Nedjeljka Petric
Ivo Vojnović
Vanja Martinac

TEHNIČKA TERMODINAMIKA

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET U SPLITU

Prof. dr. sc. Nedjeljka Petric
Prof. dr. sc. Ivo Vojnović
Prof. dr. sc. Vanja Martinac

TEHNIČKA TERMODINAMIKA

2. nepromijenjeno izdanje

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET U SPLITU

Split, 2007.

UDŽBENICI SVEUČILIŠTA U SPLITU
MANUALIA UNIVERSITATIS STUDIORUM SPALATENSIS

Izdavač
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Teslina 10/V
Recenzenti
Prof. dr. sc. Ivo Kolin
Prof. dr. sc. Rajka Budin
Lektura
Ivančica Ćurić
Tehnički urednik:
Eni Generalić
Crtanje slika:
Eni Generalić
Prelom sloga:
Hrvoje Zrnčić

ISBN 978-953-99372-1-9

Godina 1. (tiskanog) izdanja: 1999. (Hinus, Zagreb)
Drugo nepromijenjeno izdanje.

PREDGOVOR 1. IZDANJU

Tehnička termodinamika je temeljni predmet mnogih tehničkih struka pa je bitno shvatiti srž termodinamičkih pojava, zakona i procesa.

U knjizi su u osam poglavlja s odgovarajućim podpoglavljima izneseni i razrađeni osnovni pojmovi i zakoni termodinamike: promjene stanja idealnih i realnih plinova, kružni procesi za dobivanje rada i njihova primjena, radna sposobnost medija, tehnički rad i entalpija, kao i odabrani nepovrativi procesi. Obrađene su osnovne teorije strujanja plinova i para, kao i procesi hlađenja i ukapljivanja s opisom uređaja. Shematski prikazi uređaja i skice procesa u odgovarajućim toplinskim dijagramima omogućavaju njihovo lakše i potpunije razumijevanje. Uz teorijsku razradu, dani su i matematički izvodi u obimu primjerenom studentima kemijsko-tehnološkog profila. Teorijska izlaganja popraćena su nizom riješenih numeričkih primjera koji ilustriraju primjenu iznesenih relacija, čime se omogućava lakše savladavanje gradiva i obrada konkretnih termodinamičkih problema na znanstvenim postavkama.

Ova knjiga, istog naziva kao i dosadašnje interne i recenzirane skripte TEHNIČKA TERMODINAMIKA, zamišljena je kao udžbenik iz predmeta Tehnička termodinamika. Nadamo se da će udžbenik korisno poslužiti studentima Kemijsko-tehnološkog fakulteta, ali i studentima ostalih tehničkih fakulteta u savladavanju znanja tehničke termodinamike kao temeljne znanosti pri rješavanju problema u industrijskoj energetici, što je danas od posebnog interesa. Knjiga je, dakle, namijenjena širokoj čitalačkoj populaciji, tj. svima onima koji se susreću s toplinskim problemima kako tijekom studija, tako i kasnije kao završeni diplomirani inženjeri u praksi.

Ovaj sveučilišni udžbenik nastao je kao rezultat suradnje i iskustva u nastavnom radu svih nastavnika koji su predavali gradivo termodinamike na Kemijsko-tehnološkom fakultetu Sveučilišta u Splitu.

Najtoplije zahvaljujemo recenzentima rukopisa prof. dr. sc. Ivi Kolinu i prof. dr. sc. Rajki Budin na temeljitom pregledu teksta te vrlo korisnim prijedlozima za poboljšanje i razumijevanje teksta.

Topla hvala i svim ostalim suradnicima na uloženom trudu da se ova knjiga što bolje opremi.

Izdavanje ove knjige ne bi bilo moguće bez potpore Ministarstva znanosti i tehnologije, Prerade iz Splita, Županije splitsko-dalmatinske te Lavčevića iz Splita.

Autori

PREDGOVOR 2. IZDANJU

Ovaj je udžbenik drugo nepromijenjeno izdanje udžbenika "Tehnička termodinamika", istih autora, koji je tiskan u izdanju "Hinus" 1999. godine. Zadržan je isti način izlaganja kao i u prvom izdanju.

Savladavanje temeljnih znanja iz ove oblasti korisno će poslužiti ponajprije studentima Kemijsko-tehnološkog fakulteta, kao i svima onima koji se susreću s rješavanjima problema u industrijskoj energetici.

Autori zahvaljuju Kemijsko-tehnološkom fakultetu u Splitu na mrežnom izdanju udžbenika putem web stranice Fakulteta.

N. Petric

I. Vojnović

V. Martinac

U Splitu, siječanj 2007.

POPIS OZNAKA

A – površina, m^2

B – anergija, kJ

c – specifični toplinski kapacitet, $\mathrm{kJ\,kg^{-1}\,K^{-1}}$
c_n – politropski toplinski kapacitet, $\mathrm{kJ\,kg^{-1}\,K^{-1}}$
$C_{p,m}$ – molarni toplinski kapacitet pri p = konst., $\mathrm{kJ\,kmol^{-1}\,K^{-1}}$
$C_{V,m}$ – molarni toplinski kapacitet pri V = konst., $\mathrm{kJ\,kmol^{-1}\,K^{-1}}$
$[C_p]_{t_1}^{t_2}$ – srednji toplinski kapacitet pri p = konst., $\mathrm{kJ\,kmol^{-1}\,K^{-1}}$
$[C_v]_{t_1}^{t_2}$ – srednji toplinski kapacitet pri V = konst., $\mathrm{kJ\,kmol^{-1}\,K^{-1}}$

E (e) – eksergija, kJ ($\mathrm{kJ\,kg^{-1}}$)
E_v – gubitak energije, kJ
F – sila, N
F – presjek cijevi, m^2
H – ukupna entalpija, kJ
h – jedinična entalpija, $\mathrm{kJ\,kg^{-1}}$
h_0 – jedinična entalpija okoline, $\mathrm{kJ\,kg^{-1}}$

h_p – jedinična entalpija pregrijane pare, kJ kg^{-1}

h' – jedinična entalpija vrele kapljevine, kJ kg^{-1}

h'' – jedinična entalpija suhe pare, kJ kg^{-1}

h_i – stvarni toplinski pad, kJ kg^{-1}

m – masa tvari, kg

M – molarna masa, kg kmol^{-1}

n – eksponent politrope

p – tlak, kPa, bar

p_a – apsolutni tlak, kPa, bar

p_b – barometarski tlak, kPa, bar

P_e – efektivna snaga, W

P_i – indicirana snaga,W

p_K – kritični tlak, kPa, bar

p_m – manometarski tlak,kPa, bar

p_0 – tlak okoline, kPa, bar

p_v – vakuummetarski tlak, kPa, bar

$p', p'', \ldots$ – parcijalni tlakovi sudionika smjese, kPa, bar

q – jedinična toplina (jedinična dovedena toplina), kJ kg^{-1}

q_0 – jedinična odvedena toplina, kJ kg^{-1}

q_0 – rashladni učin, kJ kg^{-1}

q_p – toplina pregrijavanja, kJ kg^{-1}

Q – ukupna toplina, kJ, kJ h^{-1}

Q – ukupna dovedena toplina, kJ

Q_0 – učin rashladnog uređaja, W

Q_0 – ukupna odvedena toplina, kJ

r – latentna toplina isparavanja, $\mathrm{kJ\,kg^{-1}}$

R – plinska konstanta, $\mathrm{kJ\,kg^{-1}\,K^{-1}}$

R – opća plinska konstanta (= 8.314), $\mathrm{kJ\,kmol^{-1}\,K^{-1}}$

s – put, m

s – jedinična entropija, $\mathrm{kJ\,kg^{-1}\,K^{-1}}$

s_0 – jedinična entropija okoline, $\mathrm{kJ\,kg^{-1}\,K^{-1}}$

s_p – jedinična entropija pregrijane pare, $\mathrm{kJ\,kg^{-1}\,K^{-1}}$

s' – jedinična entropija vrele kapljevine, $\mathrm{kJ\,kg^{-1}\,K^{-1}}$

s'' – jedinična entropija suhe pare, $\mathrm{kJ\,kg^{-1}\,K^{-1}}$

S – ukupna entropija, $\mathrm{kJ\,K^{-1}}$

t – temperatura, °C

T – apsolutna temperatura, K

T_0 – temperatura okoline, K

T_h – temperatura hlađenog tijela, K

T_K –kritična temperatura, K

T_s – temperatura vrelišta, K

u – jedinična unutarnja energija, $\mathrm{kJ\,kg^{-1}}$

u_0 – jedinična unutarnja energija okoline, $\mathrm{kJ\,kg^{-1}}$

u_p – jedinična unutarnja energija pregrijane pare, $\mathrm{kJ\,kg^{-1}}$

u' – jedinična unutarnja energija vrele kapljevine, $\mathrm{kJ\,kg^{-1}}$

u'' – jedinična unutarnja energija suhe pare, $\mathrm{kJ\,kg^{-1}}$

v – specifični (jedinični) volumen, $\mathrm{m^3\,kg^{-1}}$

v_0 – specifični volumen okoline, $\mathrm{m^3\ kg^{-1}}$
v_K – specifični kritični volumen, $\mathrm{m^3\ kg^{-1}}$
v_p – specifični volumen pregrijane pare, $\mathrm{m^3\ kg^{-1}}$
v' – specifični volumen vrele kapljevine, $\mathrm{m^3\ kg^{-1}}$
v'' – specifični volumen suhe pare, $\mathrm{m^3\ kg^{-1}}$
V – ukupni volumen, $\mathrm{m^3}$, $\mathrm{m^3\ h^{-1}}$
V_0 – volumen štetnog prostora u kompresoru, $\mathrm{m^3}$
V_C – volumen cilindra motora s unutarnjim izgaranjem, $\mathrm{m^3}$
V_K – kompresijski volumen, $\mathrm{m^3}$
V_R – radni volumen cilindra, $\mathrm{m^3}$
$V', V'', \ldots$ – parcijalni volumeni sudionika smjese, $\mathrm{m^3}$

w – jedinični rad, $\mathrm{kJ\ kg^{-1}}$
$w_{\mathrm{eks.}}$ – jedinični rad pri ekspanziji, $\mathrm{kJ\ kg^{-1}}$
$w_{\mathrm{komp.}}$ – jedinični rad pri kompresiji, $\mathrm{kJ\ kg^{-1}}$
$w_{\mathrm{tehn.}}$ – jedinični tehnički rad, $\mathrm{kJ\ kg^{-1}}$
w_t' – teoretski rad istjecanja, $\mathrm{kJ\ kg^{-1}}$
w_i' – stvarni rad istjecanja, $\mathrm{kJ\ kg^{-1}}$
W – ukupni rad, kJ, $\mathrm{kJ\ h^{-1}}$
W – energija, kJ
$W_{\mathrm{max.}}$ – ukupni maksimalni rad, kJ
$W_{\mathrm{tehn.}}$ – ukupni tehnički rad, kJ

x – stupanj suhoće (sadržaj pare), $\mathrm{kg\ kg^{-1}}$, %
$(1-x)$ – vlažnost, $\mathrm{kg\ kg^{-1}}$, %

GRČKA SLOVA

Δe – gubitak eksergije, $kJ\ kg^{-1}$

ε – kompresijski omjer
ε_g – koeficijent grijanja
ε_h – koeficijent hlađenja (stupanj rashladnog učina)
ε_{hC} – koeficijent hlađenja (stupanj rashladnog učina) Carnotovog procesa

η_{AK} – stupanj djelovanja Ackeret-Kellerovog procesa, %
η_c – stupanj djeovanja Carnotovog procesa, %
η_g – stupanj povrativosti, %
η_i – indicirani stupanj djelovanja, %
η_m – mehanički stupanj djelovanja, %
$\eta_t(\eta)$ – termički stupanj djelovanja, %
$\eta_{\text{u.eks.}}$ – unutarnji stupanj djelovanja ekspanzije, %
$\eta_{\text{u.komp.}}$ – unutarnji stupanj djelovanja kompresije, %

φ – omjer uštrcavanja (omjer opterećenja)
φ – koeficijent trenja
φ – volumni udio

κ – adijabatski eksponent

μ – Joule-Thomsonov koeficijent, $\text{K m}^2\ \text{N}^{-1}$

ρ – gustoća tvari, kg m^{-3}

ρ – unutarnja toplina isparavanja, $\mathrm{kJ\,kg^{-1}}$

ω – maseni udio
ω – stvarna brzina istjecanja
ω_0 – teorijska brzina istjecanja

ξ – eksergijski stupanj djelovanja

ψ – vanjska toplina isparavanja, $\mathrm{kJ\,kg^{-1}}$

SADRŽAJ

POPIS OZNAKA 11

1. **UVOD** 17

1.1. POVIJEST 18

1.2. STANJA TVARI 20

1.2.1. **Osnovne termodinamičke veličine stanja** 21

Primjer 24

1.2.2. **Definiranje stanja tvari** 25

1.3. JEDNADŽBA STANJA IDEALNOG PLINA 26

Primjeri 32

1.3.1. **Smjese plinova** 36

Primjeri 40

2. **PRVI GLAVNI ZAKON TERMODINAMIKE** 49

2.1. UNUTARNJA ENERGIJA 50

2.1.1. **Rad** 52

2.1.2. **Pokusi Gay-Lussaca i unutarnja energija** 56

2.1.3. **Entalpija** 60

2.1.4. **Toplinski kapacitet** 61

2.1.5. **Određivanje entalpije** 66

2.1.6. **Određivanje unutarnje energije** 68

2.2. PROMJENE STANJA IDEALNIH PLINOVA 69

2.2.1. **Pojam reverzibilnosti ili povrativosti** 70

2.2.2. **Reverzibilnost i maksimalan rad** 71

2.2.3. **Izohorna promjena stanja (V = konst.)** 72

2.2.4. **Izobarna promjena stanja (p = konst.)** 73

2.2.5. **Izotermna promjena stanja (T = konst.)** 75
2.2.6. **Adijabatska promjena stanja (Q = 0)** 77
2.2.7. **Politropska promjena stanja** 81
Primjeri 86

3. **KRUŽNI PROCESI** 103

3.1. CARNOTOV KRUŽNI PROCES 106

3.2. JOULEOV KRUŽNI PROCES 110

4. **DRUGI GLAVNI ZAKON TERMODINAMIKE** 115

4.1. POVRATIVI I NEPOVRATIVI PROCESI 116

4.2. TERMODINAMIČKA TEMPERATURA 119

4.3. NEMOGUĆNOST IZRADE STROJA PERPETUUM MOBILE DRUGE VRSTE 123

4.4. ENTROPIJA 123
4.4.1. **Promjena entropije povratnih procesa** 124
4.4.2. **Promjena entropije nepovrativih procesa** 126
4.4.3. **Promjena entropije kao kriterij za ravnotežu i spontanost procesa** 126
4.4.4. **Entropija i nepovrativost** 128
4.4.5. **Temperatura-entropija (T, s) – dijagram** 130
4.4.5.1. *Promjene stanja idealnog plina prikazane u T, s – dijagramu* 131
4.4.5.2. *Promjena entropije idealnog plina pri konstantnom toplinskom kapacitetu* 137

4.5. MAKSIMALAN RAD (RADNA SPOSOBNOST) SUSTAVA 140

4.5.1. **Maksimalan rad nekih tipičnih povrativih procesa** 143
4.5.1.1. *Maksimalan rad zraka stlačenog u rezervoaru* 143
4.5.1.2. *Maksimalan rad vrućih plinova* 145
4.5.1.3. *Maksimalan rad tehničkog stalnotlačnog procesa* 147

4.6. TEHNIČKI RAD I ENTALPIJA 149

4.7. PRIMJENA II. GLAVNOG ZAKONA NA ENERGETSKE PRETVORBE 151
4.7.1. **Ograničenje pretvorbi oblika energija** 151
4.7.2. **Eksergija i energija** 153
4.7.3. **Određivanje eksergije i anergije** 154
4.7.3.1. *Eksergija topline* 154

4.7.3.2. *Gubitak eksergije* 155
4.7.3.3. *Prikaz toka eksergije i anergije* 155
4.7.3.4. *Primjer određivanja eksergije* 156

4.8. TIPIČNI NEPOVRATIVI PROCESI 157
4.8.1. **Prigušivanje** 157
4.8.2. **Punjenje spremnika** 159
4.8.3. **Miješanje plinova** 160
4.8.3.1. *Miješanje plinova pri kostantnom volumenu* 161
4.8.3.2. *Miješanje plinskih struja* 163

Primjeri 165

4.9. ISTJECANJE ILI STRUJANJE PLINOVA ILI PARA 193
4.9.1. **Kinetička energija (rad) pri istjecanju; brzina istjecanja** 194
4.9.1.1. *Utjecaj trenja na istjecanje* 196

5.**STVARNI ILI REALNI PLINOVI I PARE** 197

5.1. UKAPLJIVANJE I ISPARAVANJE 197

5.2. TALJENJE I SUBLIMACIJA 205

5.3. VODENA PARA 207
5.3.1. **Veličine stanja vodene pare** 208
5.3.2. **Pregrijana vodena para** 212
5.3.3. **Toplinski *T, s* – dijagram za vodenu paru** 214
5.3.4. **Mollierov entalpija-entropija (*h, s*) – dijagram za vodenu paru** 215
5.3.5. **Promjene stanja vodene pare** 217
5.3.6. **Clapeyron-Clausiusova jednadžba** 222

5.4. KRUŽNI PROCESI S PAROM KAO RADNOM TVARI 224
5.4.1. **Općenito o procesima s parom kao radnom tvari** 224
5.4.2. **Kružni proces s mokrom parom** 225
5.4.3. **Kružni proces s pregrijanom parom** 232
5.4.4. **Načini poboljšanja stupnja iskorištenja procesa u parnim postrojenjima** 233
5.4.4.1. *Povišenje tlaka pregrijanoj pari* 234
5.4.4.2. *Povišenje temperature pregrijanoj pari* 234
5.4.4.3. *Sniženje tlaka izlazne vlažne pare* 255
5.4.4.4. *Ponovno pregrijavanje pare* 236
5.4.4.5. *Regenerativno zagrijavanje vode* 237
Primjeri 239

6. **TEHNIČKA POSTROJENJA ZA PROVEDBU KRUŽNIH PROCESA** 267

6.1. NEPOVRATIVOSTI I GUBICI KRUŽNOG PROCESA 269
6.1.1. **Ekspanzija i kompresija u stapnim strojevima** 269
6.1.2. **Ekspanzija i kompresija u turbo-strojevima** 273
6.1.3. **Unutarnji stupanj djelovanja** 275
6.1.4. **Dovod i odvod topline** 275
6.1.5. **Kružni procesi sa sekundarnim nepovrativostima** 277

6.2. TERMODINAMIČKI PROCESI U TOPLINSKIM STROJEVIMA 279
6.2.1. **Ackeret-Kellerov proces** 280
6.2.2. **Procesi u stapnim strojevima s unutarnjim izgaranjem** 282
6.2.2.1. *Ottov proces* 283
6.2.2.2. *Dieselski proces* 289
6.2.2.3. *Usporedba Ottovog i Dieselskog procesa* 292
6.2.2.4. *Stvarni proces motora s unutarnjim izgaranjem* 293
6.2.2.5. *Uporaba motora s unutarnjim izgaranjem* 296
6.2.3. **Procesi u kompresoru** 296
6.2.3.1. *Rad pri izotermnoj kompresiji* 298
6.2.3.2. *Rad pri adijabatskoj kompresiji* 299
6.2.3.3. *Višestupanjska kompresija s međustupanjskim hlađenjem* 299

7. **RASHLADNI STROJEVI** 301

7.1. PROCESI U RASHLADNIM STROJEVIMA 302
7.1.1. **Kompresijski zračni rashladni stroj** 304
7.1.2. **Kompresijski parni rashladni stroj** 310
7.1.3. **Toplinska crpka ili dizalica topline** 315
Primjeri 317

8. **UKAPLJIVANJE PLINOVA** 331

8.1. TEORETSKI RAD UKAPLJIVANJA 331

8.2. UKAPLJIVANJE PREMA LINDEU 334

8.3. UKAPLJIVANJE PREMA CLAUDEU 336

8.4. UKAPLJIVANJE ZRAKA PREMA KAPICI 337

LITERATURA 339

KAZALO POJMOVA 341

1. UVOD

Termodinamika je znanost koja izučava pojave nastale međusobnim pretvaranjem toplinske i drugih oblika energije (mehaničke, kemijske, električne). Iskustvena je spoznaja da se iz mehaničkog rada dobiva toplina. Znamo da se radom, npr. trljanjem, mehanička energija pretvara u toplinsku (dobivanje vatre u staro doba). Ova pretvorba je relativno lagana i potpuna, što znači da se sav utrošeni rad pretvara u toplinu. Poznato je da se i toplina može pretvoriti u mehanički rad. Heron Aleksandrijski zapazio je da voda grijanjem provrije i isparava te da nastala para može vršiti rad. Međutim, ova pretvorba topline u rad nije jednostavna i nikad nije potpuna. Rješavanje odnosa kod pretvorbe rada u toplinu, odnosno topline u mehanički rad, dovelo je do termodinamike kao znanosti. Ona je nastala više iz empirijskih spoznaja i praktične potrebe nego iz teorijskih razmatranja.

Pronalazak parnog stroja i njegova primjena u transportu i proizvodnji dovela je do naglog razvoja industrije koja je zahtijevala sve veće i ekonomičnije strojeve. Da bi se tom zahtjevu udovoljilo, nužno je bilo proučiti procese koji se u tim strojevima zbivaju. To je bila osnovna i prva zadaća termodinamike. Zato možemo reći da se termodinamika javila i razvila kao teorijska osnova termotehnike. Naravno, ona je u svom daljnjem razvoju izišla vrlo brzo iz tih granica i uključila se u istraživanja mnogih fizikalnih, kemijskih i drugih procesa. Dakle, termodinamika se razvila, povijesno gledano, kroz rješavanje problema parnog stroja, odnosno proučavanjem mehanizma pretvorbe topline u mehanički rad. Klasična termodinamika razvila se više zahvaljujući empirijskim potrebama nego teorijskim razmatranjima. Naime, kada je krajem 18. stoljeća pronađen parni stroj i kada se početkom 19. stoljeća počeo naširoko primjenjivati postalo je interesantno koliko se rada može dobiti iz topline. Trebalo je odrediti kvantitativni odnos između topline i mehaničkog rada, odnosno raznih oblika energije.

Termodinamika se razvila iz saznanja dobivenih pokusima i zasniva se na eksperimentalno utvrđenim zakonima, tj. zakonima termodinamike. Spomenimo ih:

Prvi postulat ravnoteže govori da svaki sustav prirodnih tijela teži ravnotežnom stanju, a kada ga postigne, sustav više nije sposoban da se sam od sebe mjerljivo promijeni.

Drugi postulat ravnoteže govori, ako je jedno od dvaju tijela, koja se nalaze u toplinskoj ravnoteži, u ravnoteži s nekim trećim tijelom, onda je u ravnoteži s tim tijelom i drugo od dvaju tijela. Drugi postulat ravnoteže naziva se i nultim zakonom termodinamike.

Prvi zakon termodinamike je proširenje općeg prirodnog zakona na toplinske pojave. To je zakon o očuvanju i pretvorbama energije.

Drugi zakon termodinamike ukazuje na smjer odvijanja procesa koji se zbivaju u prirodi koja nas okružuje i izražava osobitost tih procesa.

Treći zakon termodinamike omogućuje da se jednoznačno odredi važna termodinamička veličina stanja – entropija.

1.1. POVIJEST

Kada je francuski inženjer Sadi Carnot 1824. godine objavio svoj rad pod naslovom "Osvrt na pokretačku silu topline i na strojeve koji tu silu mogu iskoristiti" utemeljio je novu znanost – termodinamiku. Već ranije mnogi su se bavili toplinskim pojavama i već su bili stekli praktična iskustva u gradnji toplinskih strojeva, posebno parnih, ali Sadi Carnot je prvi put obradio sasvim općenito problem dobivanja korisnog rada iz topline. Poslužio se pojmom idealnog stroja, koji bi radio s idealnim radnim sredstvom, bez trenja i to u povratljivom procesu. Njegova razmišljanja dovela su do otkrića prirodnog zakona, koji vrijedi sasvim općenito, a kojeg danas nazivamo II. glavni zakon termodinamike. Tada se još nije mnogo znalo o biti topline. Sadi Carnot je svoje osvrte zasnivao na korpuskularnoj teoriji topline, koja je u to vrijeme vrijedila, a prema kojoj je toplina neuništiva tvar (kalorikum), čija količina u svim procesima ostaje nepromijenjena. Prema današnjoj spoznaji, toplina je jednaka zbroju kinetičkih energija molekula. U bilješkama, koje su objavljene tek 40 godina nakon njegove smrti, nalazimo već prvo oblikovanje principa o ekvivalentnosti topline i rada po kojemu se rad može pretvoriti u toplinu kao i toplina u rad. On je postavio i uvjete koji moraju biti ispunjeni da bi se ostvarila optimalna pretvorba topline u mehanički rad.

Sadi Carnot (1796. do 1832.) završio je već u osamnaestoj godini studij na politehničkoj školi u Parizu, a zatim je nekoliko godina služio u vojsci u

svojstvu časnika inženjera. Kasnije je živio u Parizu kao samostalni znanstvenik i posvetio se znanstvenom radu. Umro je u vrijeme velike epidemije kolere.

Princip o ekvivalentnosti topline i rada 1842. godine izrekao je Robert Julius Mayer, a 1845. godine ga je proširio u općeniti zakon o održanju energije koji glasi: "Suma svih oblika energije u zatvorenom sustavu je konstantna." ili drugim riječima "Energija može prelaziti iz jednog oblika u drugi, ali ne može nastati ili nestati." Ovaj zakon analogan je zakonu Lavoasiera o održanju materije koji glasi: "Količina materije u izoliranom sustavu je konstantna." R.J. Mayer je, prema tome, pronalazač I. zakona termodinamike, tj. zakona o održanju energije koji je i danas priznat kao jedan od najvažnijih aksioma.

R.J. Mayer (1814. do 1878.) bio je liječnik praktičar u Heilbronnu, a u slobodno vrijeme bavio se prirodnim znanostima. Njegovi radovi o zakonu o održanju energije, koje je objavio između 1842. i 1848. godine nisu bili dovoljno zapaženi. Tek kasnije, kada je J.P. Joule objavio svoje radove koji su eksperimentalno potkrijepili Mayerove postavke, odano mu je priznanje.

Neovisno od Mayerovih teorijskih razmatranja, dao je James Prescott Joule između 1843. i 1848. eksperimentalne osnove za I. glavni zakon termodinamike vješto izvedenim pokusima. On je 1840. godine izveo eksperiment u kojem je odredio mehanički ekvivalent topline: radnja od 427 kpm povisi temperaturu 1 kg vode za 1 °C, a ta količina topline je 1 kcal = 4.1868 kJ. Ovi pokusi nakon više od 60 godina postali su temelj za jasnu definiciju pojma unutarnje energije koja je karakteristična veličina stanja za I. glavni zakon.

