

DK 536.1

## Kaj je pravzaprav termodinamično stanje?

ZORAN RANT

V termodinamiki se veliko ukvarjamo s termodinamičnim stanjem in njegovimi spremembami, ki jih imenujemo tudi termodinamične preobrazbe. Termodinamično stanje homogenega sistema, ki je v notranjem ravnotežju, opisujemo z navedbo številnih vrednosti dveh ali več veličin stanja. Izkušnja je pokazala, da je za opredelitev takega stanja zadostna navedba dveh veličin. Če je sistem sestavljen iz več homogenih in notranje uravnoteženih področij, je za opredelitev stanja potrebno primerno več podatkov o vrednostih veličin stanja.

Razmotrivanja bomo omejili na sisteme, katerih stanje je določeno z navedbo dveh veličin stanja; ker lahko vsak sistem opisljivega stanja razdelimo v homogene, uravnotežene podsisteme, bodo imeli naši izsledki v tem smislu splošno veljavnost. Tak homogeni sistem je očividno identičen s homogenim telesom.

Ceprav operira termodinamika od vsega začetka s pojmom termodinamičnega stanja in ceprav si termodinamiki s tem izrazom predstavljajo prav gotovo nekaj zelo določenega, vendar nisem našel v literaturi definicije, ki bi me popolnoma zadovoljila.

PLANCK [5] konstatira samo, da je stanje homogenega izotropnega telesa določeno z njegovo snovjo, maso, volumenom in temperaturo.

MÜLLER-POUILLET (A. EUCKEN) [6] pravi, da skupnost fizikalnih lastnosti telesa karakterizira njegovo stanje; da se nauk o topoti v glavnem omejuje na študij mirovalnega stanja telesa. Posebno karakteristična lastnost je — pravi — volumen telesa, ki je določen s tlakom in z novo, za nauk o topoti fundamentalno veličino — temperaturo.

ULLICH [11] uvaja pojem »stanja« v narekovajih in piše: »Sicer pa opredeljujemo stanje plinov s podatki o temperaturi in tlaku ali volumenu.«

Za fiziki pa naj spregovore še zastopniki tehnične termodinamike:

SCHÜLE [9] razpravlja le o veličinah, ki določajo »stanje«, ne da bi stanje samo bliže definiral.

SCHMIDT [10] govori izrecno o termodinamičnem stanju, vendar definira stanje le na splošno kot skupnost tistih merljivih lastnosti snovi, ki so neodvisne od oblike telesa.

BOŠNJAKOVIĆ [1] naposled označuje topotno stanje kot sklop cele vrste neposredno ali posredno merljivih veličin, ki se imenujejo veličine

stanja; že omejeno število teh veličin pa popolnoma definira topotno stanje.

Iz vsega navedenega vidimo, da se pojem termodinamičnega stanja — ta izraz je po mojem boljši od izraza topotno stanje — nekako izmika preprosti definiciji in se zajema bolj z opisovanjem ali pa z ohlapnimi omejitvami. Zaradi osnovnega pomena tega pojma pa se mi zdi vredno, o njem razmišljati in naše znanje o njem tudi formalno precizirati. V tej smeri sem našel nekaj spodbude v ameriški literaturi.

Pri HUGENU in WATSONU [2] sem zasledil misli: »Vsa snov in lastnosti snovi so manifestacija energije,« in »Znanost, ki se peča s pretvorbami ene oblike energije v drugo, se imenuje termodinamika.«<sup>1</sup>

KIEFER in sodelavci [3] pa pišejo: »Opis termodinamičnega stanja in notranje energije, ki pripada temu stanju, sta bistveno (effectively) sinonimna.«

Raziskava takih in podobnih misli je pomembna in utegne razsvetliti vsaj nekatere sence v našem problemu.

Termodinamika uporablja razmeroma malo veličin za opis termodinamičnega stanja. Te se klasično delijo v termične in kalorične.

Termične veličine stanja so:

temperatura	T
tlak	p
volumen	V

Kalorične veličine stanja pa so:

osnovne:	notranja energija	U
	entropija	S
izvedene:	entalpija	I
	prosta energija	F
	prosta entalpija	G

(dajo pa se izvesti še druge)

Med temi veličinami stanja se imajo termične veličine nekako za fundamentalne. Vzrok je v tem, da so lahko »pristopne«. Vse tri se dajo enostavno zmeriti in so tudi neposredno čutno zajemljive. Temperaturo in tlak občutimo, volumen pa celo vidimo.

