, Vol. 1 (edited by H. Eyring, D.Henderson and W. Jost), Academic Press, New York (1971).
- /10/ H.Callen, Thermodynamics, John Wiley, New York (1960).
- /11/ W.J.Huiskamp and O.V.Lounasmaa, Ultralow temperatures - how and why, Rep.Prog.Phys. 36, 423-496 (1973).

(*Zvezdicom su označene one knjige koje su štampane i na ruskom jeziku)

- /12/ V.N.Arnold, Matematičeskie metodi klassičeskoj mehaniki, Nauka, Moskva (1974).
- /13/ I.P.Bazarov, Termodinamika, Visšaja škola, Moskva (1976).
- /14/ L.D.Landau i E.M.Lifšic, Statističeskaja fizika, Nauka, Moskva (1964).
- /15/ R.B.Griffiths, in A.Critical Review of Thermodynamics, ed. E.B.Stuart, B. Gal-Or and A.J.Brainard, Mono Book Corp., Baltimore (1970).
- /16/ M.Jarić and S.Milošević, Ising Model and the Third Law of Thermodynamics, Phys. Letters 48A, 367 (1974).
- /17/[✱] O.V.Lounasmaa, Experimental Principles and Methods Below 1K, Academic Press, London and New York (1974).
- /18/ W.J.Gibbs, On the Equilibrium of Heterogeneous Substances, Trans.Conn.Acad. vol. III, 108-248 (1876). Ovaj Gibbs-ov fundamentalni rad iz termodinamike reprodukovan je u knjizi The Scientific Papers of J.Willard Gibbs, Vol. I, Dover Publications, New York (1961), a najvažniji delovi Gibbs-ovog rada mogu se naći u knjizi J.Willard Gibbs - American Mathematical Physicist par excellence, od Raymond J.Seeger-a, Pergamon Press, Oxford (1974).
- /19/ M.I.Bagackij, A.V.Voronelj, V.G.Gusak, Izmerenie teploemkosti C_V argona v neposredstvennoj blizosti k kritičeskoj točke, Ž.E.T.F., 24, 728 (1962).
- /20/ Thomas Andrews, On the Continuity of the Gaseous and Liquid States of Matler, Phil.Trans.Roy.Soc. 159, 575 (1869)
- /21/ B.Milić, Osnovi Fizike Gasne Plazme, Beograd, Naučna Knjiga (1977).
- /22/ J.Wilks, The Properties of Liquid and Solid Helium, Oxford University Press, Oxford (1967).
- /23/[✱] D.R.Tilley and J.Tilley, Superfluidity and Superconductivity, Van Nostrand Reinhold Company, New York (1974)

([✱]Zvezdicom su označene one knjige koje su štampane i na ruskom jeziku)

- /24/ A.J.Leggett, A. Theoretical Description of the New Phases of Liquid He³, Rev.Modern Physics 47, 331 (1975).
- /25/ J.Wheatly, Experimental Properties of Superfluid He³, Rev. Modern Physics 47, 415 (1975).
- /26/ J.M.Kincaid and E.G.D.Cohen, Phase Diagrams of Liquid Helium Mixtures and Matemagnets: Experiment and Mean Field Theory, Physics Reports 22C, 57-143 (1975).
- /27/[✱] H.E.Stanley, Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena, Oxford University Press, London (1971).
- /28/ L.J.de Jough and A.R.Miedema, Experiments on Simple Magnetic Model Systems, Advances in Physics 23, 1 (1974)
- /29/ C.C.Huang, R.S.Pindak and J.T.Ho, Critical Exponent χ of Europium Oxide, Solid State Communications 14, 551 (1974)
- /30/ R.B.Griffiths, Thermodynamic Inequality near the Critical Point for Ferromagnets and Fluids, Phys. Rev. Letters 14, 623 (1965)
- /31/ J.Aczel, Lectures on Functional Equations and Their Applications, Academic Press, New York (1966).
- /32/ S.Milošević and H.E. Stanley, Equation of State near the Critical Point, Phys. Rev. B6, 986 and 1002 (1972).
- /33 / Shang-keng Ma, Modern Theory of Critical Phenomena, W.A. Benjamin, Reading, Massachusetts (1976).
- /34/[✱] R.Kubo, Thermodynamics, North Holland, Amsterdam (1968).

([✱]Zvezdicom su označene one knjige koje su štampane i na ruskom jeziku).