J.P. Joule (1818. do 1889.) živio je kao privatni profesor u Manchesteru. Osim pokusa kojima je odredio mehanički ekvivalent topline poznati su i njegovi radovi o zagrijavanju vodiča uslijed prolaza električne struje (Jouleova toplina) i pokusi koje je izveo zajedno s W. Thomsonom o prigušivanju plinova (Joule-Thomsonov efekt).

Na temelju razmišljanja i rezultata Carnota, Mayera i Joulea uspio je 1850. godine Rudolf Clausius jasno oblikovati oba glavna zakona termodinamike. On je dao prvu kvantitativnu formulaciju I. glavnog zakona pomoću jednadžbe koja povezuje toplinu, rad i unutarnju energiju. Za oblikovanje II. glavnog zakona uveo je jednu novu veličinu koju je najprije nazvao koeficijent pretvorbe, a 1865. godine entropija. Pojam entropije, kojeg je uveo Clausius, ima i danas ključni značaj u termodinamici.

Rudolf Clausius (1822. do 1888.) studirao je u Berlinu. 1850. godine zaposlio se kao privatni docent, a kasnije kao profesor na elektrotehničkoj visokoj školi u Zürichu. R. Clausius spada u najveće znanstvenike svoga vremena. Bio je izraziti teoretičar naklonjen matematici. Pored njegovih poznatih radova na termodinamici, potrebno je spomenuti i radove o kinetičkoj teoriji plinova.

Neovisno o R. Clausiusu, gotovo istovremeno uspjelo je W. Thomsonu (lord Kelvin) postaviti druge formulacije II. glavnog zakona termodinamike. Poznat je njegov zakon o rasipanju ili obezvrjeđenju energije, po kojem se kod svih prirodnih procesa količina energije, koja može vršiti rad, smanjuje. Već 1848. godine, W. Thomson je spoznao da iz Carnotovih razmatranja, dakle iz II. glavnog zakona, nužno slijedi postojanje jedne univerzalne temperaturne skale koja je neovisna o svojstvima pojedinih toplomjera.

W. Thompson (1824. do 1907.), od 1892. godine lord Kelvin, bio je profesor teorijske fizike na Sveučilištu u Glasgowu. Pored termodinamičkih istraživanja, bavio se je i elektrotehničkim problemima. Konstruirao je veliki broj aparata za fizikalna mjerenja.

Spomenuli smo samo neke od znanstvenika čiji je udio bio bitan u razvoju termodinamike kao znanosti. Osim njih u njenom razvoju, a posebno u primjeni termodinamičkih zakonitosti u tehničkim procesima sudjelovali su i mnogi drugi znanstvenici.

Pojam entropije, kojeg je uveo R. Clausius, predstavljao je novu fizikalnu veličinu koja je omogućila da se iz II. glavnog zakona termodinamike izvedu novi zakoni, koji općenito vrijede, a odnose se na ponašanje i svojstva materije. Kada su ova istraživanja proširena i na smjese, kemijske reakcije i elektrokemijske procese, nastala je krajem 19. stoljeća nova znanost – fizikalna kemija.

Riječ "termodinamika" znači gibanje topline. Po tome bi se moglo pomisliti da termodinamika proučava, prije svega, toplinsku izmjenu među tijelima, ali nije tako. Njen zadatak je istraživati svojstva realnih tijela u stanju ravnoteže te procese koji se na tim tijelima vrše uslijed vanjskih utjecaja. Predmet proučavanja su zapravo stanja tvari.

1.2. STANJA TVARI

Promatranjem okolnog svijeta zapažamo da u njemu do izražaja dolaze dvije tendencije. Jedna od njih nastoji da materiju što više rasprši, a druga da je što više skupi. Posljedica prve tendencije je velika ispremiješanost materije (velika raspršenost pojedinih elemenata) i golema svemirska rasprostranjenost. Djelovanje druge tendencije očituje se u privlačnim silama koje vladaju u mikro-svijetu (nuklearne sile u jezgri atoma, električne sile između jezgre i elektrona) i u makro-svijetu kao što je gravitacijska sila u Svemiru. Stoga možemo zamisliti da postoje i takva stanja kod kojih prevladava jedna od ovih tendencija. Dolazimo do **idealnog plinskog stanja**, gdje nema utjecaja privlačnih sila među molekulama, pa među njima vlada potpuni nered, i do **idealnog**

krutog stanja, gdje je položaj jedne čestice strogo uvjetovan položajem druge čestice i prema tome vlada potpuni red.

Između ovih graničnih idealnih stanja susrećemo se sa stanjima kod kojih se očituju obje tendencije. Polazeći od idealnog plinskog stanja prema idealnom krutom stanju postoje stvarna stanja:

- idealno plinsko stanje
- realni plinovi
- tekućine
- neidealne krute tvari
- idealno kruto stanje.

Porast utjecaja privlačnih sila među molekulama očituje se i u promjeni nekih svojstava pojedinih stanja, npr. u otporu koje pojedino stanje pruža sili koja nastoji promijeniti njihov oblik ili volumen.

1.2.1. Osnovne termodinamičke veličine stanja

Da bi mogli potpuno definirati stanja tvari potrebno je poznavati neke fizikalne veličine koje ta stanja opisuju, a nazivaju se **veličine stanja**. Razlikujemo dvije skupine: osnovne termodinamičke veličine stanja i toplinske veličine stanja. Najprije ćemo se upoznati s osnovnim veličinama stanja, a to su: volumen, tlak i temperatura.

Volumen je prostor što ga ispunjava zadana masa neke tvari. Pri konstantnim fizikalnim uvjetima, volumen tvari ovisan je o masi tvari. Zbog toga se kao osnovna termodinamička veličina stanja radije rabi **specifični volumen**, a to je volumen kojeg zauzima jedinica mase tvari.

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

v = specifični volumen, $m^3\ kg^{-1}$

V = ukupni volumen, m^3

m = masa tvari, kg

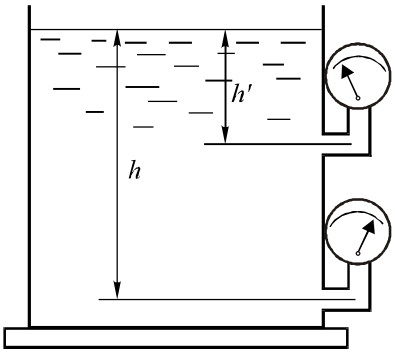
Specifične veličine se, dakle, odnose na 1 kg tvari. Drugi fizikalni uvjeti, kao što je promjena temperature ili tlaka, mogu dakako promijeniti volumen kao i specifični volumen. Recipročna vrijednost specifičnog volumena je gustoća tvari:

$$\rho = \frac{1}{v} = \frac{m}{V}, \text{ kg m}^{-3}.$$

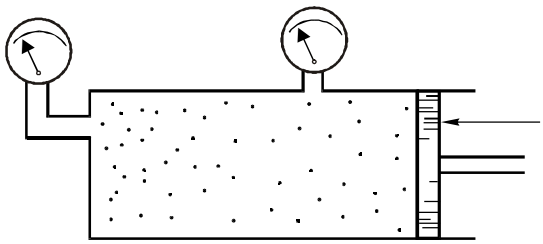
Tlak, p je sila koja djeluje okomito na jedinicu površine.

$$p = \frac{F}{A}, \text{ N m}^{-2}.$$

Kod tekućina i plinova tlak djeluje na graničnim površinama i unutrašnjosti sustava. Sila, F može biti prouzrokovana vlastitom težinom medija ili vanjskim opterećenjem, slika 1. i slika 2.



Slika 1. Tlak zbog vlastite težine



Slika 2. Tlak zbog vanjskog opterećenja

Tlak zbog vlastite težine ovisan je, dakle, o visini tekućine ili plina. Često je, međutim, vanjsko opterećenje tako veliko da se tlak uzrokovan vlastitom težinom može zanemariti. U tom slučaju je tlak izmjeren na bilo kojem mjestu u sustavu približno jednak. Kod sustava koje susrećemo u znanosti o toplini,

promjena tlaka s visinom kod plinova se može zanemariti i mjerodavno je vanjsko opterećenje, ali kod tekućina, dapače, treba često voditi računa i o visini stupca tekućine.

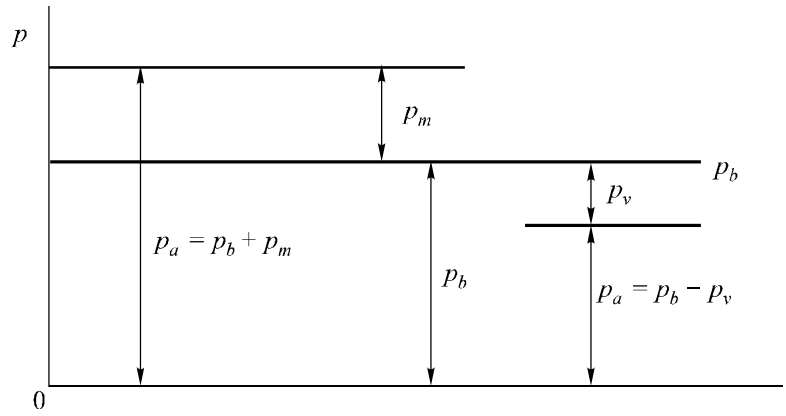
Razlikujemo apsolutni tlak, nadtlak i sniženi tlak ili podtlak (vakuum). Nadtlak i sniženi tlak odnose se na atmosferski tlak, dok je apsolutni tlak ukupni tlak kojim djeluje plin ili para. Apsolutni tlak predstavlja zbroj barometarskog i manometarskog tlaka, tj.

$$p_a = p_b + p_m$$

Ako je tlak u nekoj posudi manji od barometarskog, taj podtlak ili vakuum očitava se na vakuummetru. U tom slučaju apsolutni tlak je jednak razlici barometarskog tlaka i vrijednosti koju pokazuje vakuummetar, tj.

$$p_a = p_b - p_v$$

Treba napomenuti da samo apsolutni tlak predstavlja veličinu stanja. Na slici 3. dan je prikaz tlaka u odnosu na okolni tlak.



Slika 3. Prikaz tlaka u odnosu na okolni tlak

Jedinica tlaka u SI sustavu je

$$\mathrm{N\,m^{-2}} = \mathrm{Pa}\,.$$

Veća jedinica je bar.

$$\mathrm{bar} = 10^5\ \mathrm{Pa}.$$

Primjer 1.1.

Vakuummetar kondenzatora pokazuje 0.70 bar pri barometarskom tlaku od 1.013 bar. Koliki je apsolutni tlak u kondenzatoru i vakuum u postocima?

Rješenje

Apsolutni tlak

$$p_a = p_b - p_v = 1.013 - 0.70 = 0.313 \text{ bar.}$$

Vakuum u postocima

$$\% \, p_v = \frac{p_v}{\underbrace{p_a + p_v}_{p_b}} \cdot 100 = \frac{0.70}{1.013} \cdot 100 = 69.1\,\%$$

Temperatura je termička veličina stanja koja označuje mjeru srednje kinetičke energije molekula. Razmotrimo dva ravnotežna postulata.

Prvi postulat ravnoteže

Ako se dva tijela, čija se toplinska stanja razlikuju, dovedu u međusobnu vezu, njihova će se stanja mijenjati tako dugo dok se ne uspostavi toplinska ravnoteža. Pri tome se izjednačuju ta tijela u svim svojstvima, npr. temperaturi, tlaku itd. Ako su oni izolirani od ostalog svijeta, tj. od okoline, na njima ne dolazi do promjena. Taj iskustveni podatak možemo izraziti kao prvi postulat ravnoteže klasične termodinamike i on glasi: svaki sustav prirodnih tijela teži ravnotežnom stanju, a kada ga postigne, nije više sposoban da se sam od sebe mjerljivo promijeni. To vrijedi samo za područja na kojima se njegova vrijednost može izričito potvrditi bilo iskustvom ili misaonim razmatranjima.

Drugi postulat ravnoteže ili nulti zakon termodinamike

Iz iskustva znamo da ako je neko tijelo A u toplinskoj ravnoteži s tijelom B i s tijelom C, onda su i tijela B i C u međusobnoj toplinskoj ravnoteži. Ovaj, drugi ravnotežni postulat naziva se i nulti zakon termodinamike. Na temelju ovih iskustvenih zakona možemo uspoređivati toplinska stanja dvaju tijela. Neko tijelo, npr. toplomjer, dovest ćemo u uzastopni dodir s onim tijelima čija

toplinska stanja uspoređujemo, pri čemu se tijekom nekog vremena postiže toplinska ravnoteža između pojedinog od tih tijela i toplomjera.

Poznato je da se kod promjene temperature mijenjaju i neka fizikalna svojstva tijela, npr. volumen, električni otpor, elektromotorna sila, intenzitet isijavanja itd. U instrumentima kojima se mjeri temperatura koriste se upravo ta svojstva tvari. Za jedinicu mjere temperature uzima se 1 °. On se određuje tako da se veličina promjene neke osobine tvari, npr. volumena između odabranih točaka (čvorišnih) podijeli na jednake dijelove. Čvorišne točke kod Celsiusove temperaturne skale kod 1.01325 bar su talište leda, 0 °C i vrelište vode 100 °C. Podjelom stupca žive između ovih točaka na 100 jednakih dijelova dobiven je 1 °C. Tako je dobivena empirička temperaturna skala. Ako se ova skala usporedi sa skalom koju dobijemo na isti način, ali pomoću alkohola utvrdit ćemo razlike koje su posljedica različitog ponašanja žive i alkohola.

Jedina tvar čije toplinsko rastezanje s povišenjem temperature nije promjenljivo je idealni plin. On se pri p = konst., za svaki °C širi za $\frac{1}{273.15}$ volumena kojeg zauzima kod 0 °C. Budući da se idealni plin linearno širi s povišenjem temperature on daje egzaktno podijeljenu skalu koja se naziva termodinamička skala. Kao čvorišna točka ove skale usvojena je 1954. godine, umjesto tališta leda kod 0 °C, trojna točka vode 0.01 °C kod tlaka 6.11 mbar kod koje istovremeno postoji led, voda i para. Ako se idealni plin hladi za 273.16 °C, polazeći od trojne točke vode, a volumen ostaje konstantan, tlak mora pasti na nulu. Ovoj apsolutnoj nultočki temperaturna vrijednost je nula. Na njoj se zasniva Kelvinova temperaturna skala koja ima istu podjelu kao i Celsiusova.

1.2.2. Definiranje stanja tvari

Da bi mogli potpuno definirati neko stanje tvari neophodno je upoznati neke veličine stanja pomoću kojih se mogu izračunati i ostale veličine. Neke od tih veličina mogu se direktno mjeriti mjernim instrumentima, a druge, koje nisu direktno dostupne mjerenju, mogu se pomoću prikladnih jednadžbi relativno jednostavno izračunati. Od veličina koje se direktno mogu mjeriti spomenimo volumen, V, masu, m, tlak, p i temperaturu, T tvari koja se nalazi u nekom sustavu, a od veličina koje se ne mogu mjeriti direktno spomenimo unutarnju energiju, u, entalpiju, h i entropiju, s. Veličine stanja koje možemo direktno mjeriti međusobno povezuje matematički izraz koji nazivamo **jednadžba stanja**. Pomoću jednadžbe stanja mogu se, za neko stanje, iz zadanih veličina odrediti i ostale veličine koje ta jednadžba povezuje.

Budući da kod idealnih plinova nema privlačnih sila između molekula, postoji jednadžba stanja, koja općenito vrijedi za takve plinove i naziva se jednadžba stanja idealnih plinova. Čim se počnu javljati privlačne sile među molekulama, dolazi do odstupanja od te jednadžbe. Tako se kod realnih plinova moraju rabiti korekcijski koeficijenti i pojavljuje se veći broj usvojenih formula za jednadžbu stanja, a koje zadovoljavaju u manjoj ili većoj mjeri. Tu je nemoguće postaviti jednadžbu koja bi općenito vrijedila, zbog toga što do izražaja dolazi individualnost pojedine tvari kao posljedice djelovanja različitih privlačnih sila. Kod tekućina i krutih tvari zato nema jednadžbi stanja, nego izvjestan broj zakonitosti i ovisnosti za pojedine veličine stanja. Mi ćemo promatrati, uglavnom, plinsko stanje.

1.3. JEDNADŽBA STANJA IDEALNOG PLINA

Veličine stanja koje smo upoznali, tj. p, v i T, međusobno su ovisne. Ta ovisnost može biti izražena analitičkom jednadžbom, grafikonom ili tablicom. Poznavanje te ovisnosti je nužno da bi se mogla izvršiti kvantitativna analiza stanja radnog tijela. Najprikladnije izražavanje ovisnosti među osnovnim parametrima stanja predstavlja analitička jednadžba koja ima oblik

$$f(p, v, T) = 0$$

Prema tome, ako su poznate dvije od ovih veličina, treća se može izračunati iz odnosa

$$p = f_1(v, T)$$

$$v = f_2(p, T)$$

$$T = f_3(p, v)$$

Budući da prikazana jednadžba određuje stanje tijela, ona se naziva jednadžba stanja.

Da bi se došlo do jednadžbe stanja postoje dva načina: **eksperimentalni**, koji se zasniva na pokusima, i **analitički**, koji se izvodi iz kinetičke teorije plinova. Oba načina dovode do istog rezultata. (Kod eksperimentalnog određivanja uporabljen je zrak, a to je "permanentni" plin koji kod običnih uvjeta uvijek malo odstupa od ponašanja idealnih plinova. Realni plinovi se približavaju idealnom ponašanju kada su izloženi malom tlaku i visokoj temperaturi što dovodi do većih udaljenosti među molekulama i do opadanja djelovanja privlačnih sila.)

Normalni uvjeti

U termodinamici se često susrećemo s pojmom "normalni uvjeti". Oni se pripisuju stanju koje je karakterizirano tlakom od 1.013 bar i temperaturom od 0 °C. Ponekad se za normalne uvjete uzima stanje karakterizirano tlakom od 0.98 bar i temperaturom od 15°C. Ovakvi uvjeti se rijetko rabe, a nazivaju se "normalni tehnički uvjeti".

Gay-Lussac-Charlesov zakon

U aparaturi koja se sastoji od kalibrirane odmjerne posude, u koju se zatvori neka količina zraka, zatim cijevnog manometra i nivo posude sa živom kojom se može uspostaviti određeni tlak u posudi. Kalibrirana odmjerna posuda nalazi se u termostatu. Ako se tlak p drži konstantnim, može se u aparaturi ispitati ovisnost volumena o temperaturi. To znači da se temperatura u termostatu mijenja i očitavaju se promjene volumena pri istom tlaku. Prema Gay-Lussacovim pokusima nađena je linearna ovisnost volumena o temperaturi pri p = konst. u vidu izraza

$$v = v_0 + \frac{v_0 t}{273.15}$$

$$v = \frac{v_0}{273.15}\left(273.15 + t\right)$$

v = specifični volumen, $m^3\ kg^{-1}$, kod temperature t

v_0 = specifični volumen, $m^3\ kg^{-1}$, kod temperature 0 °C pri istom tlaku.

Navedena jednadžba je pravac koji je za svaki tlak drukčiji, ali svi pravci, nacrtani u v, t – dijagramu, slika 4., završavaju u jednoj točki na osi apscise i to t = –273.15 °C.

Crtkani dio pravca pokazuje točku kojoj ti pravci teže; inače oni nemaju realne vrijednosti jer pri tim uvjetima prevladavaju privlačne sile među molekulama i plin se pretvara u tekućinu dok ovaj zakon vrijedi samo za idealne plinove. Također je nerealno reći da kod temperature od –273.15 °C nema volumena, što bi značilo da je materija nestala, a znamo da je to nemoguće. Ako se umjesto t uvrsti apsolutna temperatura

$$T = 273.15 + t$$

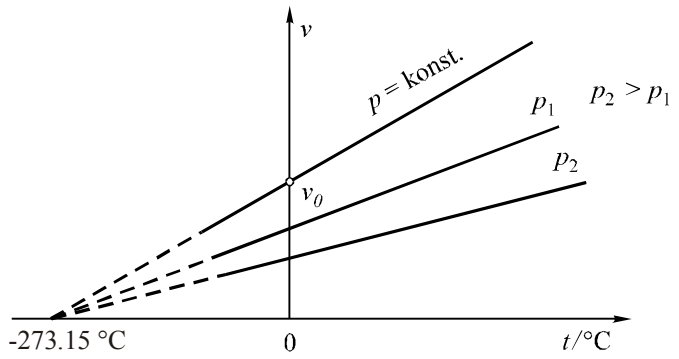
dobije se

$$v = \frac{v_0}{273.15} \cdot T$$

ili

$$v = k \cdot T = f(p)T$$

k je konstanta ovisna o tlaku i vrsti plina.



Slika 4. Prikaz rezultata Gay-Lussacova pokusa

Ako se u navedenoj aparaturi volumen održava konstantnim, a mijenja temperatura opazit ćemo da se mijenja i tlak uz istu linearnu ovisnost kao i volumen u prethodnom slučaju

$$p = \frac{p_0}{273.15}(273.15 + t)$$

$$p = \frac{p_0}{273.15} \cdot T$$

$$p = k \cdot T$$

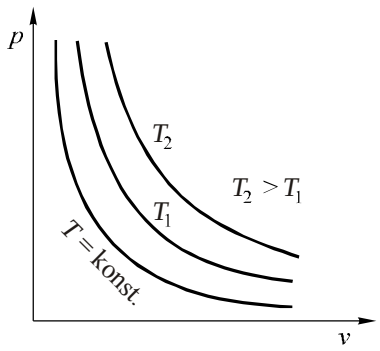
$$p = f(T) \text{ uz konstantan } v$$

Boyle-Mariotteov zakon

Ako se u navedenoj aparaturi temperatura održava konstantnom, a mijenja tlak, mijenjat će se i volumen i to tako da će umnožak tih dviju veličina biti konstantan. Zato vrijedi relacija

$$(p \cdot v)_T = \text{konst.}$$

To je zakon Boylea i Mariottea koji se može prikazati istostranim hiperbolama u p, v – dijagramu, slika 5.



Slika 5. Prikaz rezultata Boyleovog i Mariotteovog zakona

Znači da između tlaka i volumena pri T = konst. vlada obrnuta proporcionalnost, tj. ako se tlak poveća na dvostruku vrijednost volumen se upola smanji. Prema tome je

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{v_2}{v_1}$$

ili

$$p_1 v_1 = p_2 v_2 = \text{konst.}$$

Samo se idealni plinove pokoravaju ovom zakonu i samo za njih ovaj zakon može biti izveden iz molekularne kinetičke teorije plinova. Praktički smo, kako vidimo, došli do jednadžbe stanja idealnog plina. Boyle-Mariotteov zakon

$$(pv)_T = \text{konst.}$$

$$p \cdot v = f_1(T).$$

Iz Gay-Lussacovog zakona

$$v = k \cdot T\ ,$$

a kako je v_0 kod 273.15 K ovisan o tlaku može se pisati da je

$$v = f(p) \cdot T\ .$$

Ako navedeni izraz pomnožimo s *p*, slijedi

$$p \cdot v = p \cdot f(p) \cdot T = \varphi(p) \cdot T\ .$$

Ako ovu jednadžbu usporedimo s jednadžbom koju smo dobili iz Boyle-Mariotteovog zakona, slijedi

$$f_1(T) = \varphi(p) T$$

Kako je $f_1(T)$ isključivo funkcija temperature to je $\varphi(p)$ može biti samo konstanta. Označimo je s *R*

$$\varphi(p) = R$$

Dobili smo plinsku konstantu plina čija vrijednost je karakteristična za svaki plin. Prema tome, možemo napisati jednadžbu stanja

$$p \cdot v = R \cdot T \ \text{ za 1 kg plina}$$

$$p \cdot V = m \cdot R \cdot T \ \text{ za } m \text{ kg plina}$$

Iz navedene jednadžbe može se izraziti vrijednost za *R*

$$R = \frac{p \cdot v}{T}$$

ili

$$R = \frac{p}{T \cdot \rho}, \frac{\mathrm{N\,m^{-2}}}{\mathrm{K\,kg\,m^{-3}}} = \frac{\mathrm{N\,m}}{\mathrm{kg\,K}} = \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kg\,K}} = \mathrm{J\,kg^{-1}\,K^{-1}}$$

ρ = gustoća plina, $\mathrm{kg\,m^{-3}}$.

Vidimo da gušći plinovi imaju manju plinsku konstantu i obrnuto. Konstanta *R* ovisna je o sastavu plina.

Da bi dobili jednadžbu stanja koja će vrijediti za sve plinove, tj. čija će plinska konstanta *R* biti neovisna o sastavu plina, poslužit ćemo se Avogadrovim zakonom koji kaže: u jednakim volumenima pri istoj temperaturi i istom tlaku svi plinovi sadrže jednak broj molekula. Prema tome, volumen kojeg zau-

zima 1 kmol nekog plina, tj. molarni volumen, V_m bilo kojeg plina, sadržavat će također jednak broj molekula. Prema tome sada možemo napisati jednadžbu stanja za mol plina

$$p \cdot V_{m_1} = M_1 \cdot R_1 \cdot T$$

$$p \cdot V_{m_2} = M_2 \cdot R_2 \cdot T \, .$$

M_1 i M_2 su molarne mase plina 1 i plina 2.

Kako su molarni volumeni svih plinova kod jednakih fizikalnih uvjeta jednaki, tj.

$$V_{m_1} = V_{m_2} = V_m$$

to je

$$M_1 \cdot R_1 = M_2 \cdot R_2 = M \cdot R = \mathrm{R}$$

R je opća plinska konstanta koja je jednaka za sve plinove.

Jednadžba stanja može se sada napisati

$$p \cdot V_m = \mathrm{R} \cdot T \text{ za 1 kmol plina}$$

$$p \cdot V = n \cdot \mathrm{R} \cdot T \text{ za } n \text{ kmol plina}$$

Vrijednost opće plinske konstante dobiva se iz normalnih uvjeta

$$\mathrm{R} = \frac{p \cdot V_m}{T} = \frac{101325 \, \mathrm{N\,m^{-2}} \cdot 22.414 \, \mathrm{m^3 \, kmol^{-1}}}{273.15 \, \mathrm{K}}$$

$$\mathrm{R} = 8314 \frac{\mathrm{N\,m}}{\mathrm{kmol\,K}} = 8314 \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kmol\,K}} = 8.314 \, \mathrm{kJ \, kmol^{-1} \, K^{-1}}$$

Iz opće plinske konstante može se izračunati plinska konstanta pojedinog plina

$$R = \frac{\mathrm{R}}{M}$$

U tehnici se često susreće izraz normni kubni metar, $1\,\mathrm{m_n^3}$. On predstavlja množinu plina koja kod normalnih uvjeta (273.15 K, 1.013 bar) zauzima volumen od $1\,\mathrm{m^3}$. Prema tome

$$1\,\mathrm{m_n^3} = \frac{1}{22.414} \text{ kmol}$$

Primjer 1.2.