Ali pa so termične veličine stanja po bistvu res tako osnovne? Skušnja pokaže za poljubno telo, da med njimi obstaja zveza

$$f(p, V, T) = 0 \quad (1)$$

<sup>1</sup> Ta trditve je očividno preširoka: termodinamika se n. pr. ne peča s pretvoritvijo mehanskega dela v potencialno energijo in podobno. Vendar je v tej trditvi jedro resnice; glej pozneje!

iz katere izhaja eksplisitno

$$p = p(V, T), \quad V = V(T, p), \quad T = T(p, V) \quad (2)$$

Enačbe (1) in (2) so seveda le različne oblike ene in iste funkcionalne zveze, ki jo imenujemo *termično enačbo stanja*.

Iz oblike (2) se vidi, da po dve termični veličini stanja določata tretjo.

To pa velja tudi za kalorične veličine stanja:

$$U = U(V, T), \quad U = U(T, p), \quad U = U(p, V) \quad (3)$$

in

$$S = S(V, T), \quad S = S(T, p), \quad S = S(p, V) \quad (4)$$

potem

$$I = I(V, T), \quad I = I(T, p), \quad I = I(p, V) \quad (5)$$

in tako naprej.

Iz prvih dveh enačb vrst (2) in (3) pa izhaja

$$V = V(U, p), \quad T = T(U, p)$$

in n. pr. iz drugih dveh enačb vrst (4) in (5)

$$T = T(S, I), \quad p = p(S, I),$$

kar je znano iz diagramov — s. i. itd.

Z vidika matematične formalnosti so tedaj vse veličine stanja enakovredne, kar je le drugačna formulacija empirično dognane resnice, da po dve v glavnem poljubni veličini stanja določata tudi vse ostale.<sup>2</sup> Z vidika matematične formalnosti torej izgubljajo termične veličine  $p$ ,  $V$  in  $T$  svojo fundamentalnost. Neke večje pravice pred drugimi veličinami stanja jim ostanejo le iz čisto praktičnih razlogov.

Da bi prišli problemu termodinamičnega stanja bolj do živega, si zastavimo tole vprašanje: Ali obstajajo v nizu veličin stanja take veličine, iz katerih kot fizikalne posledice izvirajo vse ostale veličine stanja? Take veličine stanja namreč bi po vsej pravici mogli imenovati osnovne veličine stanja. Če bi pa dognali, da vse veličine stanja izvirajo iz ene same take osnovne veličine, bi mogli termodinamično stanje upravičeno izenčiti in kar poistovetiti s to zares fundamentalno veličino stanja.

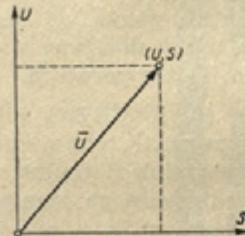
Taka fundamentalna veličina stanja bi pa moral imeti razen tega še lastnost, da se pri vsaki termodinamični preobrazbi spremeni tudi ona. Sicer bi namreč bile možne spremembe termodinamičnega stanja ob konstantnem stanju, kar pa očvidno nima nobenega pomena.

Pri pregledu našega kataloga veličin stanja vidimo takoj, da v njem take veličine stanja ni. Saj so možne termodinamične preobrazbe ob konstantnosti poljubne izmed naštetih veličin. Pri natančnejši analizi veličin stanja se pa pokaže, da nekatere popolnoma opišejo dotično fizikalno lastnost, da pa najmanj ena tega ne stori.

<sup>2</sup> Pri idealnih plinih se pa ne sme kombinirati temperatura z notranjo energijo ali entalpijo. To pa nima bistvenega pomena za naše izsledke.

Tako pove navedba tlaka  $p$  vse, kar moramo vedeti o tlaku; navedba velikosti volumena  $V$  popolnoma določa volumen; enako velja za temperaturo  $T$ . Notranja energija pa s podatkom  $U$  ni popolnoma opisana. Veličina  $U$  določa samo *količino* notranje energije, ki jo nahajamo v sistemu. Po drugem glavnem zakonu pa — in v termodinamiki se moramo vedno ozirati nanj — pripada vsaki energiji poleg količine tudi še prav določena vrednost ali kvaliteta. Energija in predvsem notranja energija je popolnoma opisana in določena s podatkom o njeni kvantiteti in njeni kvaliteti. Šele ta dva podatka skupaj dasta zadostno sliko o energiji. Ker pa je beseda energija po splošni rabi in navadi vezana na količinski podatek o energiji, bomo rabilni za to po kvantiteti in kvaliteti določeno »energijo« raje izraz »stanje energije«, pri notranji energiji tedaj »stanje notranje energije« ali »notranje energetično stanje«.

Stanje notranje energije je nova veličina stanja, ki je količinsko določena z notranjo energijo  $U$ . Za kakovostno označbo pa moramo izbrati primerno veličino. Izbrali bi lahko eksergijo  $E$ , ki je strojnikom posebno razumljiva in plastična veličina [7, 8]. Eksergija pa ni posebno pripravna za ta namen, ker je sestavljena poleg spremenljivih veličin stanja še iz konstant, ki se nanašajo na okolico. Za kakovostni opis energije je teoretično prikladnejša navedba entropije  $S$  sistema. Notranja energija  $U$  in entropija  $S$  skupaj popolnoma opisujeta in določata stanje notranje energije, ki ga bomo označili z  $\bar{U}$ . Navedba pripadne entropije dopolnjuje nepopolni podatek  $U$ .



Slika 1

V diagramu —  $U$ ,  $S$  predstavlja stanje notranje energije radij vektor do točke  $(U, S)$  (slika 1). Ta radij vektor popolnoma določa stanje notranje energije. Z vsako spremembo stanja ali termodinamično preobrazbo se paralelno spremeni tudi stanje notranje energije  $\bar{U}$  in narobe. Termodinamične preobrazbe pri konstantnem  $\bar{U}$  ne obstajajo. S tem je izpolnjen eden od postavljenih pogojev za »fundamentalno« veličino stanja.

Moglo bi se ugovarjati, da je taka »vektorielna« konstrukcija možna tudi s poljubnim drugim parom veličin stanja. To je formalno res. Vendar nima nobena druga kombinacija dveh veličin stanja takega fizikalnega pomena in logičnega smisla kakor kombinacija  $U$ ,  $S$ .<sup>3</sup>

<sup>3</sup> Bistveno isto bi se sicer tudi doseglo s povezano  $I$ ,  $S$ , ki je zlasti strojnikom dobro znana. Vendar je  $U$  pravtnejša veličina od  $I$ .

Stanje notranje energije  $\bar{U}$  pa tudi popolnoma določa vse ostale veličine stanja. Ker se v njem skrivata dve izmed »normalnih« veličin stanja  $U$  in  $S$ , je ustrezna enačba stanja vedno določena:

$$\begin{aligned} V &= V(U, S) = V(\bar{U}) \\ p &= p(U, S) = p(\bar{U}) \\ T &= T(U, S) = T(\bar{U}) \\ I &= I(U, S) = I(\bar{U}) \\ &\dots \text{itd.} \end{aligned} \quad (6)$$

Ostale veličine stanja pa niso samo enoznačne matematične funkcije stanja notranje energije, te veličine so — in to je posebno važno za razumevanje — direktne fizikalne posledice stanja notranje energije.

Tako je temperatura odraz in posledica translacijske kinetične energije molekul [4]. Tlak je posledica udarcev molekul na mejo telesa, torej posledica molekularne energije (notranje energije) in ne narobe. Volumen pa je funkcija in posledica tlaka in temperature.

Matematično je sicer vseeno, če rečemo, da je notranja energija idealnega plina odvisna samo od temperature ali pa da je temperatura idealnega plina odvisna le od notranje energije, kar se izraža v enačbah

$$U_{id} = U(T) \quad (7)$$

$$T_{id} = T(U) \quad (8)$$

Kavzalno pravilna pa je le druga formulacija. V vseh primerih in za vse snovi pa velja

$$T = T(\bar{U}) \quad (9)$$

in nikoli

$$\bar{U} = \bar{U}(T)$$

Enačba (9) preide za idealne pline v enačbo (8). Enačbe (7) pa ne moremo izvesti tako direktno, temveč šele z inverzijo enačbe (8).

$\bar{U}$  je torej nova veličina stanja višjega reda, iz katere izvirajo in s katero so določene vse ostale veličine stanja. Ta veličina zadovoljuje vse pogoje in želje, ki smo jih postavili v začetku. Ona sama popolnoma določa termodinamično stanje. Iz tega in iz njene dvojne razsežnosti pa izhaja tudi dvo-dimenzionalnost termodinamičnega stanja, ki se da potemtakem določati z navedbo dveh poljubnih »normalnih« veličin stanja. S tem je ta empirično dognana resnica razjasnjena tudi teoretično.