U boci volumena 120 dm^3 nalazi se kisik pod tlakom od 8825.98 kPa, a temperatura je 25 °C. Koliko se kg kisika nalazi u boci? Koliko je to molova, odnosno normnih kubnih metara?

Rješenje

Plinska konstanta kisika iznosi

$$R_{\mathrm{O}_2} = \frac{8.314}{M} = \frac{8.314}{32} = 0.260\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}\ K^{-1}}$$

Masa kisika slijedi iz jednadžbe stanja

$$m = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{8825.98 \cdot 0.12}{0.260 \cdot 298} = 13.68\ \mathrm{kg}$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{13.68}{32} = 0.427\ \mathrm{kmol}$$

ili

$$n = \frac{p \cdot V}{\mathrm{R} \cdot T} = \frac{8825.98 \cdot 0.12}{8.314 \cdot 298} = 0.427\ \mathrm{kg},$$

a broj normnih kubnih metara

$$22.414 \cdot n = 22.414 \cdot 0.427 = 9.57\ \mathrm{m}_{\mathrm{n}}^3$$

Primjer 1.3.

Izvršeno je mjerenje gustoće nepoznatog plina. Dobivena vrijednost iznosila je $\rho = 1.293\ \mathrm{kg\ m^{-3}}$. Ako je mjerenje vršeno kod normalnih uvjeta, kolika je molarna masa plina?

Rješenje

Iz jednadžbe stanja za 1 kg plina slijedi

$$p \cdot v = R \cdot T$$

ili

$$R = \frac{p \cdot v}{T} = \frac{p}{T \cdot \rho} = \frac{1.013 \cdot 10^2}{273.15 \cdot 1.293} = 0.287 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$R = \frac{\mathrm{R}}{M} \Rightarrow M = \frac{\mathrm{R}}{R} = \frac{8.314}{0.287} = 29.0 \text{ kg kmol}^{-1}$$

Primjer 1.4.

U plinometru se nalaze 24 m_n^3 plina temperature 10 °C. Plin je pod nadtlakom od 4.905 bar pri barometarskom tlaku od 100.508 kPa.

a) Koliko m^3 sadrži plinometar?
b) Pod kojim će se nadtlakom nalaziti plin ako se na suncu zagrije na 30 °C?

Rješenje

a)

$$p_a = p_b + p_m = 490.5 + 100.508 = 591.008 \text{ kPa}$$

$$1 \text{ m}_\mathrm{n}^3 = \frac{1}{22.414} \text{ kmol}$$

$$n = \frac{24}{22.414} = 1.07 \text{ kmol}$$

$$p \cdot V = n \cdot \mathrm{R} \cdot T \Rightarrow$$

$$V = \frac{n \cdot \mathrm{R} \cdot T}{p} = \frac{1.07 \text{ kmol} \cdot 8.314 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 283 \text{ K}}{591.008 \text{ kPa}} = 4.26 \text{ m}^3$$

b)

$$p = \frac{n \cdot \mathrm{R} \cdot T}{V} = \frac{1.07\ \mathrm{kmol} \cdot 8.314\ \mathrm{kJ\ kmol^{-1}\ K^{-1}} \cdot 303\ \mathrm{K}}{4.26\ \mathrm{m}^3} = 632.742\ \mathrm{kPa}$$

$$p_a = p_b + p_m \quad \Rightarrow$$

$$p_m = p_a - p_b = 632.742 - 100.508 = 532.234\ \mathrm{kPa}$$

Primjer 1.5.

Uslijed eksplozije nastaje u prostoriji apsolutni tlak od 110850 $\mathrm{N\ m^{-2}}$. Atmosferski tlak je 99960 $\mathrm{N\ m^{-2}}$.

a) Koliki je nadtlak nastao uslijed eksplozije?

b) Izračunajte silu koja, zbog razlike tlaka, djeluje na vrata prostorije dimenzija 1200 mm x 2500 mm.

Rješenje

a)

$$p_a = p_b + p_m \quad \Rightarrow$$

$$p_m = p_a - p_b = 110850 - 99960 = 10890\ \mathrm{N\ m^{-2}} = 10890\ \mathrm{Pa}$$

b)

$$p = p_m = 10890\ \mathrm{Pa}$$

$$a = 1200\ \mathrm{mm} = 1.2\ \mathrm{m}$$

$$b = 2500\ \mathrm{mm} = 2.5\ \mathrm{m}$$

$$p = \frac{F}{A}$$

$$A = a \cdot b = 1.2 \cdot 2.5 = 3\ \mathrm{m}^2$$

$$F = 10890\ \mathrm{N\ m^{-2}} \cdot 3\ \mathrm{m}^2 = 32670\ \mathrm{N}$$

Primjer 1.6.

U zatvorenom spremniku volumena 10 m^3 nalazi se kisik pod nadtlakom od 1000 kPa i temperaturom 281 K. Na suncu, kisik se u rezervoaru zagrije na 308 K. Barometarski tlak iznosi 101.300 kPa.

a) Koliki je ukupni tlak pod kojim djeluje plin?

b) Pod kojim će se nadtlakom nalaziti plin nakon zagrijavanja?

Rješenje

$$p_a = p_b + p_m = 101.300 + 1000 = 1101.3\,\text{kPa}$$

b) Plinska konstanta kisika iznosi

$$R_{O_2} = \frac{8.314}{M} = \frac{8.314}{32} = 0.260\,\text{kJ kg}^{-1}\,\text{K}^{-1}$$

Tlak kisika nakon zagrijavanja slijedi iz jednadžbe stanja

$$p \cdot V = m \cdot R_{O_2} \cdot T \quad \Rightarrow$$

$$p = \frac{m \cdot R_{O_2} \cdot T}{V} = \frac{151\,\text{kg} \cdot 0.260\,\text{kJ kg}^{-1}\,\text{K}^{-1} \cdot 308\,\text{K}}{10\,\text{m}^3} = 1209\,\text{kPa}\,,$$

a nadtlak iz odnosa

$$p_m = p_a - p_b = 1209 - 101.3 = 1108\,\text{kPa}$$

Primjer 1.7.

Čelična boca napunjena je kisikom kod 17651.97 kPa i 25 °C.

a) Koliki volumen mora imati boca ako se u nju želi smjestit $1\,\text{m}_\text{n}^3$ kisika ako vrijedi jednadžba stanja idealnog plina?

b) $1\,\text{m}_\text{n}^3$ kisika, koliko je to kg kisika?

c) $1\,\text{m}_\text{n}^3$ vodika, koliko je to kg vodika?

a)

$$V = \frac{n \cdot \mathrm{R} \cdot T}{p} = \frac{\frac{1}{22.414} \cdot 8.314 \cdot 298.15}{17651.97} = 0.0063\,\mathrm{m}^3$$

b)

$$1\,\mathrm{m}_\mathrm{n}^3 \text{ kisika} = \frac{M}{22.414} = \frac{32}{22.414} = 1.430\,\mathrm{kg\,O_2}$$

c)

$$1\,\mathrm{m}_\mathrm{n}^3 \text{ vodika} = \frac{M}{22.414} = \frac{2}{22.414} = 0.089\,\mathrm{kg\,H_2}$$

1.3.1. Smjese plinova

U tehnici se češće susrećemo sa smjesama dvaju ili više plinova, nego s čistim pojedinim plinom. Tako je, npr. i atmosferski zrak smjesa sastavljena od više plinova među kojima prevladavaju dušik i kisik, a zatim plemeniti plinovi. U tehnici se susrećemo i s drugim plinskim smjesama, npr. gorivi plinovi, smjese gorivih plinova sa zrakom, dimni plinovi nastali sagorijevanjem goriva itd. Zanima nas, da li se i plinske smjese pod određenim uvjetima mogu ponašati kao idealan plin, odnosno da li se i na njih mogu primijeniti zakoni koji vrijede za idealne plinove.

Imamo, npr. u jednoj posudi dva različita plina odijeljena nekom pregradom, slika 6. Prije miješanja oni se nalaze na istoj temperaturi i pod istim tlakom. Jedan zauzima volumen V_1, a drugi V_2. Uklonimo li pregradu, nakon nekog vremena plinovi će se uslijed difuzije izmiješati. Pri tome se neće izmijeniti ni temperatura ni tlak. Međutim, svaki od tih plinova raširit će se preko čitavog volumena i uspostaviti svoj vlastiti tlak, neovisno o drugom plinu. Ovaj vlastiti tlak pojedine komponente u smjesi naziva se parcijalni tlak. Možemo, dakle, reći da je parcijalni tlak pojedinog plina onaj tlak kojim taj plin djeluje na stijenke posude kada zauzme volumen čitave plinske smjese.

Slika 6. Miješanje plinova kod stalnog volumena

Prema Daltonovoj predodžbi o sastavu plinskih smjesa slijedi da se svaki plin kod uklanjanja pregrade širi preko čitavog prostora i proizvodi svoj tlak kao da drugi plinovi nisu prisutni. Za svaki plin možemo napisati jednadžbu stanja

za plin 1 $$p_1 \cdot (V_1 + V_2) = m_1 \cdot R_1 \cdot T$$

za plin 2 $$p_2 \cdot (V_1 + V_2) = m_2 \cdot R_2 \cdot T\ .$$

Ukupni tlak prema Daltonovom zakonu jednak je zbroju parcijalnih tlakova svih komponenata u smjesi. Ukupni tlak za *n* komponenata je

$$p = p_1 + p_2 + ... + p_n = \sum_{i=1}^{n} p_i\ .$$

Kako je temperatura prije i poslije miješanja ostala nepromijenjena može se pisati za plin 1

$$p \cdot V_1 = p_1 (V_1 + V_2 + ... + V_n)$$

ili

$$\frac{p_1}{p} = \frac{V_1}{V_1 + V_2 + ... + V_n} = \frac{V_1}{V}$$

V_1 = parcijalni volumen

V = ukupni volumen.

Ako volumne udjele pojedinih plinova u smjesi označimo s

$$\varphi_1 = \frac{V_1}{V},\ \ \varphi_2 = \frac{V_2}{V}\ \ \text{itd.}$$

iz čega slijedi

$$\varphi_1 + \varphi_2 + ... + \varphi = 1$$

Volumni udjeli govore nam koliki bi volumen zauzela jedna komponenta iz 1 m^3 smjese kada bi bila pod ukupnim tlakom, *p* smjese. Vidimo da se parcijalni tlakovi pojedinih komponenata odnose kao volumni udjeli. Razmotriti ćemo kakva veza postoji između masenih i volumnih udjela. Masene udjele označit ćemo s

$$\omega_1 = \frac{m_1}{m},\ \ \omega_2 = \frac{m_2}{m}\ \ \text{itd.}$$

ω_1, ω_2 ... su maseni udjeli čiji je zbroj

$$\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + ... + \omega_n = 1\ ,$$

a m_1, m_2 ... mase pojedinih komponenata čiji je zbroj

$$m_1 + m_2 + ... + m_n = m$$

Kod istih temperatura i tlakova, mase pojedinih komponenata proporcionalne su volumenima i molarnim masama, stoga možemo napisati

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{V_1 M_1}{V_2 M_2} \Rightarrow \frac{\frac{m_1}{m}}{\frac{m_2}{m}} = \frac{\frac{V_1}{V} M_1}{\frac{V_2}{V} M_2} \quad \text{ili} \quad \frac{\omega_1}{\omega_2} = \frac{\varphi_1 M_1}{\varphi_2 M_2}$$

Kod većeg broja komponenata to izražavamo omjerom

$$\omega_1 : \omega_2 : ... : \omega_n = \varphi_1 M_1 : \varphi_2 M_2 : ... : \varphi_n M_n$$

ili za i-ti plin

$$\omega_i = \frac{\varphi_i M_i}{\sum_{i=1}^{n} (\varphi_i M_i)}$$

jer je

$$\sum_{i=1}^{n} \omega_i = 1$$

Sljedećom jednadžbom možemo iz volumnih udjela izračunati masene udjele

$$\varphi_i = \frac{\frac{\omega_i}{M_i}}{\sum_{n=1}^{n} \frac{\omega_i}{M_i}}$$

Vidjet ćemo sada što je s jednadžbom stanja smjese. Ako zbrojimo jednadžbe stanja pojedinih komponenata dobijemo

$$p_1 (V_1 + V_2) = m_1 R_1 T$$

$$p_2 (V_1 + V_2) = m_2 R_2 T$$

$$\sum_{i=1}^{n} (p_i V) = \sum_{i=1}^{n} (m_i R_i T)$$

ili

$$V\sum_{i=1}^{n} p_i = mT\sum_{i=1}^{n}(\omega_i R_i)$$

jer je

$$\frac{m_i}{m} = \omega_i \quad \Rightarrow \quad \omega_i m = m_i \,.$$

Ako umjesto sume na desnoj strani jednadžbe uvrstimo

$$\sum_{i=1}^{n}(\omega_i R_i) = \omega_1 R_1 + \omega_2 R_2 + \ldots + \omega_n R_n = R_s$$

dobit ćemo

$$pV = mR_s T \,,$$

dakle, jednadžbu stanja koja je identična s jednadžbom stanja za idealni plin s konstantom R_s kod koje su *p*, *V*, *T* i *m* veličine stanja smjese.

Plinsku konstantu R_s možemo izračunati iz masenih udjela i plinskih konstanti pojedinih komponenti kako slijedi

$$R_s = \sum_{i=1}^{n}\omega_i R_i = \frac{\varphi_1 M_1}{\sum_{i=1}^{n}(\varphi_i M_i)} \cdot \frac{8.314}{M_1} + \frac{\varphi_2 M_2}{\sum_{i=1}^{n}(\varphi_i M_i)} \cdot \frac{8.314}{M_2} + \ldots$$

$$\ldots = \frac{8.314}{\sum_{i=1}^{n}(\varphi_i M_i)}(\varphi_1 + \varphi_2 + \ldots) \,,$$

a kako je

$$\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \ldots = 1$$

$$R_s = \frac{8.314}{\sum_{i=1}^{n}(\varphi_i M_i)} = \frac{8.314}{M_s}$$

gdje je

$$M_s = \sum_{i=1}^{n}(\varphi_i M_i) \,.$$

Veličinu M_s možemo shvatiti kao prividnu molarnu masu smjese. Ako je m ukupna masa smjese, slijedi

$$n_s = \frac{m}{M_s}, \quad \text{kmol}$$

pa opća jednadžba stanja smjese glasi

$$p \cdot V = n_s \cdot 8.314 \cdot T$$

$$\text{kPa m}^3 = \text{kmol kJ kmol}^{-1}\ \text{K}^{-1}\ \text{K}$$

gdje je

$$n_s = n_1 + n_2 + ... + n_n .$$

Iz jednadžbe stanja jedne komponente

$$p \cdot V_1 = n_1 \cdot 8.314 \cdot T$$

i jednadžbe stanja smjese

$$p \cdot V = n \cdot 8.314 \cdot T$$

slijedi izraz

$$\frac{V_1}{V} = \frac{n_1}{n},$$

što znači da volumni udjeli predočuju ujedno i množinske udjele pojedinih komponenata u smjesi, tj. iz volumnog sastava smjese možemo izračunati množinske udjele komponenata u smjesi. Iz izraza

$$\frac{V_1}{V} = \frac{p_1}{p} \quad \text{slijedi} \quad \frac{p_1}{p} = \frac{n_1}{n}.$$

Stoga je

$$\frac{V_1}{V} = \frac{p_1}{p} = \frac{n_1}{n}$$

Primjer 1.8.

U plinometru plinare volumena 9000 m^3 nalazi se plin čiji je sastav u volumnim postocima:

CO_2 = 13.8 vol%

O_2 = 0.2 vol%

CO = 25.1 vol%

H_2 = 43.2 vol%

CH_4 = 10.3 vol%

N_2 = 7.4 vol%.

Temperatura plina je 25 °C, a tlak 112.776 kPa. Koliko kg, molova, m_n^3 plina sadrži plinometar? Koliki su maseni udjeli pojedinih sudionika (komponenata), a koliki su parcijalni tlakovi?

Rješenje

Kod rješavanja zadataka služimo se sljedećim izrazima, koji vrijede za plinske smjese.

Prividna molarna masa smjese

$$M_S = \sum_{i=1}^{n} (\varphi_i M_i)$$

Maseni udjeli sudionika

$$\omega_i = \frac{\varphi_i M_i}{\sum_{i=1}^{n} (\varphi_i M_i)}$$

Parcijalni tlakovi

$$p_i = \varphi_i \cdot p$$

Rješenje je dijelom prikazano tabelarno.

Sudionici	φ_i	M_i kg kmol^{-1}	$\varphi_i M_i$ kg kmol^{-1}	ω_i	p_i ,Pa
CO_2	0.138	44	6.072	0.3422	15563.2
O_2	0.002	32	0.064	0.0036	225.5
CO	0.251	28	7.028	0.3959	28311.8
H_2	0.432	2	0.864	0.0487	48719.4
CH_4	0.103	16	1.648	0.0929	11611.1
N_2	0.074	28	2.072	0.1167	8345.5
		Σ	17.748	1.0000	112776

Plinska konstanta smjese iznosi

$$R_S = \frac{8.314}{M_S} = \frac{8.314}{17.748} = 0.468\ \text{kJ kg}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

Masa plina

$$m = \frac{pV}{RT} = \frac{112.776 \cdot 9000}{0.468 \cdot 298.15} = 7274\ \text{kg}$$

Molovi smjese

$$n_S = \frac{m}{M_S} = \frac{7274}{17.748} = 409.8\ \text{kmol}$$

$$\text{m}_\text{n}^3 = 22.414 \cdot n_s = 22.414 \cdot 409.8 = 9185\ \text{m}_\text{n}^3$$

Primjer 1.9.

U posudi od 330 dm^3 nalazi se 18 kg smjese Ar i N_2 u volumnom omjeru 1:2, pri temperaturi od 45 °C. Koliki je tlak u posudi?

Rješenje

$$M_S = \sum_{i=1}^{n} \varphi_i M_i$$

$$\varphi_{Ar} = 0.333 \qquad \varphi_{N_2} = 0.667$$

$$M_S = 0.333 \cdot 40 + 0.667 \cdot 28 = 32.0\ \text{kg kmol}^{-1}$$

$$R_S = \frac{8.314}{M_S} = \frac{8.314}{32.0} = 0.260\ \text{kJ kg}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

$$p = \frac{m_S R_S T}{V_S} = \frac{18 \cdot 0.260 \cdot 318}{0.33} = 4509.8\ \text{kPa}$$

Primjer 1.10.

Plinska smjesa sastoji se od dušika i vodika pomiješanih u volumnom omjeru 1:4. Treba odrediti masene udjele R_s i M_s.

Rješenje

$$\omega_i = \frac{\varphi_i M_i}{\sum_{i=1}^{n}(\varphi_i M_i)}$$

$$\omega_{N_2} = \frac{0.20 \cdot 28}{0.20 \cdot 28 + 0.80 \cdot 2} = 0.778$$

$$\omega_{H_2} = 1.000 - 0.778 = 0.222$$

$$M_s = \sum_{i=1}^{n}(\varphi_i M_i) = 0.20 \cdot 28 + 0.80 \cdot 2 = 7.2 \text{ kg kmol}^{-1}$$

$$R_s = \frac{8.314}{7.2} = 1.155 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

ili

$$R_s = \sum_{i=1}^{n} \omega_i R_i = 0.778 \frac{8.314}{28} + 0.222 \frac{8.314}{2} = 1.155 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$M_s = \frac{8.314}{R_s} = \frac{8.314}{1.155} = 7.2 \text{ kg kmol}^{-1}$$

Primjer 1.11.

Posuda volumena 7 m^3 sadrži smjesu N_2 i Ar pomiješanih u masenom odnosu 1:2. Temperatura je 292 K, a tlak 95124 Pa. U posudu se unese neka količina vodene pare uslijed čega tlak poraste na 131409 Pa, a temperatura na 314 K. Pretpostavka je da se vodena para ponaša kao idealni plin.

Treba izračunati M_s, te koliko je kg vodene pare uneseno u posudu? Koliko kg smjese ima ukupno u posudi na kraju?

Rješenje

$$pV = n_S RT$$

$$pV = m_S R_S T$$

$$R_S = \sum_{i=1}^{n} \omega_i R_i$$

$$\omega_{N_2} = \frac{1}{3} \qquad \omega_{Ar} = \frac{2}{3}$$

$$R_S = \frac{1}{3} \cdot \frac{8.314}{28} + \frac{2}{3} \cdot \frac{8.314}{40} = 0.237 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$M_S = \frac{8.314}{R_S} = \frac{8.314}{0.237} = 35.08 \text{ kg kmol}^{-1}$$

$$m_S = \frac{pV}{R_S T} = \frac{95.124 \cdot 7}{0.237 \cdot 292} = 9.62 \text{ kg ... na početku}$$

$$m_{N_2} = m_S \cdot \omega_{N_2} = 9.60 \cdot \frac{1}{3} = 3.207 \text{ kg}$$

$$\frac{3.207}{28} = 0.114 \text{ kmol } N_2$$

$$m_{Ar} = m_S \cdot \omega_{Ar} = 9.60 \cdot \frac{2}{3} = 6.413 \text{ kg}$$

ili

$$\frac{6.413}{40} = 0.16 \text{ kmol Ar}$$

Ukupno: 0.114 + 0.16 = 0.274 kmol smjese na početku. Ili direktno možemo izračunati iz jednadžbe stanja

$$n_S = \frac{pV}{\mathrm{R}T} = \frac{95.124 \cdot 7}{8.314 \cdot 292} = 0.274 \text{ kmol.}$$

Molovi smjese na kraju

$$n_S = \frac{pV}{\mathrm{R}T} = \frac{131.409 \cdot 7}{8.314 \cdot 314} = 0.352 \text{ kmol}$$

$n(\mathrm{H_2O}) = n_S$ (na kraju) – n_S (na početku) = 0.352 – 0.274 = 0.078 kmol H_2O

ili

$$0.078 \cdot 18 = 1.404 \text{ kg } H_2O$$

Ukupna masa smjese na kraju

9.62 + 1.404 = 11.024 kg ≈ 11 kg ... na kraju

Volumni udjeli

$$\varphi_{\mathrm{N_2}} = \frac{0.114}{0.352} = 0.324$$

$$\varphi_{\mathrm{Ar}} = \frac{0.16}{0.352} = 0.455$$

$$\varphi_{\mathrm{H_2O}} = \frac{0.078}{0.352} = 0.221$$

$$M_S = \sum_{i=1}^{n} (\varphi_i M_i) = 0.324 \cdot 28 + 0.455 \cdot 40 + 0.221 \cdot 18 = 31.25 \text{ kg kmol}^{-1}$$

Primjer 1.12.

U boci volumena 50 dm^3 nalazi se plin sljedećeg sastava:

$$\varphi_{\mathrm{N_2}} = 0.65, \quad \varphi_{\mathrm{O_2}} = 0.25, \quad \varphi_{\mathrm{CO_2}} = 0.10$$

temperature 25 °C i tlaka 117.68 kPa. Boca se uroni u hladnu vodu temperature 3 °C, tako da smjesa poprimi temperaturu vode.

Koji se tlak ustalio u boci te koliko je topline voda oduzela plinskoj smjesi?

Rješenje

Konačni tlak iznosi

$$p_2 = \frac{T_2}{T_1} p_1 = \frac{276}{298} \cdot 117.68 = 109.00 \text{ kPa}$$

Toplinski kapacitet smjese

Sudionik	φ_i	C_{p_i} kJ kmol^{-1} K^{-1}	$\varphi_i\, C_{p_i}$ kJ kmol^{-1} K^{-1}
N_2	0.65	29.14	18.941
O_2	0.25	29.26	7.315
CO_2	0.10	36.05	3.605
			$C_{p_{\text{smjese}}} = 29.861$

$$C_v = C_p - 8.314 = 21.547 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Molovi smjese

$$n_s = \frac{p_1 V}{\mathrm{R} T_1} = \frac{117.68 \cdot 0.05}{8.314 \cdot 298} = 0.002375 \text{ kmol.}$$

Izmijenjena toplina

$$Q_{1,2} = n_s \cdot C_v \cdot (T_2 - T_1) = 0.002375 \cdot 21.547 \cdot (-22) = -1.126 \text{ kJ}$$

gdje predznak minus ukazuje da se toplina odvodi.

Primjer 1.13.

Koliko se amonijaka može dobiti iz 1 m^3 smjese dušika i vodika koja kod tlaka 1961.33 kPa i temperature 20 °C ima gustoću 3.67 kg m^{-3} ?

Rješenje

$$R_s = \frac{p}{T \cdot \rho} = \frac{1961.33}{293 \cdot 3.67} = 1.824 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Iz jednadžbi

$$R_s = \omega_1 R_1 + \omega_2 R_2 \qquad \text{i} \qquad 1 = \omega_1 + \omega_2$$

indeks 1 za H_2, a indeks 2 za N_2

slijedi

$$\omega_1 = 0.395 \qquad \omega_2 = 0.605\,.$$

Od ukupne mase smjese (m = 3.67 kg) otpada na vodik, odnosno dušik

$$\omega_i = \frac{m_i}{m} \qquad \Rightarrow \qquad m_i = \omega_i m$$

$$m_1 = 1.45\,\text{kg} \qquad m_2 = 2.22\,\text{kg}$$

$$3H_2 + N_2 = 2NH_3$$

$$6\text{ kg } H_2 + 28\text{ kg } N_2 = 34\text{ kg } NH_3$$

ili za nastajanje 1 kg NH_3

$$1\text{ kg } NH_3 = \frac{6}{34}\text{ kg } H_2 + \frac{28}{34}\ N_2$$

$$1\text{ kg } NH_3 = 0.176\text{ kg } H_2 + 0.842\text{ kg } N_2.$$

Iz raspoloživih količina vodika, odnosno dušika možemo dobiti

a) iz vodika

$$m_{NH_3} = \frac{m_{H_2}}{0.176} = \frac{1.45}{0.176} = 8.24\text{ kg}$$

b) iz dušika

$$m_{NH_3} = \frac{m_{N_2}}{0.824} = \frac{2.22}{0.824} = 2.69\text{ kg}$$

Prema tome rješenje je

$$m_{NH_3} = 2.69\text{ kg}$$

ili

$$\text{iz } N_2 \qquad \frac{2.22}{28} \cdot 17 \cdot 2 = 2.69\text{ kg } NH_3$$

$$\text{iz } H_2 \qquad \frac{1.45}{2} \cdot 17 \cdot \frac{2}{3} = 8.22\text{ kg } NH_3$$

2. PRVI GLAVNI ZAKON TERMODINAMIKE

Upoznati ćemo se s nekim novim termodinamičkim pojmovima. Ranije smo upoznali termičke veličine stanja: tlak, volumen, temperaturu i njima opisivali stanja tvari, te pomoću njih izveli plinske zakone i jednadžbu stanja idealnog plina. U tehničkoj termodinamici bavit ćemo se ispitivanjima stanja plinovitih tvari, koje se susreću u toplinskim strojevima, te u svrhu opisa stanja ispitivanih tvari uvest ćemo pojam termodinamički sustav.