To je zanimiva paralela k teoremu o notranji energiji idealnih plinov  $T_{id} = T(U)$ , ki ga je prvi eksperimentalno odkril GAY-LUSSAC (1806). Teoretična utemeljitev je poznejšega datuma in sloni prav tako kakor naša razmišljjanja na drugem glavnem zakonu.

Prihajamo do zaključkov:

- Osnovna veličina termodinamičnega stanja je stanje notranje energije  $\bar{U} = \bar{U}(U, S)$ ,
- Termodinamično stanje je stanje notranje energije,
- Termodinamika je veda o stanju notranje energije in njegovih preobrazbah.

Pri preobrazbah se prvotno spreminja stanje notranje energije in z njim in zaradi njega šele ostale veličine stanja.

Te preobrazbe se pojavljajo lahko v sistemu, ki je popolnoma izoliran od okolice; tedaj so preobrazbe izoenergetične:  $\bar{U}$  se spreminja ob konstantnem  $U$  in spremenljivem  $S$ . Ce pa sistem ni izoliran, tedaj vstopa vanj ali izstopa iz njega energija poljubnih oblik (toplota, mehansko delo, električna energija ipd.). Vstopajoče energije se pretvarjajo v notranjo energijo, izstopajoče pa izvrajo iz nje. Zelo imenitna naloga termodinamike je seveda raziskava teh medsebojnih transformacij energij različnih oblik. Tako postane termodinamika neki širši nauk o energetičnih transformacijah.

#### Literatura:

- [1] F. Bošnjaković, Nauka o toplini, dio prvi — Zagreb 1950.
- [2] O. A. Hougen in K. M. Watson, Chemical Process Principles, Part I. Material and Energy Balances, Part II. Thermodynamics, New York 1949.
- [3] P. J. Kiefer, G. F. Kinney in M. C. Stuart, Principles of Engineering Thermodynamics, New York 1954.
- [4] B. Kraut, O enotah za temperaturo, Strojniški vestnik V. (1959) str. 2/5.
- [5] M. Planck, Thermodynamik, Berlin in Leipzig, 1930.
- [6] Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik, III. Band, Thermodynamik, Braunschweig, 1926.
- [7] Z. Rant, Vrednost in obračunavanje energije, Strojniški vestnik, I. (1955) str. 4/7.
- [8] Z. Rant, O prvem in drugem glavnem zakonu termodinamike, Strojniški vestnik, IV (1958) str. 57/59.
- [9] W. Schüle, Technische Thermodynamik, Berlin, 1917.
- [10] E. Schmidt, Einführung in die technische Thermodynamik, Berlin, 1956.
- [11] H. Ullrich, Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie, Dresden in Leipzig, 1942.

Avtor: prof. dr. Ing. Zoran Rant, Oddelek za strojništvo Univerze v Ljubljani

#### Popravek

V prejšnji številki (SV 1960-1) so se v članek prof. ing. Millerja: »Določanje veličin, potrebnih za preračun glavnih dimenzijskih turbinskih postrojenj« vrnille nekatere njegove pomote, in sicer:

- str. 7 — diagram 3: abscisa mora biti označena z  $s = p_2/p_1$  (namesto  $s = p_f/p_2$ ),
- str. 7 — diagram 4: ordinata mora biti označena z  $\eta_{tot}$  (namesto  $\eta_{pe}$ ),
- str. 7 — diagram 5: abscisa mora biti označena z  $s = p_2/p_1$  (namesto  $s = p_f/p_2$ ),
- str. 9 — leva kolona, pod »kontrola proste moči«, 2. vrsta: rezultat znaša pravilno 1493 kW (namesto 1529 kW),
- str. 9 — desna kolona, zadnja vrsta: glasiti se mora »kompresije« (namesto ekspanzije),
- str. 10 — leva kolona, pod »kompresorjeva turbina«, 10. vrsta: zadnja številka v računu se mora glasiti: 0,864 (namesto 864),
- str. 10 — desna kolona, 7. vrsta: glasiti se mora  $h_{otp}$  (namesto  $h_{okt}$ ),
- str. 10 — desna kolona, 24. vrsta: glasiti se mora 822 °K (namesto 922 °K),
- str. 10 — desna kolona, 32. vrsta: glasiti se mora »dvo-stopenjska« (namesto enostopenjska).

Avtorja in bralice prosimo, da nam te pomote oproste.  
Uredništvo