Pod termodinamičkim sustavom podrazumijeva se određena količina tvari ili određen prostor kroz koji tvar protiče. Općenito govoreći, dio materije koji proučavamo sačinjava sustav; sve izvan njega čini okolinu. Razlikujemo zatvorene i otvorene sustave, sustave s pomičnom ili nepomičnom stijenkom te toplinski nepropusne i toplinski propusne sustave. Najvažnija osobina granica sustava, s aspekta termodinamike, je svojstvo da toplinu propušta ili ne propušta. Ukoliko granica sustava ne propušta toplinu govorimo o izoliranom sustavu.

Prvi glavni zakon termodinamike je zakon o energiji koji kaže da je i toplina jedan oblik energije. Ovu spoznaju prvi put je objavio R.J. Mayer, 1842. godine. Neovisno jedan od drugoga do iste spoznaje došli su S. Carnot i J.P. Joule. Energija je jedan od najznačajnijih pojava u prirodi. Ona prati sve promjene. Primjer: padanje kamena, izgaranje ugljena, djelatnost živih bića itd. vezane su s apsorpcijom ili emisijom energije. Definicija pojma energije svejedno je neprecizna i traži poznavanje niza drugih pojmova i fizikalnih veličina.

Tako, energija je sposobnost vršenja rada, rad je djelovanje sile na nekom putu, a sila je jednaka umnošku mase i ubrzanja. Zašto je to tako? Zato što je energija jedna od temeljnih fizičkih veličina, a njih je teško definirati. Energija je zapravo jedan od oblika kretanja materije, odnosno svojstvo materije. Naime, svakom materijalnom tijelu svojstveno je kretanje te se energija očituje u razno-

vrsnim i neprestanim makroskopskim ili mikroskopskim promjenama stanja tijela.

Iskustveni zakon o održanju energije

Energija može prelaziti iz jednog oblika u drugi, ali zbroj svih oblika energije u izoliranom sustavu je konstantan. Ovo je iskustveni zakon koji se stalno dokazuje direktno laboratorijski i indirektno time što je nemoguće ostvariti "perpetuum mobile" prve vrste. Ovaj zakon se naziva i I. glavni zakon termodinamike.

Treba napomenuti da ima promjena pri kojima nastaju znatne količine energije iz pretvorbe mase. Kod nuklearnih reakcija, u skladu s Einsteinovom jednadžbom $E = m \cdot c^2$ slijedi da postoji ekvivalent mase i energije. Ove pojave nisu predmet našeg izučavanja.

J.P. Joule (1843. godine) izvršio je pokus u svrhu određivanja odnosa između mehaničkog rada i topline. Utvrdio je pri tome da se rad trenja 427 kpm, odnosno 4.1868 kJ pretvori u količinu topline koja zagrije 1 kg vode s 14.5 °C na 15.5 °C. Ova količina topline uzeta je za jedinicu i nazvana kilokalorijom i to $\mathrm{kcal}_{15\,^{\circ}\mathrm{C}}$. S obzirom na to da se električna mjerenja mogu točnije i lakše provesti, kasnije je međunarodnim dogovorom utvrđena jedinica nazvana internacionalna kalorija koja je definirana kao

$$1\,\mathrm{kcal}_{\mathrm{IT}} = \frac{1}{860}\,\mathrm{kWh}\,.$$

SI-sustavom kcal se više ne upotrebljava kao jedinica nego kilo Joule, kJ

$$1\ \mathrm{kJ} = \frac{1}{3600}\ \mathrm{kWh}.$$

2.1. UNUTARNJA ENERGIJA

Energija ekvivalentna mehaničkom radu u Jouleovom pokusu nije se mogla prema I. glavnom zakonu izgubiti, već je u vodi spremljena u drugom obliku. Energiju koja je pohranjena u nekom sustavu nazivamo unutarnjom energijom. Ona pripada grupi toplinskih veličina sustava. Unutarnja energija predstavlja, dakle, zalihu energije u nekom sustavu. Kako je u pokusu porasla i temperatura, zaključujemo odmah da unutarnja energija sustava raste s temperaturom. Do ove spoznaje došli smo samo pomoću I. zakona termodinamike, bez

obzira na predodžbu o građi tvari. Za tehničke probleme je nevažna i njena apsolutna vrijednost. Dovoljno je stoga izračunati njene promjene.

Na temelju spoznaje molekularno-kinetičke teorije, neko radno tijelo posjeduje to veću unutarnju energiju ukoliko je veće kretanje čestica u tom tijelu, tj. molekula i/ili atoma. Za plinove, kretanje čestica sastoji se od translacije i rotacije molekula i unutarmolekularnog osciliranja atoma. Ta tri oblika kretanja predstavljaju kinetičku energiju molekula i atoma. Uz kinetičku energiju postoji i potencijalna energija kao rezultat djelovanja međumolekularnih privlačnih sila koje se kod idealnog plina zanemaruju. Stoga pod unutarnjom (toplinskom) energijom nekog tijela se podrazumijeva zbroj kinetičke i potencijalne energije molekula i atoma. Osim unutarnje (toplinske) energije, postoji i unutarnja kemijska energija i unutarnja nuklearna energija koje se očituju pri kemijskim, odnosno nuklearnim reakcijama.

Razlika između unutarnje energije i topline je pojmovna. Naime, unutarnja energija je zaliha energije nekog sustava, ona karakterizira stanje sustava, tj. ona je veličina stanja tog sustava, a toplina se susreće samo pri prolazu kroz granice sustava. Toplina je, dakle, energija koja prelazi granice između dva sustava samo zbog razlike njihovih temperatura, ako pri tome granica među njima propušta toplinu. Unutarnju energiju označavamo s U. Ona je to veća što je veća masa tvari pa se često stoga unutarnja energija izražava za jedinicu mase i označava s u. Unutarnju energiju tijela možemo povećati na razne načine

a) vanjskim radom

Izvršeni rad pri djelovanju sile F, pri čemu dolazi do pomaka stapa za put ds, jednak je

$$W = \int_1^2 F ds.$$

Ako je posuda izolirana te nema izmjene energije s okolinom, utrošeni rad će povećati unutarnju energiju, tj.

$$W = U_2 - U_1 .$$

b) dovođenjem topline

Toplina se troši na povećanje unutarnje energije, tj.

$$Q = U_2 - U_1 .$$

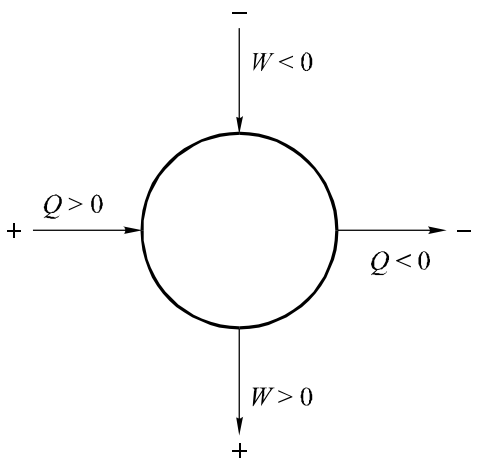
c) kombinacijom oba načina

Rad i toplina se troše na povećanje unutarnje energije sustava

$$Q + W = U_2 - U_1 .$$

2.1.1. Rad

Kod tehničkih zadataka cilj je proizvesti mehanički rad W iz relativno jeftine topline Q. U skladu s tim, toplina dovedena sustavu i rad koji se dobije od sustava smatraju se pozitivnim, a toplina koja se odvodi od sustava i rad koji se na sustavu troši negativnim, slika 7.



Slika 7. Prikaz dovedene topline i dobivenog rada od sustava te odvedene topline i izvršenog rada na sustavu

Zato zakon o održanju energije glasi

$$Q_{1,2} = U_2 - U_1 + W_{1,2}.$$

Ovo je matematički izraz I. zakona termodinamike. Iz njega slijedi da se toplina jednim dijelom troši za povećanje unutarnje energije $(U_2 - U_1)$ sustava, a drugi dio za vršenje mehaničkog rada $(W_{1,2})$.

Ako nastaju i drugi oblici energije i njih moramo uzeti u obzir. Tako, ako se tijelu promijeni visinski položaj promijenit će se i njegova potencijalna energija, E_p. Kod strujanja plinova može se kinetička energija pri porastu brzine povećati za, npr. E_k. Tako dobivamo sljedeći izraz

$$Q = U_2 - U_1 + W + E_p + E_k + \sum E.$$

$\sum E$ su prirasti svih ostalih oblika energije koji nisu posebno spomenuti. Mi ćemo sada razmatrati takve probleme kod kojih posljednja tri člana nisu značajna.

Prvi glavni zakon možemo pisati u diferencijalnom obliku

$$\delta Q = dU + \delta W \, .$$

Pogledajmo pobliže drugi član na desnoj strani jednadžbe. Neka se u cilindru nalazi plin pod tlakom *p*, slika 8. Na stap s vanjske strane djeluje tlak p_V koji je jednak unutarnjem tlaku, odnosno neznatno niži od njega. Ovo je slučaj mehaničke ravnoteže. Ako se plin širi potiskuje stap i on se pomakne za put *ds*. U tom slučaju plin je izvršio elementarni rad

$$\delta W = p \cdot A \cdot ds \, ,$$

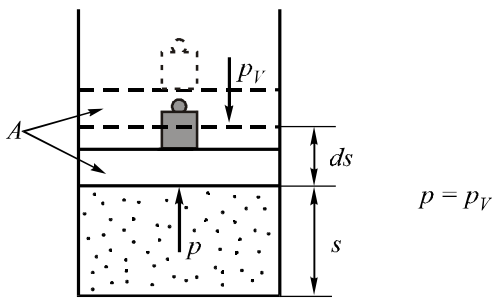
a kako je

$$A \cdot ds = dV$$

slijedi

$$\delta W = p \cdot dV \quad \text{(za mehaničku ravnotežu).}$$

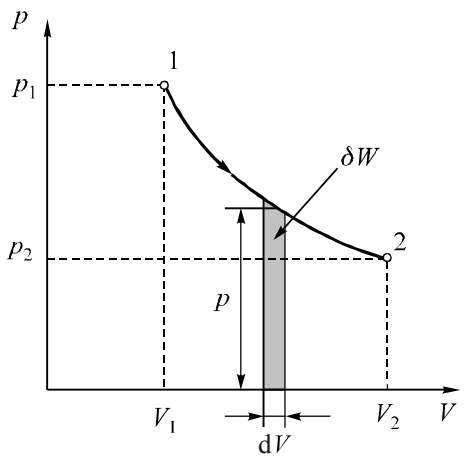
Kod promjena kod kojih je V = kost. $\rightarrow$ $dV = 0$ $\rightarrow$ W = 0.



Slika 8. Prikaz mehaničke ravnoteže

Ako se plin, zatvoren u cilindru, širi na puno veći volumen, tlak neprekidno pada. Zato navedenu jednadžbu smijemo uporabiti samo za male pomake stapa, odnosno male promjene volumena pri kojima se može uzeti da je tlak konstantan jer je proces u tom slučaju gotovo ravnotežan. U slučaju kada je mehanička ravnoteža poremećena, osobito kada je vanjski tlak manji od unutarnjeg tlaka, plin vrši koristan rad δW samo protiv vanjskog tlaka, što je manje od

prethodno opisanog rada izvršenog u mehaničkoj ravnoteži. Razlika radova izvršenih u ravnoteži i neravnoteži pretvara se u toplinu trenja i sudara. Izvršeni rad možemo najbolje ilustrativno prikazati u *pV*-dijagramu, slika 9.



Slika 9. Prikaz mehaničkog rada u *pV*-dijagramu

Ukupni rad jednak je zbroju tih uskih ploha, tj. ukupnoj površini ispod krivulje između V_1 i V_2, tj.

$$\delta W = p \cdot dV$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV$$

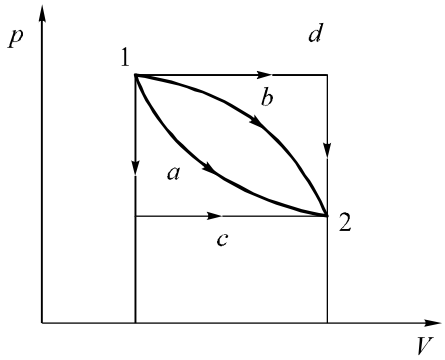
Prema tome, za procese koji se zbivaju u mehaničkoj ravnoteži, I. glavni zakon može se izraziti u obliku

$$Q_{1,2} = U_2 - U_1 + \int_1^2 p \cdot dV ,$$

odnosno

$$\delta Q = dU + p \cdot dV.$$

Unutarnje energije, U_1 i U_2 jednoznačno su određene početnim i konačnim stanjem. Za vrijednost integrala $\int_1^2 p \cdot dV$ nisu dovoljni podaci o početnom i konačnom stanju. Vrijednost integrala je u bitnoj mjeri ovisna o putu promjene, slika 10.



Slika 10. Utjecaj tijeka promjene stanja na mehanički rad

$$\int_a p \cdot dV \neq \int_b p \cdot dV \neq \int_c p \cdot dV \neq \int_d p \cdot dV$$

To znači da elementarni rad, $\delta W = p \cdot dV$ nije potpuni diferencijal, budući da je njegov integral ovisan o putu integracije. Razlog tome je što tlak ne ovisi samo o volumenu nego i o temperaturi, $p = f_1(v, T)$. Ako put promjene nije određen, nepoznata je i promjena temperature u ovisnosti o integracijskoj varijabli V, te se integracija ne može izvesti. To isto vrijedi i za toplinu koju kod promjene stanja tvari (radnom mediju) moramo dovesti ili odvesti. Naime kako jedan član na desnoj strani jednadžbe ovisi o putu (načinu promjene), tako će i član na lijevoj strani jednadžbe ovisiti o putu integracije. Zato i δQ nije potpuni diferencijal, tj.

$$\delta Q = dU + \delta W$$

Samo dU je potpuni diferencijal, odnosno diferencijal prave veličine stanja, dok δQ i δW nisu diferencijali veličina stanja. Brojčana vrijednost neke veličine stanja potpuno je određena pripadnim toplinskim stanjem, a ne načinom kako je tijelo došlo u to stanje. Stoga je diferencijal veličine stanja u ravnoteži uvijek potpuni diferencijal.

2.1.2. Pokusi Gay-Lusaca i unutarnja energija

Kada su poznate barem dvije veličine stanja jednoznačno je određeno i sveukupno toplinsko stanje tijela, tj. iz tih podataka se mogu odrediti i ostale veličine stanja. Tako za unutarnju energiju vrijedi

$$u = f_1(p,T) = f_2(v,T) = f_3(p,v).$$

Ovu jednadžbu nazivamo **toplinskom jednadžbom stanja**.

U daljnjim razmatranjima proučavat ćemo izraz

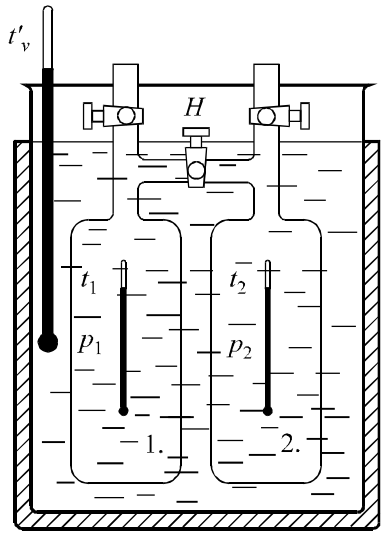
$$u = f(v,T)$$

Promjenu unutarnje energije, koja je prema navedenoj jednadžbi funkcija dvaju varijabli, izrazit ćemo sljedećom diferencijalnom jednadžbom

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT$$

Posebno nas zanimaju koeficijenti ove diferencijalne jednadžbe i njih ćemo prvenstveno razmotriti.

Najprije ćemo razmotriti prvi koeficijent $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$. Kod toga poslužit ćemo se pokusom kojeg je izveo Gay-Lusac, slika 11.



Slika 11. Određivanje ovisnosti unutarnje energije o gustoći

Dvije posude smještene su u zajedničkoj vodenoj kupelji. One se mogu međusobno spojiti otvaranjem ventila H. U posudi 1 nalazi se zrak pod tlakom p_1. Posuda 2 je evakuirana na niski tlak p_2. Temperatura vodene kupelji i temperature u objema posudama su jednake, tj.

$$t_v^{'} = t_1 = t_2$$

Ako se otvori ventil, zrak iz posude 1 prelazi u posudu 2 dok se tlakovi u njima ne izjednače, tj. dok se ne ustali neki tlak *p*.

$$p_1 > p > p_2$$

Obzirom na to da se zrak u posudi 1 pri tome rastegne to temperatura u njoj trenutno nešto padne, a kako se zrak u posudi 2 komprimira temperatura u njoj trenutno nešto poraste. Međutim, kroz kratko vrijeme se ponovo izjednače temperature u kupelji i u posudama 1 i 2 te ponovo vrijedi

$$t_v^{''} = t_1 = t_2 .$$

Budući da plin u posudama 1 i 2 nakon pokusa stoji pod drugim tlakom nego na početku, moglo bi se očekivati prema toplinskoj jednadžbi stanja $u = f(p,t)$, da će plin sada imati i drugu vrijednost unutarnje energije. Međutim to nije tako. Da to dokažemo poslužit ćemo se I. glavnim zakonom termodinamike

$$Q = U^{''} - U^{'} + W$$

gdje je

$$U^{'} = U_v^{'} + U_g^{'} \qquad \text{prije izjednačavanja tlakova}$$

$$U^{''} = U_v^{''} + U_g^{''} \qquad \text{nakon izjednačavanja tlakova}$$

Budući se za vrijeme pokusa toplina nije sustavu dovodila niti od njega odvodila ($Q = 0$), niti vršio rad ($W = 0$), slijedi da je

$$U^{''} = U^{'} ,$$

tj. da je zbroj unutarnjih energija vode i plina prije i poslije pokusa ostao nepromijenjen

$$U_v^{''} + U_g^{''} = U_v^{'} + U_g^{'}$$

$$U_v^{''} - U_v^{'} = U_g^{'} - U_g^{''}$$

$$t_v^{''} = t_v^{'} ,$$

tj. pokus s idealnim plinovima pokazao je da nakon izjednačavanja tlakova nije bilo razlike između temperatura vodene kupelji prije i nakon pokusa. To znači da je i unutarnja energija vodene kupelji ostala ista, a prema tome i unutarnja energija plina, tj.

$$U_v'' = U_v' \qquad \text{i} \qquad U_g' = U_g''.$$

Iz ovoga pokusa vidimo da je kod idealnih plinova unutarnja energija samo funkcija temperature, pošto je to jedina veličina stanja uz unutarnju energiju, koja je i prije i poslije pokusa ostala nepromijenjena. Ova spoznaja se može izraziti jednadžbom

$$u = f(T) \qquad \text{(za idealne plinove)}$$

Unutarnja energija je, dakle, kod idealnih plinova neovisna o tlaku (dakle i o volumenu, odnosno gustoći) što se izražava jednadžbom

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0,$$

a to je prvi koeficijent razmatrane diferencijalne jednadžbe. Zapaženo je da se kod realnih plinova temperatura u opisanom pokusu pri višim tlakovima nešto mijenja. Kod njih je , dakle, unutarnja energija ovisna kako o temperaturi tako i o i tlaku, odnosno gustoći plina. Da bi ovo razjasnili podsjetimo se međumolekularnih sila čije djelovanje kod realnih plinova dolazi do izražaja, osobito pri višim tlakovima i nižim temperaturama.

Ako je

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T > 0,$$

tj. sustav prima toplinu, to je slučaj kada djeluju privlačne sile pa kod povećanja volumena povećava se i unutarnja energija. Naime, tu je potrebno dovoditi toplinu da bi se savladale privlačne sile kojima molekule djeluju jedna na drugu.

Ako je

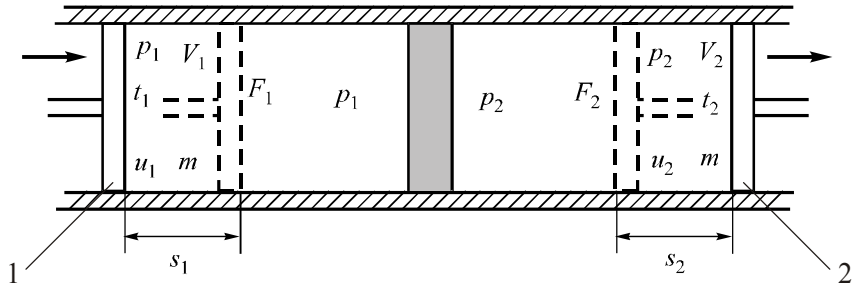
$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T < 0,$$

sustav daje toplinu, a to je slučaj kada prevladavaju odbojne sile.

Koeficijent $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$ za razne plinove, $\mathrm{J\,dm^{-3}}$ dani su u tablici.

Temperatura °C	Plin		
	H_2	O_2	CO_2
20	–0.4	+5.4	+27.6
100	–0.4	+2.9	+18.0

Vidimo da kisik i ugljični dioksid kod rastezanja uzimaju toplinu iz kupelji, dok je vodik predaje kupelji. Ako se plinu kod ekspanzije onemogući da izvana prima energiju, on je uzima iz svojih zaliha i hladi se. Promjena temperature koja se pojavljuje pri ovakvoj ekspanziji realnih plinova naziva se, prema fizičarima koji su je otkrili, Joule-Thomsonov efekt. Opisat ćemo njihov eksperiment.



Slika 12. Prigušivanje

U izoliranoj cijevi, slika 12., prolazi plin kroz pamučni čep gdje se prigušuje na niži tlak. Tlak ispred čepa, odnosno prigušilišta je p_1, a iza prigušilišta p_2, pri čemu je

$$p_1 > p_2 .$$

Tlak plinskih masa koje nadolaze i izlaze možemo nadomjestiti s dva zamišljena stapa koji se kreću potrebnom brzinom. U ustaljenom stanju dolaze prigušilištu i odlaze od njega u istim vremenskim razmacima iste količine plina, a pri tome se zamišljeni stapovi pomaknu za dužine s_1 i s_2.

Za utiskivanje stapa 1 troši se na putu s_1 rad utiskivanja W_1

$$W_1 = p_1 \cdot F_1 \cdot s_1 = p_1 \cdot V_1 ,$$

a stap 2 vrši rad istiskivanja

$$W_2 = p_2 \cdot F_2 \cdot s_2 = p_2 \cdot V_2 .$$

Kako se kod pokusa ne dovodi toplina, jer je cijev dobro izolirana, a kada bi izolacija bila i slaba praktički se ne bi mogla plinu dovesti primjetna količina topline zbog brzog odvijanja procesa, to prema I. glavnom zakonu termodinamike sveukupno izvršeni rad

$$W = W_2 - W_1$$

mora se namiriti iz unutarnje energije plina

$$Q = U_2 - U_1 + p_2 \cdot V_2 - p_1 \cdot V_1 .$$

Kako je $Q = 0$, slijedi

$$W = p_2 \cdot V_2 - p_1 \cdot V_1 = U_1 - U_2 .$$

Prema tome

$$U_1 + p_1 \cdot V_1 = U_2 + p_2 \cdot V_2 = U + p \cdot V = \text{konst.}$$

2.1.3. Entalpija

Kod prigušivanja može se promijeniti unutarnja energija prigušenog medija, ali vidimo da nepromijenjena ostaje jedna druga veličina koja je dana izrazom

$$H = U + p \cdot V , \ \text{kJ}$$

ili

$$h = u + p \cdot v , \ \text{kJ kg}^{-1} ,$$

a to je sadržaj topline ili **entalpija**.

Za m kg

$$m \cdot h = H , \ \text{kJ}$$

Pomoću navedene aparature ispitivani su razni plinovi. Pri tome se je ustanovilo da se kod sobne temperature svi plinovi osim vodika hlade, dok vodik postaje topliji. Kasnije, kada je otkriven helij, ustanovljeno je da se i on kod ekspanzije grije. Daljnjim ispitivanjima pri raznim uvjetima nađeno je da promjena temperature ovisi o početnoj temperaturi i tlaku plina. Veličina promatranog prigušnog efekta može se vidjeti iz vrijednosti Joule-Thomsonovog koeficijenta μ.

Koeficijent μ je definiran kao promjena temperature u stupnjevima za pad tlaka od 1 bar, kod H = konst., tj.

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$$

Kod hlađenja μ je pozitivan, a kod grijanja negativan. Međutim, i vodik i helij hladili bi se pri ekspanziji, ako bi prethodno bili dovoljno ohlađeni. Da bi se plin prilikom ekspanzije hladio mora biti prethodno ohlađen ispod temperature inverzije, tj. one temperature kod koje se plin pri ekspanziji kod konstantne entalpije niti grije niti hladi, odnosno pri kojoj je μ = 0. Iznad temperature inverzije svi plinovi pokazuju efekt zagrijavanja, a ispod temperature inverzije rashladni efekt. Budući da su kod sobne temperature svi plinovi osim vodika i helija znatno ispod njihove točke inverzije, to svi imaju pozitivni Joule-Thomsonov efekt. Kada bi bili ohlađeni ispod svojih temperatura inverzije, vodik i helij bi se kod ekspanzije također hladili.

Ispitivanje prigušivanja može nam poslužiti i da ustanovimo da li se neki plin ponaša kao idealan plin, tj. da li je $t_1 = t_2$.

Veliko praktičko značenje ima Joule-Thomsonov efekt kod ukapljivanja plinova. Ovaj efekt je jedini slučaj gdje se odstupanje od idealnog ponašanja iskorištava za izradu postupka u velikom tehničkom mjerilu.

Sada se moramo ponovo vratiti na razmatranu diferencijalnu jednadžbu koja izražava promjenu unutarnje energije i razmotriti njen drugi član

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$$

pri čemu će nam pomoći uvođenje pojma toplinskog kapaciteta.

2.1.4. Toplinski kapacitet

Ovisnost unutarnje energije o temperaturi može se prikazati specifičnim toplinskim kapacitetom kojeg možemo definirati izrazom

$$c = \frac{\delta q}{dT}, \ \mathrm{kJ\,kg^{-1}\,K^{-1}}$$

Specifični toplinski kapacitet predstavlja količinu topline koju je potrebno dovesti da se jedinici mase povisi temperatura za 1 K. (Specifični toplinski kapacitet za vodu je 4.1868 kJ (1 kcal).) Navedena definicija jednoznačno određuje

specifični toplinski kapacitet krutih tvari i tekućina, ali ne i plinova. Zašto je to tako vidjet ćemo na sljedećim primjerima.

a) v = konst.

U posudi s nepropusnim stijenkama neka je zatvoren 1 kg nekog plina. Ako tom plinu dovedemo neku količinu topline, temperatura će mu porasti, a porast će i tlak u posudi. Specifični toplinski kapacitet, c_v pri ovoj promjeni je

$$c_v = \left(\frac{\delta q}{dT}\right)_v$$

b) p = konst.

Ako ponovimo pokus s plinom koji se nalazi u posudi s pomičnim stapom, s porastom temperature rast će volumen, a tlak će ostati nepromijenjen. U ovom slučaju specifični toplinski kapacitet dan je izrazom

$$c_p = \left(\frac{\delta q}{dT}\right)_p$$

Dovedena toplina u ovom slučaju troši se dijelom za zagrijavanje plina, a dijelom za vršenje rada kod pomicanja stapa. Zato možemo očekivati da će se specifični toplinski kapaciteti razlikovati.

Prema I. glavnom zakonu

$$\delta q = du + p \cdot dv$$

$$\frac{\delta q}{dT} = \frac{du}{dT} + p\frac{dv}{dT} = c\,.$$

Za v = konst. $\rightarrow$ $dv = 0$, slijedi

$$c_v = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$$

iz čega slijedi da smo dobili koeficijent drugog člana u diferencijalnoj jednadžbi koja izražava promjenu unutarnje energije.

Za p = konst.

$$\delta q_p = du + p \cdot dv\,,$$

odnosno

$$\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_p = c_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\,.$$

Budući da je za idealan plin $u = f(T)$, tj. unutarnja energija je neovisna o tlaku p i volumenu v, to slijedi

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p = c_v .$$

Iz jednadžbe stanja za idealne plinove slijedi

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} .$$

Ako to supstituiramo u izraz

$$c_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

dobiva se

$$c_p = c_v + R$$

$$c_p - c_v = R .$$

Kod zagrijavanja pri stalnom tlaku toplina se troši na povećanje unutarnje energije plina, što se izražava članom c_v, te za vršenje rada kod pomicanja stapa, što je izraženo članom R. Dakle, uz p = konst., plin obavlja rad zbog povećanja volumena, a taj rad je jednak plinskoj konstanti R uz povišenje temperature od 1 K. Stoga za specifični toplinski kapacitet nije odlučujuća samo vrsta plina, nego i način promjene stanja. Zato bi kod plinova mogli definirati čitav niz specifičnih toplinskih kapaciteta od kojih smo uzeli samo dva karakteristična.

Molarni toplinski kapacitet

Ako specifični toplinski kapacitet svedemo na 1 kmol tvari dobiva se molarni toplinski kapacitet koji je M (molarna masa) puta veći od specifičnog toplinskog kapaciteta.

$$C_{p,m} = M \cdot c_p \quad ; \quad C_{v,m} = M \cdot c_v \text{ , kJ kmol}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

$$M \cdot c_p - M \cdot c_v = C_{p,m} - C_{v,m} = M \cdot R = \mathrm{R} = 8.314 \text{ , kJ kmol}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

Razlika molarnih toplinskih kapaciteta idealnih plinova neovisna je dakle o temperaturi i kod svih plinova je jednaka. To je važno jer se C_p eksperimentalno

lako određuje za razliku od C_v koji je teže pristupačan točnijim mjerenjima. Čim se C_p odredio eksperimentom pri raznim temperaturama, C_v se može lako izračunati prema navedenom izrazu.

C_p možemo mjeriti kod strujanja plina. U jednu dobro izoliranu cijev postavimo dva toplomjera i električnu grijalicu. Toplina grijanja može se odrediti iz potroška električne energije. Kroz cijev puštamo struju plina koji ispitujemo. Masu plina m, $\mathrm{kg\,h^{-1}}$ mjerimo plinskom urom, a osim toga određujemo toplinu zagrijavanja Q, $\mathrm{J\,h^{-1}}$ kao i prirast temperature. Iz ovih podataka možemo lako izračunati toplinski kapacitet dotičnog plina.

Mjerenje C_v ne može se provesti većom točnošću jer se kod tog određivanja mora određena količina plina zatvoriti u kalorimetar, u posudu konstantnog volumena. Masa zatvorenog plina je veoma malena prema masi kalorimetra, što je vrlo nepovoljno za točnost mjerenja.

Prema mjerenjima, svi jednoatomni plinovi imaju jednake toplinske kapacitete koji su neovisni o temperaturi, a iznose

$$\left(C_{p,m}\right)_{\text{jednoatomni plin}} \qquad 20.93\,\mathrm{kJ\,kmol^{-1}\,K^{-1}}.$$

Kod dvoatomnih plinova, molarni toplinski kapaciteti su također gotovo jednaki za različite plinove, ali nisu neovisni o temperaturi. Kod srednjih temperatura za dvoatomne plinove

$$\left(C_{p,m}\right)_{\text{dvoatomni plin}} \qquad 29.31\,\mathrm{kJ\,kmol^{-1}\,K^{-1}}.$$

Kod višeatomnih plinova ove su vrijednosti još veće, ali toplinski kapaciteti različitih plinova s istim brojem atoma nisu više međusobno jednaki.

Pored razlike, posebno je značajan i omjer toplinskih kapaciteta koji obilježavamo s k ili κ,

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{C_p}{C_v}.$$

Kod jednoatomnih plinova κ = 1.667. Kod dvoatomnih plinova κ = 1.4. Kod višeatomnih plinova κ se to više približava jedinici što je veći broj atoma u molekuli. κ je ovisno o temperaturi kod dvoatomnih i višeatomnih plinova.

Mora li se uzeti u obzir ovisnost toplinskog kapaciteta o temperaturi, što će biti potrebno pri višim temperaturama, u takvim slučajevima može se računati

sa srednjim toplinskim kapacitetom $[C_v]_{t_1}^{t_2}$ i $[C_p]_{t_1}^{t_2}$ između temperatura t_1 i t_2. U tu svrhu definiramo srednji toplinski kapacitet

$$[C_v]_{t_1}^{t_2} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} C_v dt}{(t_2 - t_1)}$$

$$[C_p]_{t_1}^{t_2} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} C_p dt}{(t_2 - t_1)}.$$

S tim možemo izračunati prirast unutarnje energije prema sljedećem izrazu

$$U_2 - U_1 = [C_v]_{t_1}^{t_2} \cdot (t_2 - t_1).$$

Srednji toplinski kapacitet $[C_v]_0^t$ određujemo iz tabličnih $[C_p]_0^t$ prema izrazu

$$[C_v]_0^t = [C_p]_0^t - R,$$

a to je točno za sve idealne plinove pri svim temperaturama. Da bismo iz tabličnih vrijednosti $[C_p]_0^t$ između 0 °C i t °C dobili srednje toplinske kapacitete $[C_p]_{t_1}^{t_2}$ između t_1 i t_2 °C, treba uzeti u obzir da je

$$[C_p]_{t_1}^{t_2} (t_2 - t_1) = [C_p]_0^{t_2} (t_2 - 0) - [C_p]_0^{t_1} (t_1 - 0),$$

tako da je

$$[C_p]_{t_1}^{t_2} = \frac{[C_p]_0^{t_2} \cdot t_2 - [C_p]_0^{t_1} \cdot t_1}{t_2 - t_1}$$

pri čemu je potrebno iz tablica očitati $[C_p]_0^{t_2}$ i $[C_p]_0^{t_1}$. I ovdje vrijedi, naravno za sve temperature i za sve idealne plinove odnos

$$[C_p]_{t_1}^{t_2} - [C_v]_{t_1}^{t_2} = R$$

2.1.5. Određivanje entalpije

Kod razmatranja procesa prigušivanja došli smo do novog pojma – entalpije (H), koja je kao i unutarnja energija (U) veličina stanja jer ovisi samo o veličinama stanja

$$H = U + pV.$$

U izraz za I. glavni zakon umjesto unutarnje energije, uvest ćemo entalpiju. Prema izrazu za entalpiju slijedi

$$dH = dU + p\,dV + V\,dp$$

ili

$$dU + p\,dV = dH - V\,dp.$$

Stoga je

$$\delta Q = dH - V\,dp$$

$$Q = H_2 - H_1 - \int_1^2 V dp\,.$$

Entalpiju ćemo veoma svrsishodno primijeniti pri proučavanju izmjene topline pri stalnom tlaku. Za takve procese $dp = 0$ pa se prema prethodnom izrazu može izračunati dovedena toplina, Q_p

$$\delta Q_p = dH \qquad \text{ili} \qquad Q_p = H_2 - H_1\,.$$

Entalpiju možemo izračunati iz toplinskih kapaciteta. Kako je po definiciji

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p$$

to slijedi

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\,.$$

Budući da je $H = f\,(p,T)$, slijedi

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

$$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp\,.$$

a) Za idealne plinove vrijedi

$$p \cdot v = R \cdot T, \qquad h = u + p \cdot v \qquad \text{i} \qquad h = u + R \cdot T$$

što znači da je entalpija isto tako neovisna o tlaku kao i unutarnja energija, tj.

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$$

iz čega slijedi

$$H = \int_{T_0}^{T} C_p dT + H_0 \ .$$

Za najjednostavniji slučaj, kada je C_p = konst., slijedi

$$H = C_p (T - T_0) + H_0$$

gdje je H_0 neodređena entalpija tijela pri polaznoj temperaturi T_0

$$H_0 = U_0 + p_0 V_0 \ .$$

Uvrstimo li pri $t_0 = 0$ °C vrijednost $H_0 = 0$ (osnovno stanje za računanje entalpije) slijedi

$$H = C_p T$$

što je vrlo jednostavan izraz.

b) Ako je $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \neq 0$ dobiva se sljedeći izraz za računanje entalpije

$$H_1 = \int_{T_0}^{T_1} C_{p_0} dT + \int_{p_0}^{p_1} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T_1} dp + H_0$$

ili

$$H_1 = \int_{T_0}^{T_1} C_{p_1} dT + \int_{p_0}^{p_1} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T_0} dp + H_0$$

gdje je H_0 također neodređena entalpija tijela pri polaznoj temperaturi T_0 .

2.1.6. Određivanje unutarnje energije

Razmotrit ćemo ponovno jednadžbu

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT$$

a) Ako unutarnja energija ovisi samo o temperaturi, a ne i o specifičnom volumenu, tj. kada je $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0$ (idealni plinovi), bit će u stanju 1.

$$u_1 = \int_{T_0}^{T_1} c_v dT + u_0$$

gdje je $c_v = f(T)$ mora biti poznato, npr. na temelju mjerenja. Za najjednostavniji slučaj kada je $c_v =$ konst. slijedi

$$u_1 = c_v (T_1 - T_0) + u_0$$

gdje je u_0 neodređena unutarnja energija tijela pri polaznoj temperaturi T_0.

b) Kada je ovisnost unutarnje energije o gustoći različita od nule, primjenjuje se sljedeći izraz

$$u_1 = \int_{T_0}^{T_1} c_{v_0} dT + \int_{v_0}^{v_1} \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{T_1} dv + u_0$$

ili

$$u_1 = \int_{T_0}^{T_1} c_{v_1} dT + \int_{v_0}^{v_1} \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{T_0} dv + u_0$$

gdje c_v i $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$ treba eksperimentalno odrediti za različite temperature, odnosno gustoće.

Unutarnju energiju za polazno stanje ne možemo odrediti samo pomoću klasične termodinamike. Treba se, naime, poslužiti Planckovom kvantnom teorijom. Tako će unutarnja energija ostati neodređena, ali ova neodređenost nas neće smetati, budući da kod svih računanja na koje ćemo naići, pojavit će se samo razlike unutarnjih energija, tako da će konstanta u_0 svuda ispasti oduzimanjem. Ali kod neke promatrane tvari moramo u_0 uvijek svoditi na isto odabrano osnovno stanje, tj. 1.013 bar i $t_0 = 0$ °C. Drugim riječima mora se integrirati od istog osnovnog stanja.

Kad u računima izostavimo konstantu u_0 trebamo imati u vidu da smo svojevoljno uzeli da je u_0 = 0. Tako će unutarnja energija kod temperature $T < T_0$ imati negativne brojčane vrijednosti, što treba shvatiti samo relativno, budući da energija kao ni materija ne može biti negativna. Jednadžba za izračunavanje unutarnje energije daje nam, dakle, mogućnost da unutarnju energiju nekog tijela izračunamo iz eksperimentalno određenih toplinskih kapaciteta pri raznim temperaturama.

Kako je kod idealnih plinova unutarnja energija ovisna isključivo o temperaturi, to prema izrazu

$$c_v = \frac{du}{dT}$$

mora i c_v biti neovisno o tlaku i volumenu. To vrijedi i za c_p te oba toplinska kapaciteta mogu kod idealnih plinova ovisiti samo o temperaturi. Ova ovisnost opaža se u znatnijoj mjeri tek kod viših temperatura. Unutarnja energija smjese plinova dobije se iz unutarnjih energija pojedinih komponenata iste temperature.

2.2. PROMJENE STANJA IDEALNIH PLINOVA

Između mogućih promjena stanja razmotrit ćemo one promjene koje pri tehničkim procesima osobito često susrećemo, a koje se i po svom obliku osobito ističu. Poznavanje ovih promjena je vrlo važno kod tehničkih procesa, kojima je svrha proizvesti mehanički rad, jer se pomoću njih odlučujemo za način rada i za čvrstoću i veličinu uređaja. Značajke koje utječu na način rada su u prvom redu tlak, temperatura i volumen radnog medija u raznim dijelovima procesa, a osim toga je važna potrebna količina topline i rad koji se može dobiti. Prije nego prijeđemo na opisivanje određenih promjena stanja, izvršit ćemo neka

razmatranja općenito o radu i o pojmu povrativosti (reverzibilnosti) i maksimalnog rada.

Ima puno uvjeta u kojima mogu nastati promjene tlaka i volumena, ali za sve slučajeve ovako dobivenog rada vrijedi općeniti izraz

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV$$

2.2.1. Pojam reverzibilnosti ili povrativosti

Dobiveni rad od sustava u slučaju kada sustav podliježe promjeni ovisi ne samo o početnom i konačnom stanju, već također i o načinu kako se ta promjena vrši. Uvijeti mogu biti tako prilagođeni da izvršeni rad može varirati od nule (ekspanzija u vakuumu) do maksimalno realizirajućeg rada za takvu promjenu, tj. kada je proces vođen na način kao što ćemo opisati.

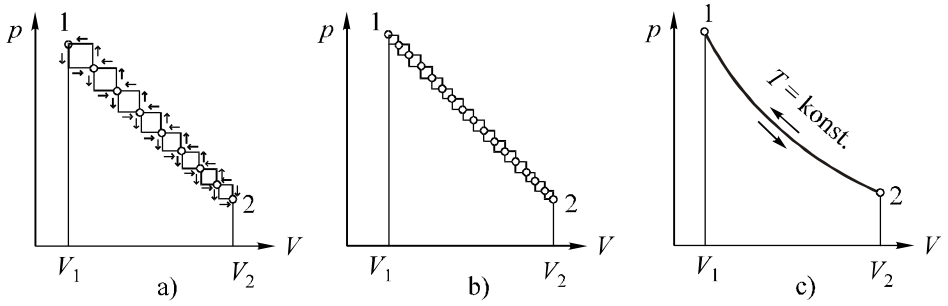
Zamislimo cilindar koji sadrži vrelu vodu u ravnoteži sa svojom parom. Cilindar ima stap bez težine i može se micati bez trenja, a uronjen je u rezervoar koji ima istu temperaturu kao i cilindar. Ako je na stapu tlak 1 bar, temperatura vode će biti 100 °C, a tlak pare također 1 bar. Pretpostavimo sada da se tlak na stapu smanji za vrlo mali (infinitezimalni) iznos. Stap se odmah pomiče prema gore i volumen se povećava. Ova promjena u volumenu izaziva odgovarajući pad tlaka vodene pare; da se ponovo uspostavi odgovarajući tlak vodene pare na toj temperaturi, nešto vode će ispariti. Kako se ovaj proces vodi izotermno, toplina potrebna za isparavanje vode uzima se iz rezervoara. Opisani proces teći će tako dugo dok je unutarnji tlak pare veći za vrlo mali iznos od tlaka na stapu, a konačni rezultat tog procesa bit će potpuno isparavanje cjelokupne vode u cilindru. Ako se želi prekinuti isparavanje potrebno je sasvim malo povećati tlak na stapu, tako da se unutarnji i vanjski tlak izjednači. Tada neće voda isparavati niti para kondenzirati tako dugo dok je temperatura sustava konstantna.

Pogledajmo sada što će se dogoditi kada tlak na stapu poraste za vrlo mali iznos. Stap kreće odmah prema dolje i komprimira paru na tlak iznad ravnotežne vrijednosti za tu temperaturu. Da bi se uspostavila ravnoteža nešto pare će se kondenzirati. Toplinu nastalu nastalu od kondenzacije uzima rezervoar, tako da izotermni proces nije narušen. Osnovno u opisanom procesu je to što je pokretačka sila cijelo vrijeme bila vrlo malo veća od suprostavljajuće sile te se za infinitezimalni porast suprostavljajuće sile čitav proces može obrnuti i proći natrag kroz sve stadije koji su prije opisani. Za procese koji se odvijaju uz ovakve uvjete govorimo da su reverzibilni – povrativi procesi. Strogo govoreći,

svi prirodni procesi su ireverzibilni – nepovrativi, ali se reverzibilnosti mogu približiti.

Kod potenciometrijske metode mjerenja napona galvanskih članaka, naponu ćelije narine se izvana napon, dok praktično struja ne teče. Ako je izvana narinuti napon samo malo manji od napona ćelije, izbijat će se. Međutim, ako se narinuti napon malo poveća iznad napona ćelije, ćelija će se nabijati. U ovom primjeru, kada teče struja kroz krug, mora se vršiti rad protiv napona koji je cijelo vrijeme samo malo manji od djelujućeg napona. Ovakav uređaj je najbliža aproksimacija koja se može učiniti za stvarno reverzibilni proces.

Iako je pojam reverzibilnosti opisan samo na dva specifična slučaja, on se može proširiti na sve procese neovisno o njihovoj prirodi. Bilo koji proces u kojem je pokretačka sila samo infinitezimalno veća od suprotstavljajuće sile i koji se može obrnuti povećanjem ove sile za infinitezimalni iznos – predstavlja reverzibilni proces. Nasuprot tome, bilo koja promjena koja nema ovakvih zahtjeva naziva se ireverzibilnom (nepovrativom). Na slici 13. prikazan je ireverzibilni (a, b) i reverzibilni (c) proces.



Slika 13. Prikaz ireverzibilnog (a, b) i reverzibilnog (c) procesa

2.2.2. Reverzibilnost i maksimalan rad

Veličina rada što ga sustav obavlja kod određene promjene ovisi o suprotstavljanju ovoj promjeni. Što je veći otpor, to veći rad mora biti izvršen od sustava da ga svlada. Da ovo pojasnimo razmotrimo ekspanziju idealnog plina protiv tlaka kroz infinitezimalnu promjenu volumena. Izvršeni rad je $p\,dV$. Kada je $p = 0$, tj. kada sustav ekspandira u vakuum, stap ne nailazi ni na kakvu silu i ukoliko zanemarimo težinu i trenje, ne vrši se nikakav rad.

Međutim, kako tlak raste od nule sve više bit će i rada više izvršeno što se više tlak (suprotstavljajući) približava tlaku plina. Kada je to postignuto, obje sile su uravnotežene i nikakva nova promjena u volumenu nije moguća. Ako nastavimo s porastom tlaka, ovaj postaje veći od tlaka plina, volumen se počinje smanjivati i rad se vrši na sustavu, a ne od sustava. Vidljivo je da je rad koji može izvršiti sustav najveći kada se suprotstavljajući tlak razlikuje samo malo (infinitezimalno) od unutarnjeg tlaka samog plina. Ovo su zapravo uvjeti koje smo definirali za reverzibilnost procesa. Zato se može zaključiti da se od nekog sustava može dobiti maksimalni rad kada je promjena koja se u njemu vrši reverzibilna (povrativa).

Ovi pojmovi kasnije će nam još više poslužiti. Sada ćemo opisati promjene stanja idealnih plinova pri čemu ćemo uvijek kod dobivanja rada uzimati maksimalni rad te se u tom slučaju možemo koristiti izrazima koje ćemo izvoditi uzevši u obzir tlak u samom plinu stoga što se samo malo razlikuje od vanjskog suprotstavljajućeg tlaka. Ipak nemojmo izgubiti iz vida da se ovdje radi o tlaku izvana, a koji se tek neznatno razlikuje od djelujućeg tlaka plina.

2.2.3. Izohorna promjena stanja (V = konst.)

Ovu smo promjenu stanja već upoznali kod razmatranja toplinskog kapaciteta c_v. Plinu u posudi s krutim stijenkama dovodimo toplinu kod konstantnog volumena V. Tako raste tlak plina u posudi, ali on ne može izvršiti neki rad jer je V = konst., dakle $dV = 0$ pa prema tome i

$$\delta W = p\, dV = 0$$

Dovedena toplina može se prema I. glavnom zakonu izraziti kako slijedi

$$Q_{1,2} = U_2 - U_1 = m \cdot c_v (T_2 - T_1)$$

ako smijemo pretpostaviti da je c_v unutar temperaturnog područja $(T_2 - T_1)$ neovisno o temperaturi, tj. konstantno. Uzevši u obzir jednadžbu stanja može se odrediti konačna temperatura iz tlakova i početne temperature, tj.

$$\begin{aligned} p_2 \cdot v_2 &= R \cdot T_2 \\ p_1 \cdot v_1 &= R \cdot T_1 \\ \hline \frac{p_2 \cdot v_2}{p_1 \cdot v_1} &= \frac{R \cdot T_2}{R \cdot T_1} \qquad v_2 = v_1 = \text{konst.} \end{aligned}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2}{p_1} \quad \rightarrow \quad T_2 = T_1 \frac{p_2}{p_1}$$

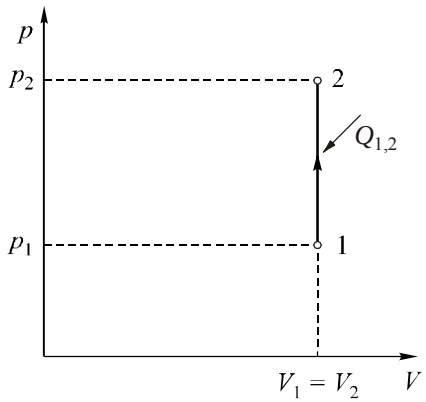
Time se dobiva

$$Q_{1,2} = m \cdot c_v \left(T_1 \frac{p_2}{p_1} - T_1 \right) = m \cdot c_v \cdot T_1 \left(\frac{p_2 - p_1}{p_1} \right)$$

ili

$$\frac{p_2 - p_1}{p_1} = \frac{Q_{1,2}}{m \cdot c_v \cdot T_1}$$

Temperatura i tlak rastu kada se toplinu dovodi ($Q > 0$), a smanjuju se kada se toplinu odvodi ($Q < 0$). U p, V – dijagramu na slici 14. prikazana je ova promjena stanja.



Slika 14. Izohorna promjena stanja

2.2.4. Izobarna promjena stanja (*p* = konst.)

Ovu promjenu stanja također smo već upoznali kod razmatranja toplinskog kapaciteta c_p. Možemo je izvesti u nekom cilindru sa stapom koji je opterećen nepromjenjivom vanjskom silom i može se pomicati bez trenja. Ako plin grijemo, njegovo stanje se mijenja od stanja 1 do stanja 2. Prema I. glavnom zakonu dovedena toplina je

$$Q_{1,2} = U_2 - U_1 + \int_1^2 p \cdot dV = U_2 - U_1 + p \cdot (V_2 - V_1)$$

$$Q_{1,2} = m \cdot c_v \cdot (T_2 - T_1) + m \cdot R \cdot (T_2 - T_1)$$

$$Q_{1,2} = m \cdot (T_2 - T_1)(c_v + R)$$

$$Q_{1,2} = m \cdot c_p \cdot (T_2 - T_1)$$

Rad izvršen za gibanje stapa, tj. za svladavanje stapnog opterećenja je

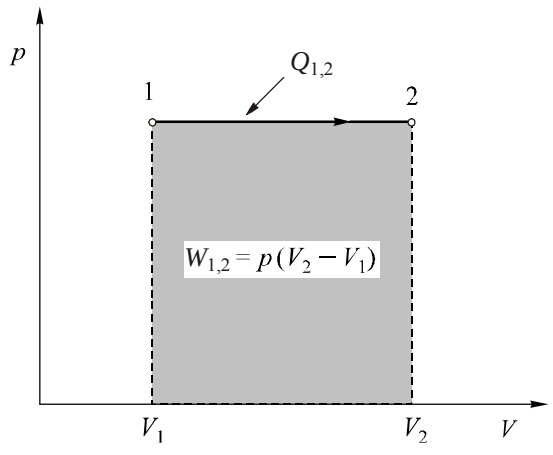
$$W_{1,2} = p \cdot (V_2 - V_1)$$

Zbog povećanja temperature povećat će se volumen pa je prema jednadžbi stanja

$$\frac{p_2 \cdot V_2}{p_1 \cdot V_1} = \frac{R \cdot T_2}{R \cdot T_1} \qquad p_1 = p_2 = \text{konst.}$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1},$$

tj. plin povećava volumen pri dovođenju topline. Promjena stanja prikazana je u *p, V* – dijagramu na slici 15.



Slika 15. Izobarna promjena stanja

Procesi kod stalnog tlaka u tehnici su veoma česti. Tako, npr. teku svi procesi strujanja približno pri p = konst. Ovi procesi su važni za izmjenjivače topline. Za te procese vrijedi jednadžba

$$Q_{1,2} = m \cdot c_p \cdot (T_2 - T_1)$$

s time što je masa plina i izmijenjena toplina izražena u jedinici vremena. Na taj način mogu se svi odnosi koje smo dobili u izobarnim procesima primijeniti i na strujanja.

2.2.5. Izotermna promjena stanja (T = konst.)

Kod vrlo polaganog rastezanja plina u nekom cilindru koji nije izoliran, dostrujavat će plinu kroz stijenke toplina iz okoline. Rasteže li se plin dovoljno polagano, dostrujavat će toliko topline da se temperatura plina i okoline neće primjetno razlikovati. Ako je temperatura okoline stalna, to će i temperatura plina prilikom takve polagane ekspanzije ostati konstantna. Stoga se može primijeniti Boyleov zakon

$$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2 = p \cdot V = \text{konst.}$$

Do istog rezultata dolazimo i iz jednadžbe stanja

$$p_1 \cdot V_1 = m \cdot R \cdot T_1$$

$$p_2 \cdot V_2 = m \cdot R \cdot T_2$$

Budući da je $T_1 = T_2 = T$, slijedi

$$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2 = m \cdot R \cdot T = \text{konst.}$$

$p \cdot V$ = konst. je jednadžba izoterme koja je u p, V – dijagramu predstavljena istostranom hiperbolom, slika 16.

Prema I. glavnom zakonu

$$\delta Q = dU + \delta W$$

$$\delta Q = c_V dT + \delta W$$

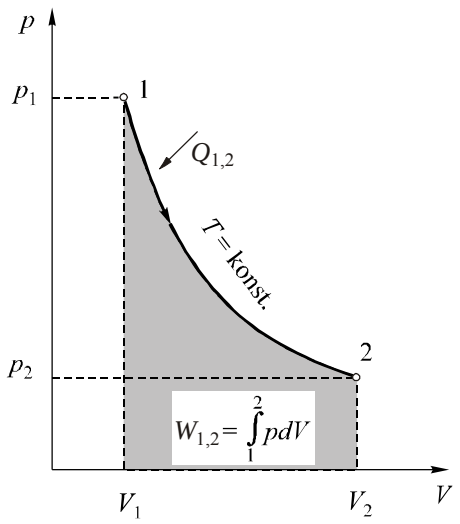
$$T = \text{konst.} \rightarrow dT = 0 \rightarrow \delta Q = \delta W,$$

tj.

$$Q_{1,2} = W_{1,2}$$

Naime, kod idealnih plinova zbog T = konst. slijedi

$$U_1 = U_2 .$$



Slika 16. Izotermna promjena stanja

Kod izotermne promjene unutarnja energija se ne mijenja, a sva dovedena toplina pretvara se u rad koji možemo izračunati iz početnog i konačnog stanja

$$W_{1,2} = \int_1^2 p \cdot dV$$

$$W_{1,2} = \int_1^2 \frac{m \cdot R \cdot T}{V} \cdot dV = m \cdot R \cdot T \int_1^2 \frac{dV}{V} = m \cdot R \cdot T \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2} \;\rightarrow\; W_{1,2} = m \cdot R \cdot T \ln \frac{p_1}{p_2},$$

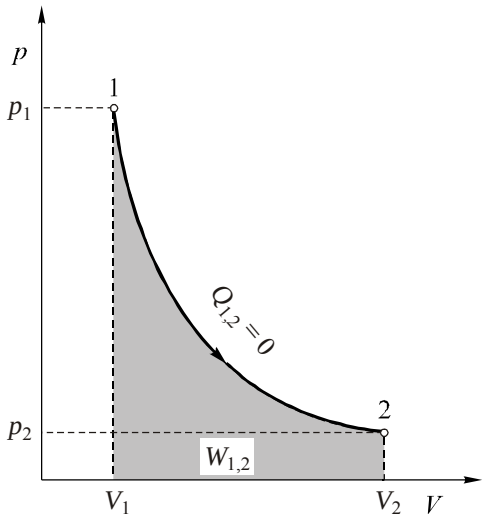
prema tome

$$W_{1,2} = m \cdot R \cdot T \ln \frac{V_2}{V_1} = m \cdot R \cdot T \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$W_{1,2} = p_1 \cdot V_1 \ln \frac{p_1}{p_2} = p_2 \cdot V_2 \ln \frac{p_1}{p_2} = p \cdot V \ln \frac{p_1}{p_2}$$

2.2.6. Adijabatska promjena stanja (Q = 0)

Adijabatska promjena stanja vrši se kada plin ekspandira u dobro izoliranom cilindru ili kada je ekspanzija tako brza da se u tijeku njenog odvijanja ne može izmijeniti neka primjetna količina topline s okolinom, slika 17.



Slika 17. Adijabatska promjena stanja

Prema I. glavnom zakonu

$$\delta Q = dU + \delta W.$$

Obzirom da je $Q = 0$ slijedi da je $\delta Q = 0$, to je

$$dU = -\delta W$$

$$\int_{U_1}^{U_2} dU = -\int_1^2 \delta W$$

$$U_2 - U_1 = -W_{1,2} \quad \text{ili} \quad W_{1,2} = U_1 - U_2$$

Kod adijabatske promjene stanja, kako vidimo, rad se vrši isključivo na račun unutarnje energije radnog tijela te stoga adijabatska ekspanzija uzrokuje hlađenje tijela. Treba izračunati sniženje temperature radnog medija pa nam je u tu svrhu potrebna jednadžba adijabate.

$$\delta q = du + \delta w$$

$$\delta q = c_v \cdot dT + p \cdot dv$$

$$c_v \cdot dT + p \cdot dv = 0 \;\Big|: c_v \cdot T$$

$$\frac{dT}{T} + \frac{p \cdot dv}{c_v \cdot T} = 0 .$$

Iz jednadžbe stanja

$$\frac{p}{T} = \frac{R}{v}$$

i supstitucijom slijedi

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{c_v} \cdot \frac{dv}{v} = 0 .$$

Uvrštavanjem $R = c_p - c_v$ dobivamo

$$\frac{dT}{T} + \frac{(c_p - c_v)}{c_v} \cdot \frac{dv}{v} = 0 .$$

Uzevši u obzir

$$\frac{c_p}{c_v} = \kappa ,$$

slijedi

$$\frac{dT}{T} + (\kappa - 1) \cdot \frac{dv}{v} = 0 .$$

Nakon integriranja dobiva se sljedeći izraz

$$\ln T + (\kappa - 1) \ln v = \text{konst.}$$

i ako to napišemo u obliku potencije slijedi $T \cdot v^{\kappa - 1} = \text{konst.}$ Uvrštavanjem

$$T = \frac{p \cdot v}{R}$$

u gornji izraz slijedi

$$\frac{p \cdot v \cdot v^{\kappa-1}}{R} = \text{konst.} \Bigg| \cdot R$$

$$p \cdot v^{\kappa} = R \cdot \text{konst.}$$

$$p \cdot v^{\kappa} = \text{konst.} \qquad \text{jednadžba adijabate}$$

Jednadžba adijabate u *p, V* – dijagramu predstavljena je hiperbolom koja je nešto strmija od istostrane hiperbole koja predstavlja izotermu. Konstanta jednadžbe adijabate određuje se iz bilo kojeg poznatog stanja, npr. iz polaznog stanja 1. Odnosi veličina stanja dobivaju se iz jednadžbe adijabate i iz jednadžbe stanja idealnog plina.

Tlak i volumen iz jednadžbe adijabate

$$p_1 \cdot v_1^{\kappa} = p_2 \cdot v_2^{\kappa} \;\rightarrow\; \frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\kappa}.$$

Volumen i temperatura iz jednadžbe adijabate i jednadžbe stanja

$$\frac{p_1 \cdot v_1}{T_1} = R \qquad \text{i} \qquad \frac{p_2 \cdot v_2}{T_2} = R$$

$$\frac{p_1 \cdot v_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot v_2}{T_2} \;\rightarrow\; p_1 \cdot v_1 \cdot T_2 = p_2 \cdot v_2 \cdot T_1 \;\rightarrow\; \frac{p_2}{p_1} = \frac{v_1 \cdot T_2}{v_2 \cdot T_1}.$$

Ako taj izraz uvrstimo u sljedeću jednadžbu

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\kappa}$$

dobivamo

$$\frac{v_1 \cdot T_2}{v_2 \cdot T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\kappa},$$

a odatle

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\kappa-1}.$$

Temperatura i tlak iz jednadžbe

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\kappa} \rightarrow \frac{v_1}{v_2} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1}{\kappa}}$$

i ako taj izraz uvrstimo u jednadžbu

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\kappa-1}$$

dobijemo

$$\frac{T_2}{T_1} = \left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1}{\kappa}}\right]^{\kappa-1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}.$$

Za izvršeni rad pri adijabatskoj promjeni stanja vrijedi izraz

$$W = U_1 - U_2 = m \cdot c_v \cdot (T_1 - T_2) = m \cdot c_v \cdot T_1 \cdot \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right).$$

Ako umjesto $\frac{T_2}{T_1}$ uvrstimo vrijednost iz jednadžbe adijabate, dobit ćemo

$$W_{1,2} = m \cdot c_v \cdot T_1 \cdot \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}\right].$$

Budući da je

$$c_v = \frac{R}{\kappa - 1},$$

slijedi

$$W_{1,2} = \frac{m \cdot R \cdot T_1}{\kappa - 1} \cdot \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}\right],$$

a uz pomoć jednadžbe stanja dobiva se sljedeći izraz

$$W_{1,2} = \frac{p_1 \cdot V_1}{\kappa - 1} \cdot \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right] = \frac{m \cdot R \cdot T_1}{\kappa - 1} \cdot \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right]$$

iz čega slijedi

$$W_{1,2} = \frac{m \cdot R}{\kappa - 1} \cdot (T_1 - T_2) = \frac{1}{\kappa - 1} \cdot (p_1 V_1 - p_2 V_2)$$

2.2.7. Politropska promjena stanja

Procesi koji se zbivaju u prirodi razlikuju se od onih koje smo proučili, a za čiju izvedbu smo uzeli razne pretpostavke. Tako, pri konstantnom volumenu, grijanjem ili hlađenjem posude i njenog sadržaja, posuda se, a time i njen sadržaj, usprkos učinjenoj pretpostavci širi ili skuplja. Proces pri konstantnom tlaku praktički se razlikuje od zamišljenog. Stap, naime, ima neku težinu i za njegovo pokretanje troši se neka energija. Osim toga trenje plina i stapa o stijenke cilindra troši energiju. Proces pri konstantnoj temperaturi vrlo teško se može ostvariti. Naime, da bi se izvršila izmjena topline, uz učinjenu pretpostavku, potrebno bi bilo proces voditi vrlo polagano, a takav proces za praksu i ne bi bio zanimljiv. I u pogledu adijabatskog procesa, koji se provodi u savršenoj izolaciji, teško se može reći da se može potpuno spriječiti izmjena topline s okolinom. Zato se realni procesi razlikuju u izvedbi od zamišljenih procesa. Kako odstupanja mogu biti različita, ove procese nazivamo mnogovrsnima ili politropskima. Otuda naziv politropska promjena.

Dakle, stvarne linije kompresije, odnosno ekspanzije za uvjete koji vladaju u strojevima možemo predočiti općim hiperbolama, politropama koje su dane jednadžbom plitrope

$$p \cdot v^n = \text{konst.}$$

Eksponent n razlikuje se od adijabatskog eksponenta κ. Eksponent n ima najčešće vrijednost

$$1 < n < \kappa.$$

Za izotermnu promjenu stanja eksponent $n = 1$, a za adijabatsku promjenu stanja $n = \kappa$.

Iz $p \cdot v^n =$ konst. i jednadžbe stanja dobivamo sljedeće izraze

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{n-1}{n}}$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{n-1}$$

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{n}.$$

Za razliku od adijabatske, pri politropskoj promjeni stanja izmjenjuje se toplina. Zanima nas, naravno, kolika je toplina koja se kod ekspanzije dovodi, odnosno kod kompresije odvodi i kako ih možemo izračunati.

Diferenciranjem jednadžbe politrope $p \cdot v^n =$ konst. dobiva se

$$n \cdot p \cdot dv + v \cdot dp = 0.$$

Diferenciranjem jednadžbe stanja slijedi

$$p \cdot dv + v \cdot dp = R \cdot dT.$$

Ako taj izraz oduzmemo od prethodnog dobiva se

$$(n-1)\, p \cdot dv = -R \cdot dT$$

$$p \cdot dv = \frac{-R \cdot dT}{n-1}.$$

Ako se ovaj izraz supstituira u izraz za I. glavni zakon slijedi

$$\delta q = du + p \cdot dv = c_v \cdot dT - \frac{R \cdot dT}{n-1}$$

$$\delta q = c_v\left(1 - \frac{R}{c_v(n-1)}\right)dT.$$

Uzevši u obzir da je

$$\frac{R}{c_v} = \frac{c_p - c_v}{c_v} = \kappa - 1$$

slijedi

$$\delta q = c_v \left(1 - \frac{\kappa - 1}{n - 1}\right) dT$$

$$\delta q = c_v \frac{n - \kappa}{n - 1} dT \ .$$

Ako uzmemo da je

$$c_v \frac{n - \kappa}{n - 1} = c_n \ , \ \text{kJ kg}^{-1} \ \text{K}^{-1}$$

slijedi

$$\delta q = c_n \cdot dT$$

$$q_{1,2} = c_n \cdot (T_2 - T_1)$$

$$Q_{1,2} = m \cdot c_n \cdot (T_2 - T_1).$$

Najčešće ćemo se susretati s politropama čiji je eksponent n veći od 1, a manji od κ. U tom slučaju c_n je negativno. Za vrijeme ekspanzije toplina se dovodi radnom mediju, ali njemu svejedno pada temperatura dok se kod kompresije toplina odvodi, ali temperatura raste. Naime, količina topline koja se kod ekspanzije dovodi nije dovoljna da bi se njome mogao pokriti izvršeni rad, već se jedan dio rada vrši na račun unutarnje energije plina pa mu usprkos dovođenju topline temperatura pada.

Postojanje politropskoga kapaciteta c_n pokazuje da kod plinova postoji čitav niz toplinskih kapaciteta koji su, osim o vrsti plina, ovisni još i o promatranoj promjeni stanja. Toplinski kapaciteti c_p i c_v su samo posebni oblici c_n.

Rad dobiven politropskom ekspanzijom između dva stanja odredit ćemo prema I. glavnom zakonu i uz pomoć jednadžbe

$$\delta Q = m \cdot c_n \cdot dT$$

$$\delta Q = dU + \delta W \ \rightarrow \ \delta W = \delta Q - dU \ \rightarrow \ \delta W = m \cdot c_n \cdot dT - m \cdot c_v \cdot dT$$

$$\delta W = m \cdot (c_n - c_v) \cdot dT$$

$$\delta W = m \cdot \left(c_v \frac{n - \kappa}{n - 1} - c_v\right) \cdot dT = m \cdot c_v \cdot \left(\frac{n - \kappa}{n - 1} - 1\right) \cdot dT$$

$$\delta W = -m \cdot c_V \cdot \frac{\kappa - 1}{n - 1} \cdot dT \, .$$

Integracijom dobivamo

$$W_{1,2} = m \cdot c_v \cdot \frac{\kappa - 1}{n - 1} \cdot (T_1 - T_2) = m \cdot c_v \cdot \frac{\kappa - 1}{n - 1} \cdot T_1 \cdot \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right),$$

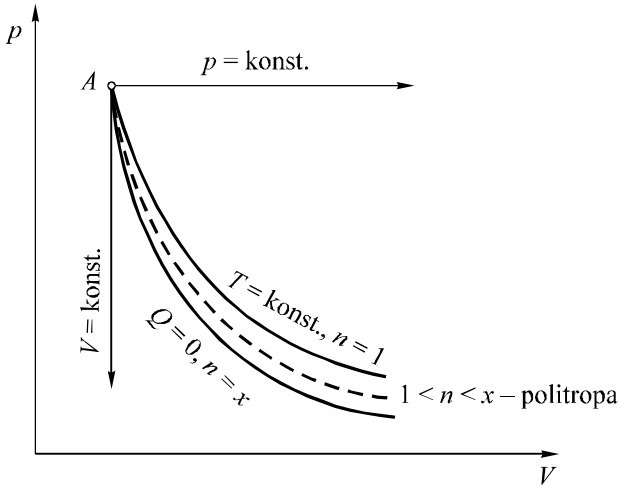
a preuređenjem uz pomoć jednadžbe stanja i izraza za odnos temperature i tlakova kod politropske promjene slijedi

$$W_{1,2} = \frac{p_1 \cdot V_1}{n - 1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right]$$

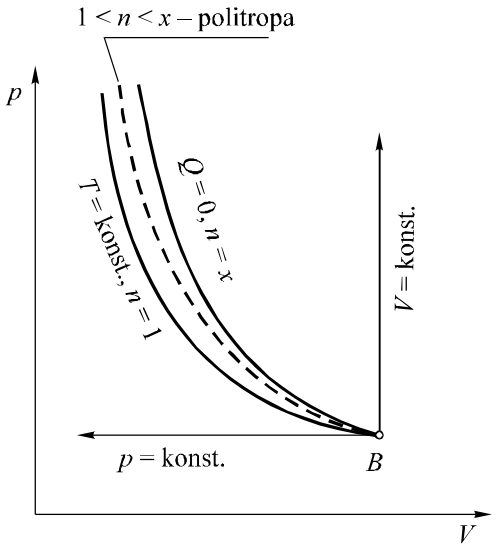
$$W_{1,2} = \frac{m \cdot R \cdot T_1}{n - 1} \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) = \frac{m \cdot R}{n - 1} (T_1 - T_2).$$

Vidimo da je izraz za izračunavanje rada isti kao i kod adijabate s tim što umjesto eksponenta κ u ovom izrazu za politropsku promjenu je eksponent n.

Kako za sve promjene stanja prikazane na sljedećim dijagramima ekspanzija počinje u zajedničkoj točki A (slika 18.), a kompresija u zajedničkoj točki B (slika 19.) uočljivo je da je adijabata uvijek strmija od izoterme za istu polaznu točku.



Slika 18. Tijek promjena pri ekspanziji



Slika 19. Tijek promjena pri kompresiji

Da bismo odredili eksponent politrope možemo se poslužiti mehanički snimljenim ekspanzijskim linijama nekog stroja koje dobivamo pomoću tzv. indikatora. Ako jednadžbu politrope logaritmiramo slijedi

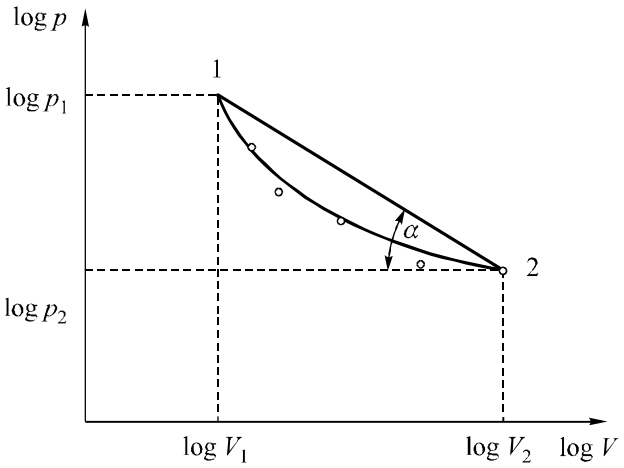
$$p_1 \cdot V_1^n = p_2 \cdot V_2^n \;\rightarrow\; \log p_1 + n \cdot \log V_1 = \log p_2 + n \cdot \log V_2$$

$$\log p_1 - \log p_2 = n \cdot \log V_2 - n \cdot \log V_1$$

$$n = \frac{\log p_1 - \log p_2}{\log V_2 - \log V_1}\,.$$

Ako u koordinatni sustav unesemo logaritme tlakova i volumena za pojedinačne točke ekspanzijske linije, koje smo dobili iz indikatorskog dijagrama, to n dobivamo na temelju navedene jednadžbe za n i dijagrama kao tangens kuta α, slika 20

$$n = \mathrm{tg}\,\alpha\,.$$



Slika 20. Određivanje politropskog eksponenta iz eksperimentalnih podataka

Primjer 2.1.

Potrebno je ugrijati 25 kg zraka s 25 °C na 100 °C uz konstantni tlak.

Koliko je u tu svrhu potrebno dovoditi topline?

Koliki je izvršeni rad?

Koji se dio dovedene topline (u %) troši za vršenje rada, a koji na povećanje unutarnje energije?

Računati sa srednjim specifičnim toplinskim kapacitetom zraka!

Rješenje

Srednji specifični toplinski kapacitet zraka između zadanih temperatura je

$$c_p = 1.009 \qquad \text{kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}.$$

Dovedena toplina iznosi

$$Q_{1,2} = m \cdot c_p \cdot (T_2 - T_1) = 25 \cdot 1.009 \cdot (373 - 298)$$

$$Q_{1,2} = 1891.91\,\text{kJ}.$$

Izvršeni rad je

$$W_{1,2} = p \cdot (V_2 - V_1) = m \cdot R \cdot (T_2 - T_1) = 25 \cdot \frac{8.314}{29} \cdot (373 - 298)$$

$$W_{1,2} = 537.54\,\text{kJ}.$$

Prema I. glavnom zakonu je

$$Q_{1,2} = U_2 - U_1 + W_{1,2}$$

gdje je, uz srednji toplinski kapacitet, $c_v = 0.7223\,\text{kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$

$$U_2 - U_1 = m \cdot c_v \cdot (T_2 - T_1) = 25 \cdot 0.7223 \cdot (373 - 298)$$

$$U_2 - U_1 = 1354.3\,\text{kJ}.$$

Na povećanje unutarnje energije troši se dakle

$$\frac{1354.3}{1891.91} \cdot 100 = 71.58\,\%$$

od dovedene topline, a na rad svega

$$\frac{537.54}{1891.91} \cdot 100 = 28.41\,\%$$

od dovedene topline.

Primjer 2.2.

2 kg kisika grije se pri konstantnom volumenu s 27 °C na 300 °C. Treba odrediti apsolutni tlak nakon zagrijavanja i količinu utrošene topline ako je početni tlak 98.066 kPa. Nacrtati u *p, V* – dijagramu!

Rješenje

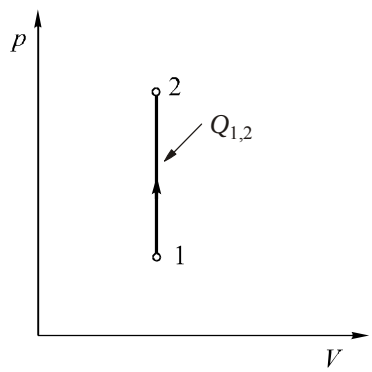
$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$p_2 = p_1 \frac{T_2}{T_1} = 98.066 \cdot \frac{573}{300}$$

$$p_2 = 187.306\,\text{kPa}$$

$$Q_{1,2} = m \cdot c_v \cdot (T_2 - T_1) = 2 \cdot \frac{20.93}{32} \cdot (573 - 300)$$

$$Q_{1,2} = 357.12\,\text{kJ}$$



Slika P2.2.

Primjer 2.3.

Adijabatskom kompresijom smanji se početni volumen zraka za 14 puta. Kolika je konačna temperatura i tlak ako je početni tlak 98.066 kPa, a temperatura 100 °C?

Rješenje

$$T_2 = T_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa-1} = 373\left(\frac{V_1}{\frac{1}{14}\cdot V_1}\right)^{1.4-1} = 373\cdot 14^{0.4}$$

$$T_2 = 1072\,\mathrm{K}$$

$$t_2 = 799\,°\mathrm{C}$$

$$p_2 = p_1\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} = 98.066\left(\frac{1072}{373}\right)^{\frac{1.4}{0.4}}$$

$$p_2 = 3946.57\,\mathrm{kPa}\ \text{ili}\ 39.47\,\mathrm{bar}$$

Primjer 2.4.

Zrak temperature 272 °C i tlaka 735.50 kPa ekspandira na temperaturu od 27 °C i tlak od 90.71 kPa. Treba naći

a) eksponent promjene, odnosno vrstu promjene

b) izmijenjenu toplinu u kJ i koristan rad u $\mathrm{kJ\,kg^{-1}}$.

Rješenje

a)

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}$$

$$\log\frac{T_2}{T_1}=\frac{n-1}{n}\log\frac{p_2}{p_1}$$

$$\log\frac{300}{545}=\frac{n-1}{n}\log\frac{90.71}{735.50}$$

$$\text{n} = 1.396 \approx 1.4 \;\rightarrow\; \text{adijabata}$$

$$\left(\frac{c_p}{c_v}=\kappa=1.4 \;\text{ za dvoatomne plinove}\right)$$

b)

$$Q_{1,2}=0$$

$$w_{1,2}=\frac{R\cdot T_1}{\kappa-1}\left(1-\frac{T_2}{T_1}\right)=\frac{\frac{8.314}{29}\cdot 545}{1.4-1}\left(1-\frac{300}{545}\right)$$

$$w_{1,2}=175.60\ \text{kJ kg}^{-1}$$

Primjer 2.5.

1 kg zraka ekspandira s 25 °C i 4 bar na 1 bar

a) izotermno

b) adijabatski

c) politropski (n = 1,2).

Treba odrediti T_2, $w_{1,2}$ i $q_{1,2}$.

Rješenje

a)

$$T_2=T_1$$

$$q_{1,2}=w_{1,2}=R\cdot T\cdot\ln\frac{p_1}{p_2}=\frac{8.314}{29}\cdot 298\cdot 2.3\log\frac{4}{1}$$

$$q_{1,2}=w_{1,2}=118.30\ \text{kJ kg}^{-1}$$

b)

$$T_2 = T_1\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} = 298\left(\frac{1}{4}\right)^{\frac{1.4-1}{1.4}}$$

$$\log T_2 = \log 298 + \frac{1.4-1}{1.4}\log\frac{1}{4}$$

$$T_2 = 200\ \mathrm{K}$$

$Q_{1,2} = 0$

$$w_{1,2} = \frac{R}{\kappa-1}\left(T_1 - T_2\right) = \frac{\frac{8.314}{29}}{1.4-1}\left(298-200\right)$$

$$w_{1,2} = 70.24\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}}$$

c)

$$T_2 = T_1\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} = 298\left(\frac{1}{4}\right)^{\frac{1.2-1}{1.2}}$$

$$T_2 = 237\ \mathrm{K}$$

$$w_{1,2} = \frac{R}{n-1}\left(T_1 - T_2\right) = \frac{\frac{8.314}{29}}{1.2-1}\left(298-237\right)$$

$$w_{1,2} = 87.44\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}}$$

$$q_{1,2} = c_v\,\frac{n-\kappa}{n-1}\left(T_2 - T_1\right) = \frac{20.93}{29}\cdot\frac{1.2-1.4}{1.2-1}\left(237-298\right)$$

$$q_{1,2} = 44.03\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}}$$

Primjer 2.6.

3 mola kisika zauzimaju volumen od 78.5 m^3 kod tlaka od 1 bar. Nakon kompresije volumen kisika se smanji 10 puta, a tlak se poveća na 18 bar. Treba naći promjenu unutarnje energije sustava.

Rješenje

Promjena unutarnje energije računa se iz jednadžbe

$$\Delta U_{1,2} = m \cdot c_v \cdot (T_2 - T_1).$$

Masa kisika je

$$m = n \cdot M = 3 \cdot 32 = 96 \text{ kg}.$$

Temperatura prije i poslije kompresije

$$T_1 = \frac{p_1 \cdot V_1}{n \cdot \mathrm{R}} = \frac{10^2 \cdot 78.5}{3 \cdot 8.314} = 314.7\,\mathrm{K}$$

$$T_2 = \frac{p_2 \cdot V_2}{n \cdot \mathrm{R}} = \frac{18 \cdot 10^2 \cdot 7.85}{3 \cdot 8.314} = 567\,\mathrm{K}$$

Promjena unutarnje energije je

$$\Delta U_{1,2} = 96 \cdot \frac{20.93}{32}(567 - 314.7) = 15842 \text{ kJ}$$

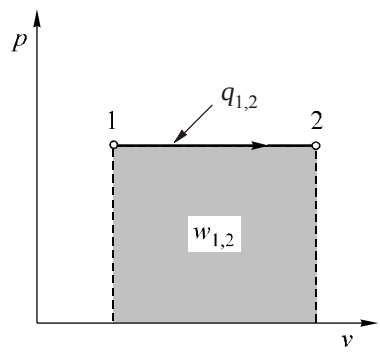
ili

$$\Delta U_{1,2} = n \cdot C_v \cdot (T_2 - T_1) = 3 \cdot 20.93 \cdot (567 - 314.7) = 15842\,\mathrm{kJ}$$

Primjer 2.7.

Koliko topline u kJ je potrebno da se 0.5 kg zraka pri konstantnom tlaku zagrije s 27 °C na 227 °C? Koliko topline se utroši na promjenu unutarnje energije plina, a koliko na vršenje rada? Tlak je 294.2 kPa.

Rješenje



Slika P2.7.

$$Q_{1,2} = m \cdot c_p \cdot (T_2 - T_1) = 0.5 \cdot \frac{29.31}{29} \cdot (500 - 300) = 101.1\,\text{kJ}$$

$$W_{1,2} = p \cdot (V_2 - V_1)$$

$$V_1 = \frac{m \cdot R \cdot T_1}{p_1} = \frac{0.5 \cdot \frac{8.314}{29} \cdot 300}{294.2} = 0.146\,\text{m}^3$$

$$V_2 = \frac{m \cdot R \cdot T_2}{p_2} = \frac{0.5 \cdot \frac{8.314}{29} \cdot 500}{294.2} = 0.244\,\text{m}^3$$

$$W_{1,2} = 294.2 \cdot (0.244 - 0.146) = 28.83\,\text{kJ}$$

$$U_2 - U_1 = Q_{1,2} - W_{1,2} = 101.1 - 28.83 = 72.17\,\text{kJ}$$

ili

$$\Delta U = m \cdot c_v \cdot \Delta T = 0.5 \cdot \frac{20.93}{29} \cdot 200 = 72.17\,\text{kJ}$$

Na povećanje unutarnje energije troši se

$$\frac{72.17}{101.1} \cdot 100 = 71.48\,\%$$

od dovedene topline, a na rad

$$\frac{28.83}{101.1} \cdot 100 = 28.52\,\%$$

Primjer 2.8.

1 kg nekog plina grije se pri konstantnom tlaku od 30 °C na 300 °C i pri tome izvrši rad od 77.56 kJ. Koji je to plin i kolika količina topline se troši za zagrijavanje? Kolika je ΔU?

Rješenje

$$w_{1,2} = p \cdot (v_2 - v_1) = 77.56 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$p \cdot v_1 = R \cdot T_1$$

$$\underline{p \cdot v_2 = R \cdot T_2}$$

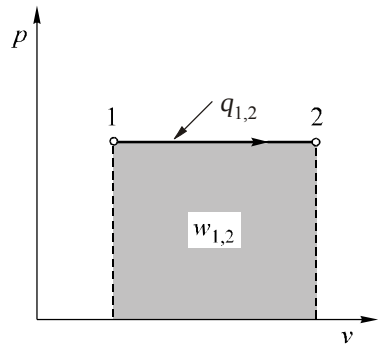
$$p \cdot v_2 - p \cdot v_1 = R \cdot (T_2 - T_1) = w_{1,2}$$

$$R = \frac{w_{1,2}}{T_2 - T_1} = \frac{77.56}{270} = 0.287 \text{ kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\frac{8.314}{M} = 0.287 \quad \rightarrow \quad M = 28.97 \approx 29 \text{ kg kmol}^{-1} \quad \rightarrow \quad \text{zrak}$$

$$q_{1,2} = c_p \cdot (T_2 - T_1) = \frac{29.31}{29} \cdot 270 = 272.9 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$u_2 - u_1 = q_{1,2} - w_{1,2} = 272.9 - 77.56 = 195.34 \text{ kJ kg}^{-1}$$



Slika P2.8.

Primjer 2.9.

Treba naći eksponent politrope koja povezuje stanja idealnog plina određena sljedećim parametrima: $p_1 = 2$ bar i $t_1 = 123\,°\text{C}$, $p_2 = 14$ bar i $t_2 = 227\,°\text{C}$.

Rješenje

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}$$

$$\frac{n-1}{n}\log\frac{p_2}{p_1} = \log\frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{n-1}{n} = \frac{\log\frac{500}{396}}{\log\frac{14}{2}} = 0.120$$

$$n = 1.136$$

Primjer 2.10.

Adijabatskom kompresijom 3 m^3 argona s $p_1 = 1\,\text{bar}$ i $t_1 = 20\,°\text{C}$, na $t_2 = 313\,°\text{C}$ utroši se rad od 462 kJ. Treba izračunati c_v.

Rješenje

$$W_{1,2} = U_1 - U_2 = -462\,\text{kJ}$$

$$w_{1,2} = \frac{W_{1,2}}{m} = u_1 - u_2 = c_v \cdot (T_1 - T_2)$$

$$W_{1,2} = m \cdot c_v \cdot (T_1 - T_2)$$

$$m = \frac{p_1 \cdot V_1}{R \cdot T_1} = \frac{10^2 \cdot 3}{\frac{8.314}{39.8} \cdot 293} = 4.9\,\text{kg}$$

$$c_v = \frac{W_{1,2}}{m \cdot (T_1 - T_2)} = \frac{-462}{4.9 \cdot (293 - 586)} = 0.322\,\text{kJ kg}^{-1}\,\text{K}^{-1}$$

Primjer 2.11.

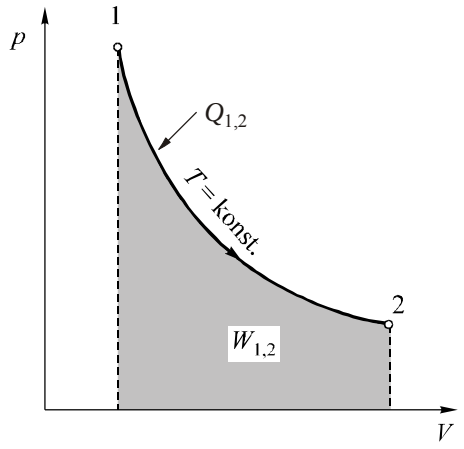
10 kg zraka temperature 17 °C, početnog tlaka 980.7 kPa širi se (ekspandira) izotermno na 98.07 kPa. Treba izračunati

a) volumen plina na početku i na kraju procesa

b) izvršeni rad

c) dovedenu toplinu.

Rješenje



Slika P2.11.

a)

$$V_1 = \frac{m \cdot R \cdot T_1}{p_1} = \frac{10 \cdot \frac{8.314}{29} \cdot 290}{980.7} = 0.848\ \mathrm{m}^3$$

Za T = konst.

$$V_2 = V_1 \frac{p_1}{p_2} = 0.848 \cdot \frac{10}{1} = 8.48\ \mathrm{m}^3$$

b)

$$W_{1,2} = m \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{p_1}{p_2} = 10 \cdot \frac{8.314}{29} \cdot 290 \cdot 2.3 \cdot \log 10 = 1912\ \mathrm{kJ}$$

c)

$Q_{1,2} = W_{1,2}$ za izotermu

$$Q_{1,2} = 1912\ \mathrm{kJ}$$

Primjer 2.12.

1 kg dušika ekspandira politropski s eksponentom politrope 1.3. Početno stanje je 392.3 kPa i 120 °C. Ako dušik ekspandira do tlaka od 98.07 kPa, kolika je temperatura na kraju ekspanzije, izvršeni rad i izmijenjena toplina?

Rješenje

$$T_2 = T_1\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} = 393\left(\frac{98.07}{392.3}\right)^{\frac{1.3-1}{1.3}} = 285\,\mathrm{K}$$

$$W_{1,2} = \frac{m \cdot R \cdot T_1}{n-1} \cdot \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) = \frac{\frac{8.314}{28} \cdot 393}{1.3-1} \cdot \left(1 - \frac{285}{393}\right) = 106.89\,\mathrm{kJ}$$

$$Q_{1,2} = m \cdot c_n \cdot (T_2 - T_1)$$

$$c_n = c_v \frac{n-\kappa}{n-1} = \frac{20.93}{28} \cdot \frac{1.3-1.4}{1.3-1} = -0.249\,\mathrm{kJ\,kg^{-1}K^{-1}}$$

$$Q_{1,2} = -0.249(285-393) = 26.89\,\mathrm{kJ}$$

Primjer 2.13.

Zrak volumena 3 m^3, tlaka 294.2 kPa i temperature 50 °C komprimira se do 1176.8 kPa tlaka i volumena 1 m^3. Treba naći eksponent politrope, T_2, Q, W i ΔU.

Rješenje

$$\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^n = \frac{p_2}{p_1}$$

$$n \cdot \log \frac{V_1}{V_2} = \log \frac{p_2}{p_1}$$

$$n = \frac{\log \frac{1176.8}{294.2}}{\log 3} = 1.26$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}}$$

$$\log T_2 = \log 323 + \frac{0.26}{1.26} \log \frac{1176.8}{294.2}$$

$$T_2 = 430\,\mathrm{K}$$

$$m = \frac{p_1 \cdot V_1}{R \cdot T_1} = \frac{294.2 \cdot 3}{\frac{8.314}{29} \cdot 323} = 9.53\,\mathrm{kg}$$

$$Q_{1,2} = m \cdot c_n \cdot (T_2 - T_1) = 9.53 \cdot \frac{20.93}{29} \cdot \frac{1.26 - 1.4}{1.26 - 1} \cdot (430 - 32)$$

$$Q_{1,2} = -396.3\,\mathrm{kJ}$$

$$W_{1,2} = \frac{m \cdot R \cdot T_1}{n-1} \cdot \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right] = \frac{9.53 \cdot \frac{8.314}{29} \cdot 323}{0.26} \cdot \left[1 - \left(\frac{1176.8}{294.2} \right)^{\frac{0.26}{1.26}} \right]$$

$$W_{1,2} = -1124\,\mathrm{kJ}$$

$$Q_{1,2} = \Delta U + W_{1,2}$$

$$\Delta U = Q_{1,2} - W_{1,2} = -396.3 + 1124 = 727.7\,\mathrm{kJ}$$

Primjer 2.14.

1 kg zraka tlaka 98.07 kPa i temperature 30 °C komprimira se na 980.7 kPa. Treba odrediti $v_2, T_2, \Delta u$ i $w_{1,2}$.

a) kompresija se odvija izotermno

b) kompresija se odvija adijabatski.

Rješenje

a)

za T = konst.

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{p_1}{p_2}$$

$$v_2 = v_1 \frac{p_1}{p_2}$$

$$v_2 = \frac{R \cdot T_1}{p_2} = \frac{8.314 \cdot 303}{29 \cdot 980.7} = 0.089 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$$

$$T_2 = T_1 \;\rightarrow\; \Delta u = 0$$

$$w_{1,2} = R \cdot T \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{8.314}{29} \cdot 303 \cdot 2.3 \log \frac{98.07}{980.7} = -200 \text{ kJ kg}^{-1}$$

b)

$$\frac{v_2}{v_1} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1}{\kappa}} \;\rightarrow\; v_2 = v_1 \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1}{\kappa}}$$

$$v_2 = \frac{R \cdot T_1}{p_1} \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1}{\kappa}} = \frac{8.314 \cdot 303}{29 \cdot 98.07} \cdot \left(\frac{1}{10}\right)^{\frac{1}{1.4}} = 0.177 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} = 303 \cdot 10^{\frac{0.4}{1.4}} = 585 \text{ K}$$

$$q_{1,2} = 0$$

$$w_{1,2} = \frac{R \cdot T_1}{\kappa - 1} \cdot \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right] = \frac{8.314 \cdot 303}{29(1.4-1)} \cdot \left(1 - 10^{\frac{0.4}{1.4}} \right) = -202 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$\Delta u = -w_{1,2} = 202 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Primjer 2.15.

Gustoća zraka kod 0 °C i 1013 mbar iznosi 1.293 kg m^{-3}. Kolika je gustoća kod 20 °C i 907 mbar?

Rješenje

Iz plinske jednadžbe za oba stanja slijedi

$$p_1 \cdot v_1 = R \cdot T_1$$

$$p_2 \cdot v_2 = R \cdot T_2$$

Dijeljenjem dobivamo

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{p_2 \cdot T_1}{p_1 \cdot T_2}$$

$$v = \frac{1}{\rho}$$

$$\rho_2 = \rho_1 \frac{p_2 \cdot T_1}{p_1 \cdot T_2} = 1.293 \cdot \frac{907 \cdot 273}{1013 \cdot 293} = 1.08 \text{ kg m}^{-3}$$

Primjer 2.16.

Za kompresiju 5 kg zraka potrošeno je 70 Wh rada. Pri tome je odvedeno 110 kJ topline. Kolika je promjena unutarnje energije? Zrak smatramo idealnim plinom.

Rješenje

Prema I. glavnom zakonu bit će

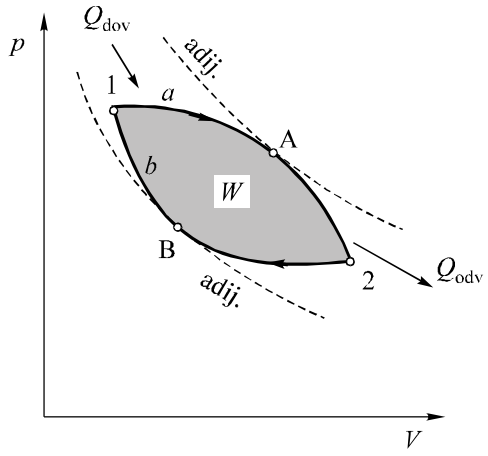
$$U_2 - U_1 = Q - W = -110 \cdot 10^3 + 70 \cdot 3600 = 142000 \text{ J} = 142 \text{ kJ}$$

3. KRUŽNI PROCESI

Kod promjena koje smo do sada razmatrali, osim kod promjene pri konstantnom volumenu, dobiva se neki rad. Veličina dobivenog rada ovisila je o načinu kojim je promjena izvršena. Prilikom tih promjena plin ekspandira od nekog početnog stanja određenog početnim tlakom, temperaturom i volumenom na neko konačno stanje koje je određeno konačnim uvjetima. Obzirom na to da ne raspolažemo neiscrpnim rezervoarima plina kod početnih uvjeta, to je za ponovno dobivanje rada iz nekog sustava nužno radnu tvar, odnosno plin vratiti u isto početno stanje.

Ako pokušamo ponovo dovesti plin u početno stanje, vidjet ćemo da ćemo rad, koji smo ekspanzijom dobili, morati utrošiti za kompresiju. Kao rezultat sveukupne promjene dobit ćemo, dakle, početnu količinu topline i bez rada. Zato, ako želimo dobiti rad koji ćemo moći iskoristiti, moramo radnu tvar, tj. plin vratiti u početno stanje nekim drugim putem koji se mora razlikovati od puta ekspanzije i pri kojem nećemo utrošiti sav rad kojeg smo dobili ekspanzijom. Ponavljanje ovakvih procesa za tehniku je od najveće važnosti jer gotovo svi strojevi rade ritmički, tj. oni trajno ponavljaju radni kret koji se može sastojati i od više elemenata.

Uzmimo da smo pošli od stanja 1 do stanja 2 putem *a*, slika 21. Promjenom stanja po putu *a* dobili smo neki rad, W_a. Radnu tvar ne smijemo istim putem vratiti u početno stanje jer bi sav dobiveni rad, W_a utrošili za izvođenje tog suprotnog procesa. Zato za vraćanje u početno stanje odabiremo put *b*. I u ovom slučaju trošimo neki rad, W_b za kompresiju, ali ovaj rad je ipak manji od rada dobivenog ekspanzijom na putu *a*. U *p, V* – dijagramu, rad se predočuje kao površina ispod krivulje promjene stanja, a ova površina je pozitivna kada se integrira u smjeru pozitivne osi *V*, a negativna kada se ide u smjeru negativne osi *V*.



Slika 21. Dovod i odvod topline za kružni proces

Kako točke 1 i 2 predstavljaju krajnje položaje gibanja stapa u cilindru, tzv. obratišta, to se na putu od 1 do 2, po putu *a* dobiva rad W_a, a kod promjene od 2 do 1, po putu *b* se troši rad W_b. Ukupno dobiveni rad je

$$W = W_a - W_b ,$$

a on je predočen osjenčenom površinom koju zatvara "zatvoreni" ili "kružni" proces. Naziva se još i "cikličkim" procesom. U našem slučaju, promjena stanja u *p, V* – dijagramu tekla je u smjeru kazaljke na satu, tzv. desnokretni ili desni proces, a sveukupni rad bio je dobiven, dakle, pozitivan. Tako možemo zamisliti i zatvoreni proces kod kojeg krivulja kompresije leži iznad krivulje ekspanzije. U tom slučaju teče kružni proces suprotno smjeru kretanja kazaljke na satu, tzv. lijevokretni ili lijevi proces. Sveukupni rad tada postaje negativan, tj. moramo ga utrošiti za izvođenje procesa. Po lijevokretnom kružnom procesu rade rashladni strojevi.

Da bismo mogli izvršiti kružni proces, tj. da bi on bio moguć, treba na pogodan način dovoditi i odvoditi toplinu. Da bi se odijelili dijelovi procesa kojima se toplina odvodi od onih kojima se ona dovodi, položimo dvije adijabate tako da dodiruju krivulje kojima su određene promjene stanja. U dodirnim točkama A i B, krivulje promjene stanja podudaraju se s adijabatama što znači da se u tim stanjima procesu ne dovodi i ne odvodi toplina. U svim ostalim dijelovima procesa mora se dovoditi ili odvoditi toplina. Za desnokretni proces

radnoj tvari se dovodi toplina u području B, 1, A ($Q_{dov.}$), a u području A, 2, B toplina se odvodi ($Q_{odv.}$). Obrnuto vrijedi za lijevokretni proces.

Ako kod kružnog procesa promatramo unutarnju energiju radnog medija, vidimo da ona prilikom promjene stanja mijenja svoju vrijednost, ali tako da konačno ponovo poprima svoju polaznu vrijednost jer se radna tvar vraća u početno stanje. Prema tome, unutarnja energija na početku i na kraju zatvorenog procesa poprima iste vrijednosti tako da je promjena unutarnje energije

$$\Delta U = 0$$

Prema I. glavnom zakonu

$$Q = \Delta U + W$$

pri čemu je ukupno iskorištena toplina

$$Q = (Q_{dov.}) - (Q_{odv.}).$$

Zbog $\Delta U = 0$, dobivamo

$$W = (Q_{dov.}) - (Q_{odv.}).$$

Vidimo da je kod kružnog procesa dobiveni rad jednak razlici dovedene i odvedene topline.

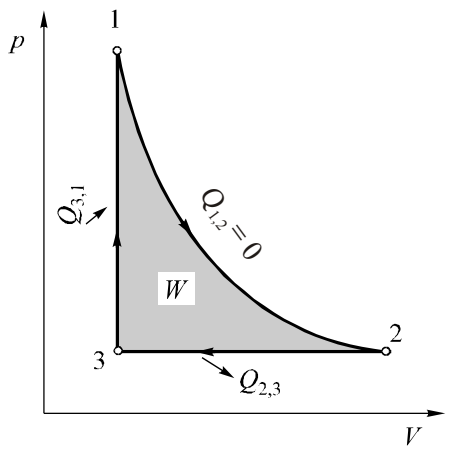
Važan kriterij za ocjenjivanje pretvorbe ogrjevne topline, $Q_{dov.}$ u mehanički rad W pruža nam tzv. termički stupanj djelovanja η nekog desnokretnog kružnog procesa.

$$\eta = \frac{W}{Q_{dov.}} = \frac{|Q_{dov.}| - |Q_{odv.}|}{|Q_{dov.}|} = 1 - \frac{|Q_{odv.}|}{|Q_{dov.}|} < 1$$

η je uvijek manje od jedinice budući da se u kružnom procesu uvijek pojavljuje toplina $Q_{odv.}$ koju treba odvesti. Radna tvar, međutim, nije u stanju da sama po sebi izvrši kružni proces jer, kako smo vidjeli, u jednom dijelu procesa treba toj tvari dovoditi toplinu, a u drugom dijelu je od te tvari odvoditi. U tu svrhu potrebna su dva toplinska spremnika od kojih jedan dobavlja dovedenu, a drugi preuzima odvedenu toplinu. Prvi se može nazvati ogrjevni spremnik (topli spremnik, izvor topline), a drugi rashladni spremnik (hladni spremnik, ponor topline). Navedeni spremnici su bitni sudionici procesa. Svakako da topli spremnik ima višu temperaturu od hladnoga. Dovod i odvod topline ne uzrokuje promjene u radnoj tvari jer se na kraju procesa ona vraća u početno stanje. Promjene ostaju u toplinskim spremnicima jer se iz jednoga toplina odvodi, a u drugi dovodi. Prema tome, prijelaz topline iz toplog spremnika preko kružnog

procesa u hladni spremnik pravi je izvor mehaničke energije. Pri tome je radna tvar samo posrednik.

Razmotrit ćemo neke jednostavne kružne procese. Da složimo neki zatvoreni proces nadovežimo uzastopno nekoliko poznatih osnovnih promjena stanja tako da se na koncu proces zatvori. Tako, npr. možemo u nekom cilindru poći od stanja 1 pa plin adijabatski ekspandirati do stanja 2, zatim hladiti pri konstantnom tlaku do stanja 3, a nakon toga uz dovođenje topline pri konstantnom volumenu doći ponovo u početno stanje 1, kako je to prikazano na slici 22. Izmijenjene topline i izvršeni rad možemo kod idealnog plina izračunati iz jednadžbi za adijabatu, izobaru i izohoru. U tehnici mnogo češće nailazimo na procese koji su sastavljeni od dva para istovrsnih krivulja. Takav vrlo važan proces prvi je opisao i proučio Sadi Carnot.



Slika 22. Kružni proces s tri parcijalna procesa

3.1. CARNOTOV KRUŽNI PROCES

Povrativi Carnotov proces vrlo je važan za teorijske usporedbe iako je njegova realizacija u praksi nemoguća. Desnokretni Carnotov kružni proces sastoji se od četiri povrativa parcijalna procesa prikazana shematski na slici 23. U kompresijskom stroju (kompresor *a* na slici 23.) komprimira se plin adijabatski (vidi *p, V* – dijagram) od stanja 1

$$p_1,\ T_1 = T_0$$

do stanja 2 na tlak

$$p_2 = p_{\max.}$$

kada plin doseže temperaturu

$$T_2 = T\ .$$

Nakon toga plin dolazi u ekspanzijski stroj (turbina *a* na slici 23.) u kojem izotermno

$$T_2 = T_3 = T = \text{konst.}$$

ekspandira do tlaka p_3. Da bi se održala konstantna temperatura za vrijeme ekspanzije, mora se dovoditi toplina

$$Q_{2,3} = Q\ .$$

Od stanja 3 plin ekspandira adijabatski u ekspanzijskom stroju (turbina *b* na slici 23.) do tlaka

$$p_4 = p_{\min.}$$

pri kojem postiže temperaturu

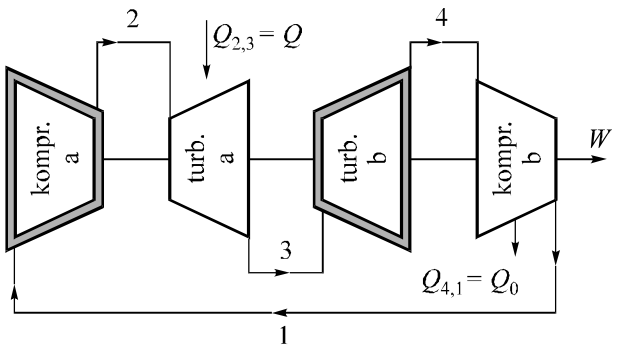
$$T_4 = T_0\ .$$

Konačno, plin se komprimira izotermno

$$T_4 = T_1 = T_0 = \text{konst.}$$

u kompresijskom stroju (kompresor *b* na slici 23.) od tlaka

$$p_4 = p_{\min.} \quad \text{do tlaka} \quad p_1\ .$$



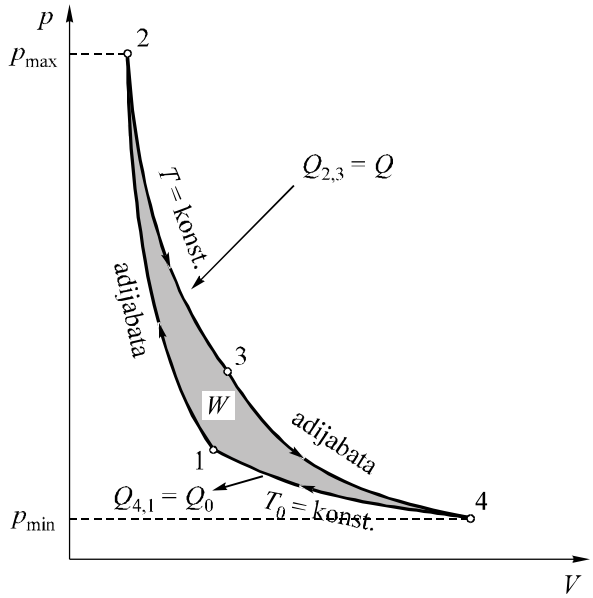
Slika 23. Shema spoja toplinskog stroja za izvođenje Carnotova kružnog

procesa

Da se održi konstantna temperatura za vrijeme kompresije, treba odvoditi toplinu

$$Q_{4,1} = Q_0 .$$

Tako se kružni proces odvija po dvije adijabate (1 – 2 i 3 – 4) i po dvije izoterme (2 – 3 i 4 – 1). Izvršeni rad je jednak zbroju izvršenih radova četiriju parcijalnih procesa, a prikazan je površinom ograničenom krivuljama koje prikazuju promjene stanja, slika 24.



Slika 24. Carnotov kružni proces

Desnokretni Carnotov kružni proces sastoji se od dvije izoterme i dvije adijabate. Jedna izoterma je pri višoj temperaturi T i nalazi se na onom dijelu kružnog procesa na kojem se dovodi toplina Q od nekog ogrjevnog spremnika (zagrijača), zatim vrši ekspanziju (2 – 3) radnog medija i dobiva rad $W_{2,3}$. Druga izoterma je pri nižoj temperaturi T_0 na onom dijelu kružnog procesa na kojem se odvodi toplina Q_0 od radnog tijela nekom rashladnom spremniku

(hladnjaku), zatim vrši kompresiju (4 – 1) radnog tijela i troši rad $W_{4,1}$. Pomoću jedne adijabate se nastavlja ekspanzija (3 – 4) i dobivanje rada dok temperatura ne padne od T na T_0, a pomoću druge adijabate nastavlja se kompresija (1 – 2) dok se ne postigne skok temperature od T_0 do T, pri čemu se (zbog iste razlike temperatura – vidi rad pri adijabatskoj promjeni stanja), da bi se radno tijelo dovelo u početno stanje, troši isto onoliko rada koliko se adijabatskom ekspanzijom (3 – 4) dobiva.

Prema tome, korisno dobiveni rad tijekom Carnotova kružnog procesa jednak je razlici radova izotermne ekspanzije i kompresije, odnosno iskorištena toplina jednaka je razlici dovedene topline od zagrijača (ogrjevnog spremnika) i odvedene topline u hladnjaku (rashladnom spremniku), također samo za vrijeme izotermne ekspanzije (2 – 3) i kompresije (4 – 1). Zadatak adijabatske ekspanzije i kompresije u Carnotovom kružnom procesu u biti je samo u tome da se omogući zatvaranje kružnog procesa (ciklusa) jer kružni proces samo pomoću izotermi (ili samo adijabata) nije moguće ostvariti. Isto tako nije moguće ostvariti kružni proces samo pomoću jedne izoterme i jedne adijabate jer se adijabata i izoterma mogu sjeći samo u jednoj točki. (Ciklus pomoću jedne izotermne ekspanzije i jedne adijabatske kompresije u biti bi značio dobivanje rada uz postojanje samo ogrjevnog spremnika što se protivi II. zakonu termodinamike.)

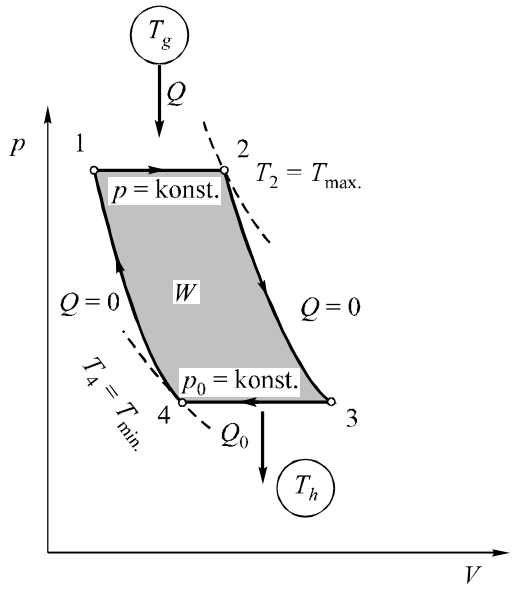
Budući da se Carnotov proces (ciklus) sastoji samo od dvije izoterme i dvije adijabate, tj. od pravih povrativih (reverzibilnih) promjena stanja, to je i on povrativi ciklus.Uvjet za njegovo ostvarenje je da su zagrijač (ogrjevni spremnik) i hladnjak (rashladni spremnik) dovoljno velikog kapaciteta tako da im temperature tijekom procesa ostaju nepromijenjene, zatim da su razlike između izvora topline (zagrijača – t_g i hladnjaka – t_h) i radnog tijela (t i t_0) dovoljno male, ali ipak tolike da se obavlja potrebna izmjena topline (dakako vrlo sporo). Pri adijabatskoj ekspanziji (3 – 4), odnosno kompresiji (1 – 2), prekida se svako dovođenje, odnosno odvođenje topline, tj. tada je potrebno ostvariti potpunu izolaciju radnog tijela. Ako bi se, pod ovim uvjetima, dobiveni rad ponovo utrošio na obavljanje obratnog (lijevokretnog) Carnotovog ciklusa, između istih izvora topline, oba ciklusa (desnokretni i lijevokretni) u svim svojim dijelovima morali bi se podudarati, a radno tijelo i izvori topline, bez ikakvih trajnih promjena okoline, vratili bi se u prvobitno stanje. Međutim, pri tome se ne smije miješati pojam povrativog (reverzibilnog) s pojmom obrnutog (lijevokretnog) kružnog procesa. Zbog toga što je Carnotov proces pravi povrativi ciklus, rad koji se njegovim ostvarenjem za dane izvore topline dobiva je i maksimalno mogući rad toplinskih motora, kojem treba težiti, ali koji se u našim uvjetima u praksi nikada ne može ni dostignuti, a kamoli prijeći.

Kod ljevokretnog Carnotovog kružnog procesa rad se troši pri čemu se oduzima toplina rashladnom spremniku, a dovodi toplina ogrjevnom spremniku. Na taj način u neku ruku dižemo toplinu od niže temperature rashladnog spremnika na višu temperaturu ogrjevnog spremnika (dizalica topline). Da bi se to postiglo moraju se temperature lijevokretnog procesa odabrati tako da je $t > t_g$, a $t_0 < t_h$ jer samo u tom slučaju toplina će prelaziti u žaljenom smjeru. U principu je dovoljno da se ove razlike temperatura odaberu po volji malene, tako da uz određene toplinske spremnike mogu u graničnom slučaju temperature plina u desnom procesu i u lijevom procesu biti iste i jednake temperaturama dotičnih (zadanih) toplinskih spremnika. Iako bi pri tome prijelaz topline tekao beskonačno polagano ipak taj krajnji slučaj smatramo neobično važnim.

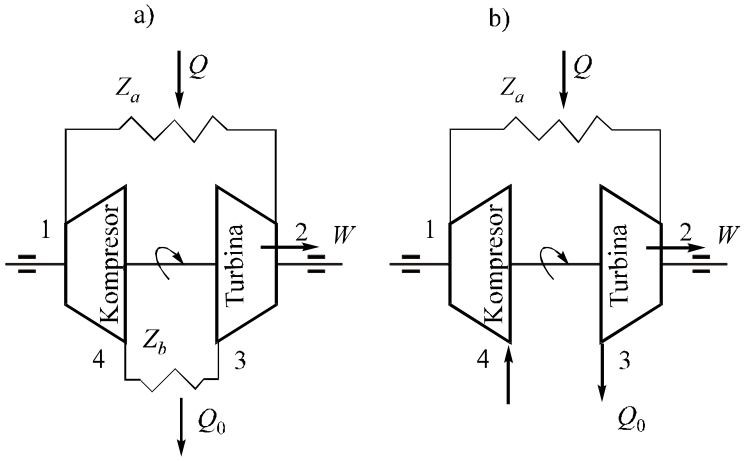
Kako vidimo toplinski spremnici sa svojim temperaturama stavljaju granice kružnom procesu te se i time očituje njihova presudna važnost za dobivanje rada. Pokušaji da se ostvari toplinski stroj prema Carnotovu kružnom procesu nisu uspjeli pa on danas ima teorijsko značenje i to za usporedbu s tehnički izvedivim procesima.

3.2. JOULEOV KRUŽNI PROCES

Za tehničku praksu bolje odgovara kružni proces koji se sastoji od dvije izobare i dvije adijabate. To je Jouleov kružni proces, slika 25., a može se ostvariti postrojenjem prikazanim na shemi a, slika 26. Plinu se u zagrijaču Z_a dovodi toplina Q pri konstantnom tlaku i uz povećanje volumena od V_1 do V_2. Pri tome se temperatura povećava od T_1 na T_2. Toplinu zagrijaču predaju, npr. plinovi izgaranja ili se ona odvodi, npr. iz nuklearnog reaktora. Tako zagrijani plin struji u ekspanzijski stroj, npr. turbinu i tu adijabatski ekspandira do tlaka $p_3 = p_0$ pa prilikom ekspanzije predaje mehaničku energiju (mehanički rad) rotoru turbine. Nakon ekspanzije u turbini, plin dolazi u izmjenjivač topline Z_b u kojem se hladi pri konstantnom tlaku pomoću vode ili zraka kojima predaje toplinu Q_0. Kada je postigao temperaturu T_4, plin se komprimira adijabatski u kompresijskom stroju, kompresoru, do tlaka $p_1 = p$. Temperatura T_2 je najviša, a T_4 najniža u procesu. Da bi se osigurao prijelaz topline između ogrjevnog spremnika i plina, odnosno između plina i rashladnog spremnika, mora temperatura T_g biti nešto veća od temperature T_2, odnosno T_h nešto manja od T_4. Dakle, toplina se odvodi i dovodi u Jouleovom procesu uz konstantni tlak.



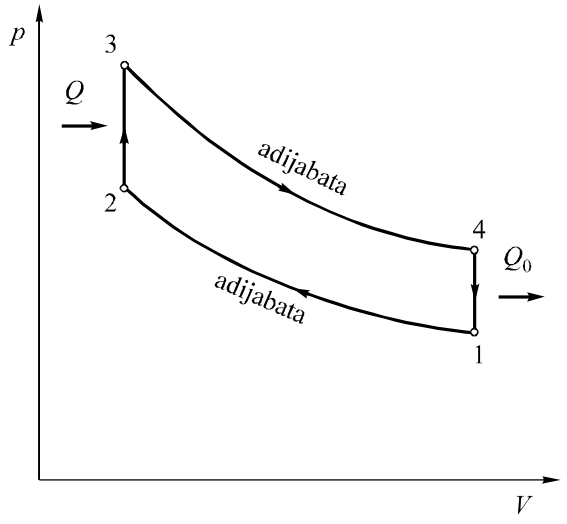
Slika 25. Jouleov kružni proces



Slika 26. Shema postrojenja za primjenu Jouleovog kružnog procesa

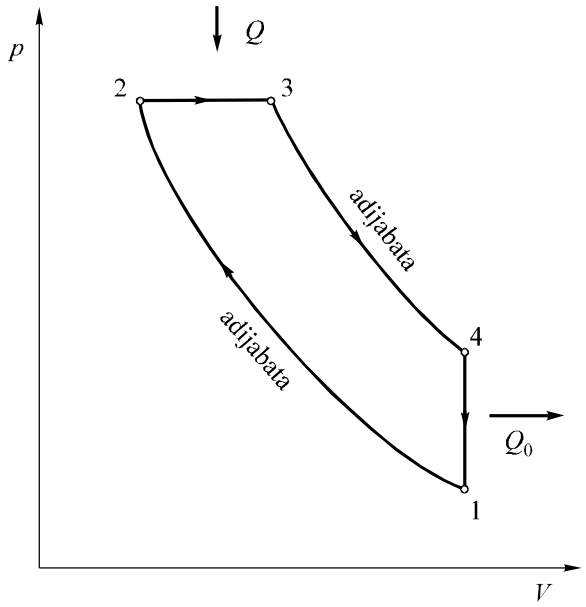
Postrojenje se može izvesti i bez izmjenjivača topline Z_b, shema b. To je onda otvoreni proces za razliku od zatvorenog s izmjenjivačem topline Z_b. U zatvorenom procesu tlak p_0 i radna tvar mogu se odabrati po volji (prema potrebi), a u otvorenom procesu radna tvar je zrak s tlakom p_0 koji odgovara tlaku okoline. U otvorenom procesu toplina Q_0 predaje se okolnom zraku, a zrak iz procesa se ohladi na temperaturu okoline. Kompresor zatim usisava zrak iz okoline. Na taj način je temperatura okoline uključena u proces.

Poznat je također i Ottov kružni proces, slika 27., koji je sastavljen od dvije izohore i dvije adijabate.



Slika 27. Ottov kružni proces

Sljedeća shema, slika 28., prikazuje dijagram idealiziranog Dieselovog procesa koji je sastavljen od izobare, izohore i dvije adijabate.



Slika 28. Dieselov kružni proces

Vidimo da su, naravno, kod svih procesa za dobivanje rada bila potrebna dva toplinska spremnika s različitim temperaturama.

4. DRUGI GLAVNI ZAKON TERMODINAMIKE

Za dobivanje mehaničkog rada potrebna su dva toplinska spremnika. Nasuprot tome mehanička energija se može, npr. trenjem, pretvoriti u toplinu i dovesti nekom toplinskom spremniku pa je tada dovoljan samo jedan toplinski spremnik. To je osnovna razlika između pretvorbe toplinske u mehaničku energiju i pretvorbe mehaničke u toplinsku energiju.

Kada bi bilo moguće toplinsku energiju pretvoriti u mehaničku samo pomoću jednog toplinskog spremnika, mogli bi, npr. brodovi svoju pokretnu snagu crpsti iz gotovo neizmjernog spremišta energije u morskoj vodi pa bi pogonsko gorivo bilo suvišno. To ne bi bilo u suprotnosti s prvim zakonom jer se energija crpi iz hlađenja morske vode. Takav stroj bio bi svojevrstan perpetuum mobile (perpetuum mobile druge vrste) jer je količina energije skupljena u morskoj vodi (u okolini) praktički neizmjerno velika i besplatna. Iskorištavanje energije koja se nalazi u okolini protivi se II. zakonu termodinamike koji se prema Clausiusu može oblikovati: “Toplina ne može ni neposredno ni posredno sama od sebe prijeći s hladnijeg na toplije tijelo.” Težište je na riječima “sama od sebe” što znači da taj prijelaz topline s hladnijeg na toplije tijelo nije moguć neovisno i izolirano tako da se ograniči samo na ta dva tijela. Takav je prijelaz topline moguć ako se dopusti promjena na ostalim tijelima okoline. To se npr. događa u rashladnim strojevima u kojima se mora uporabiti mehanička energija (iz nekog drugog procesa) da bi se toplina “dignula” na višu temperaturu.

Drugi glavni zakon može se oblikovati i prema Thomsonu: ”Nije moguće izgraditi periodički stroj koji bi proizvodio mehaničku energiju uz odgovarajuće ohlađivanje jednog toplinskog spremnika”. Ova formulacija pokazuje da je nemoguće ostvariti perpetuum mobile druge vrste.

Obje formulacije II. glavnog zakona imaju isto značenje i jedna iz druge slijedi. Nasuprot tome, I. i II. glavni zakon su međusobno neovisni i ne mogu se izvesti jedan iz drugoga. Oba zakona su strogi prirodni zakoni i oslanjaju se, kao svaki drugi prirodni zakon, na vrlo bogato životno i laboratorijsko iskustvo.

Prvi glavni zakon daje odnos između dovedene topline i dobivenog rada, međutim ništa ne govori o tome kakav treba biti izvor topline i njezin tok. Po njemu bi se mogao, bez vanjske pomoći, led uporabiti za grijanje vode pri čemu bi se od leda uzimala toplina na nižoj temperaturi i predavala vodi na višoj temperaturi. Iz iskustva znamo da to ne ide jer je spontani tok topline usmjeren od više na nižu temperaturu. Slična usmjerenost vlada kod elektriciteta, vode, difuzije, kemijskih procesa itd. Svi prirodni procesi spontano teku u smjeru uspostavljana ravnoteže.

Prvi zakon termodinamike ništa ne govori o lakoći i veličini pretvorbe jednog oblika energije u drugi. Naveli da se mehanička energija u toplinsku energiju pretvara lako i potpuno. Toplinska energija u mehaničku pretvara se pod strogo određenim uvjetima. Proces između dva toplinska spremnika različitih temperatura, pri čemu se sva toplina ne može pretvoriti u mehaničku energiju nego samo jedan dio, određen je temperaturama između kojih se proces vrši.

4.1. POVRATIVI I NEPOVRATIVI PROCESI

Po II. glavnom zakonu znanost o toplini se iz osnova razlikuje od ostalih grana fizike, budući da je on tamo nepoznat. Svi procesi koji se obrađuju u ostalim granama mogu se odvijati kako u jednom tako i u suprotnom smjeru ako nisu vezani uz toplinske pojave. Primjerice, u nekom proteklom mehaničkom procesu svim brzinama možemo dati protivan predznak pa će se proces odvijati u obratnom smjeru prolazeći unatrag sva stanja i to bez viška rada. Drugim riječima, svaki je mehanički proces povrativ, reverzibilan samo ako je protekao bez trenja. Pojavljuje li se u nekom mehaničkom procesu trenje, proizvodi se toplina pa proces, bar djelomično, spada u područje znanosti o toplini i više nije samo mehanički proces.

Takav protekli povrativi proces možemo, tako reći, opozvati i čitav sustav vratiti u početno stanje, a da nigdje neće ostati nikakav vidljiv trag o izvršenoj i opet opozvanoj promjeni stanja. Već smo u termodinamici upoznali takve povrative procese. Bili su to procesi koji su se odvijali uz trajno održavanje kako termičke tako i mehaničke ravnoteže.

Povrativa promjena stanja je, npr. adijabatska ekspanzija ili kompresija bez trenja. Izotermna ekspanzija plina zahtijeva da mu se dovodi toplina. Ona

može biti samo onda povrativa ako se temperatura plina razlikuje veoma malo, za dT, od temperature toplinskog spremnika koji mu daje potrebnu toplinu Q. Jedino u tom slučaju može toplina prelaziti bilo s toplinskog spremnika na plin (ekspanzija) bilo s plina na toplinski spremnik (kompresija), a da se temperature primjetno ne promijene. Kod konačnih temperaturnih razlika spremnika i plina, toplina može prelaziti samo u jednom smjeru.

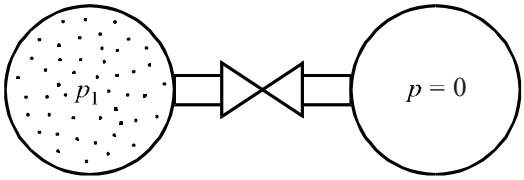
Postoji čitava skupina toplinskih procesa koji su nepovrativi (ireverzibilni), tj. takvi kod kojih ne možemo sve sudionike vratiti u prvobitno stanje ako ne izvršimo neke trajne promjene u okolini. Takav je, npr. svaki proces s pojavom trenja koje uvijek prati stvaranje topline. Zamislimo Carnotov proces, ali tako da se je dio proizvedenog rada trenjem pretvorio u toplinu. Ovu proizvedenu toplinu možemo, npr. dovesti ogrjevnom spremniku. Ako sada želimo izvesti suprotan, lijevi proces, raspoloživi rad je premalen jer je dio prije proizvedenog rada progutalo trenje. Raspoloživi rad, koji je zbog trenja manji, nije više dovoljan da se iz rashladnog spremnika odvede ona toplina koja mu je u prethodnom, desnom procesu bila dovedena pa ga tako ne možemo vratiti u prvobitno stanje. Zbog toga što se procesi u kojima se makar i djelomično pojavilo trenje ne mogu "povratiti", nazivamo trenje nepovrativim procesom.

Jedan drugi nepovrativi proces je izmjena topline između tijela s konačnom razlikom u temperaturama. Toplina prelazi u smjeru niže temperature, a prema II. glavnom zakonu tu toplinu bez nekih drugih trajnih promjena nije moguće vratiti natrag na višu temperaturu. Tako više nije moguće svuda uspostaviti opet ista stanja koja su vladala prije prijelaza topline. Potpuno povrativi procesi uopće ne postoje. Svuda i uvijek pojavljuje se makar i slabo trenje, a za svaku izmjenu topline potrebne su makar i neznatne razlike temperatura. Stoga, prirodni su samo nepovrativi procesi.

Povrative procese smatramo vrlo korisnim graničnim slučajevima kojima se možemo po volji približiti samo ako proces izvodimo dovoljno polagano i što bliže ravnotežama te sa što manje trenja. Dakle, kada se neki termodinamički sustav u kojem je izvršen neki proces vratio u početno stanje, a da nije ostala nikakva promjena u okolini, govorimo da je takav proces povrativ ili reverzibilan. Ako se početno stanje u sustavu ne može uspostaviti bez promjene u okolini, takav proces nazivamo nepovrativim ili ireverzibilnim. Povrativi proces mora, dakle, poništiti sve promjene koje je izazvao. Prikazat ćemo neke tipične nepovrative procese.

U početnom stanju u lijevoj posudi, slika 29., nalazi se plin pod tlakom p_1, a desna posuda je prazna ($p = 0$). Ako se otvori ventil koji ih spaja, strujat će plin iz lijeve u desnu posudu. Takav proces naziva se prestrujavanje. Nastaju vrtlozi te razlike tlaka, gustoće i temperature u plinu pa za vrijeme prestrujava-

nja nema vrijednosti p, V i T koje bi vrijedile za cijeli sustav. Tek kada je plin došao u stanje mirovanja i kada je postigao novo stanje ravnoteže (tlakom $p_2 < p_1$), moguće je primijeniti jednadžbu stanja da bi se odredila konačna temperatura stanja iz tlaka p_2 i specifičnog volumena. Takav proces je nepovrativ jer nitko nije dosad opazio da bi se plin bez djelovanja izvana vratio u lijevu posudu i tamo dostigao tlak p_1, dok bi tlak u desnoj posudi pao na $p = 0$. Taj proces moguće je vratiti u početno stanje djelovanjem izvana što bi izazvalo trajnu promjenu u okolini.



Slika 29. Zatvoreni sustav u početnom stanju prije prestrujavanja

Proces postizanja termičke ravnoteže također je nepovrativ proces. Ne može se postići početno stanje ($T_A \neq T_B$), a da ne ostanu promjene u okolini. Kada bi to bilo moguće, morale bi same od sebe nastati razlike temperatura u zatvorenom sustavu, što nikada dosad nije opaženo.

Proces prestrujavanja i postizanja termičke ravnoteže primjeri su procesa izjednačenja (izjednačenje tlakova i temperatura). U takvim procesima poremećena je ravnoteža početnog stanja pa sustav spontano teži novom stanju ravnoteže. Uzrok tim pojavama su različiti tlakovi i temperature koji se izjednačuju za vrijeme procesa. Drugi primjeri procesa izjednačenja su procesi miješanja plinova i tekućina. Nijedan proces izjednačenja nije povrativ.

Nasuprot tome, povrativi proces sastoji se od niza ravnotežnih stanja. Osim toga, da bi se postigao povrativ proces, kako znamo, ne smije se pojaviti trenje. Ako, naime, rad ekspanzije mora biti jednak radu kompresije, ne smije se zbog trenja gubiti energija. Također se isključuje pojava plastične deformacije pojedinih dijelova uređaja jer se rad utrošen za takvu deformaciju ne može dobiti natrag. Trenje, plastičnu deformaciju i slične pojave nazivamo efektima rasipanja (disipativni efekti).

Stoga održavanje ravnotežnog stanja u svim stadijima procesa i eliminiranje trenja s ostalim efektima rasipanja uvjeti su za ostvarivanje povrativog

procesa. Povrativi procesi su, kako znamo, samo granični slučajevi stvarnih procesa jer se stanje ravnoteže ne može strogo održavati, a proces bez trenja samo je idealizacija stvarnog stanja. Iskustvo da se svi prirodni procesi mogu odvijati sami od sebe samo u jednom smjeru dovodi do daljnje formulacije II. glavnog zakona: ”Svi su prirodni procesi nepovrativi”. Povrativi procesi samo su idealizirani granični slučajevi nepovrativih procesa.

Stoga, i kružni procesi bilo koje vrste, izvedeni bilo kakvim sredstvom, dobavljaju iste radove samo ako su potpuno povrativi i ako se izvode između istog ogrjevnog i istog rashladnog spremnika uz potrošak iste ogrjevne topline. Drugim riječima, kod zadanih toplinskih spremnika termički stupanj djelovanja

$$\eta = \frac{W}{Q}, \text{ odnosno } \eta = \frac{w}{q}$$

je kod svih povrativih kružnih procesa između ta dva spremnika jednak. U tom pogledu nema boljih i lošijih povrativih kružnih procesa; svi su jednako vrijedni. Svi pretvaraju u rad isti dio ogrjevne topline.

Svi su nepovrativi procesi lošiji od povrativih, tj. oni pretvaraju manji dio ogrjevne topline u mehanički rad. Svaka nepovrativost je prema tome povezana s nekim gubitkom rada.

4.2. TERMODINAMIČKA TEMPERATURA

Kako je prethodno prikazano, stupanj djelovanja stroja koji radi prema povrativom kružnom procesu ne ovisi o prirodi radnog tijela, već o temperaturnom intervalu u kojem se rad odvija. Prema tome možemo navesti sljedeće izraze

$$\frac{q}{q_0} = \varphi(T, T_0)$$

ili

$$\eta = \frac{w}{q} = \frac{q - q_0}{q} = \varphi(T, T_0).$$

Da se odredi funkcija $\varphi(T, T_0)$ i tako konstruira temperaturna skala, odabrat ćemo najjednostavniji oblik navedenog izraza pretpostavljajući da je omjer izmijenjenih toplina jednak temperaturnom omjeru, tj.

$$\frac{q}{q_0} = \frac{T}{T_0}$$

ili

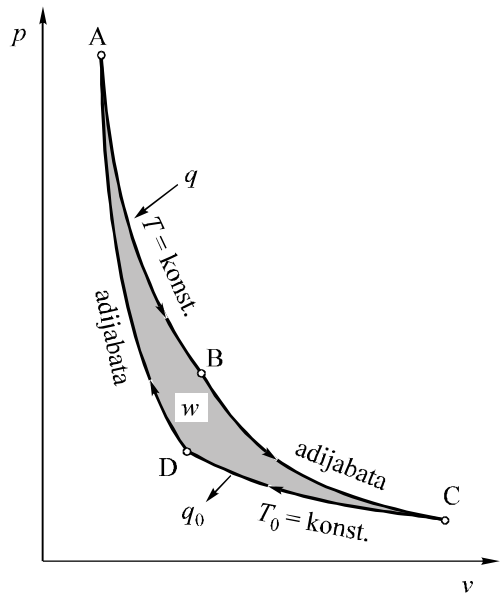
$$\eta = \frac{q - q_0}{q} = \frac{T - T_0}{T}.$$

Oblik prikazane funkcije može biti određen različitim načinima.

Razmotrit ćemo Carnotov proces i pretpostaviti da je radno tijelo idealni plin iz čega slijedi $p\,v = R\,T$, a prema tome, slika 30. za q i q_0 možemo navesti sljedeće izraze

$$q = \int_{v_A}^{v_B} p \cdot dv = \int_{v_A}^{v_B} R \cdot T \cdot \frac{dv}{v} = R \cdot T \cdot \ln \frac{v_B}{v_A}$$

$$q_0 = \int_{v_D}^{v_C} p \cdot dv = R \cdot T_0 \cdot \ln \frac{v_C}{v_D}.$$



Slika 30. Carnotov kružni proces

Budući da su B – C i D – A adijabatski procesi, u skladu s jednadžbom za adijabatu idealnog plina slijedi

$$T \cdot v_A^{\kappa-1} = T_0 \cdot v_D^{\kappa-1}$$

i

$$T \cdot v_B^{\kappa-1} = T_0 \cdot v_C^{\kappa-1}$$

i dalje

$$\frac{v_A}{v_D} = \frac{v_B}{v_C}$$

ili

$$\frac{v_C}{v_D} = \frac{v_B}{v_A}.$$

Uvrštavanjem prethodnog izraza u izraze za q i q_0, dobivamo

$$\frac{q}{q_0} = \frac{T}{T_0}$$

ili

$$\eta = \frac{q - q_0}{q} = \frac{T - T_0}{T},$$

čime potvrđujemo pretpostavljenu jednadžbu. Iz jednadžbe slijedi da je s većim temperaturnim razlikama potpunije iskorištenje topline iz toplinskog izvora. Razlog relativno malog stupnja iskorištenja parnih strojeva je u maloj temperaturnoj razlici vrenja i kondenzacije vode. Čak u parnim strojevima koji uporabljuju jako pregrijanu paru (t ≈ 550 °C) i specijalni kondenzator ($t_0 = 10\,°C$) stupanj iskorištenja prema prethodnoj jednadžbi jednak je 0.65, dok je u praksi znatno niži.

Termodinamička temperaturna skala

Činjenica da stupanj iskorištenja Carnotovog stroja ne ovisi o prirodi radnog tijela omogućava uvođenje univerzalne temperaturne skale neovisne o fizikalnim svojstvima termometrijske tvari i o arbitražnom načinu mjerenja

temperature. Ovu skalu je predložio 1852. W. Thomson (lord Kelvin) i naziva se apsolutna termodinamička skala i određena je jednadžbom

$$\frac{q}{q_0} = \frac{T}{T_0},$$

odnosno

$$\frac{Q}{Q_0} = \frac{T}{T_0}$$

prema kojoj je omjer između neke dvije temperature jednak omjeru između vrijednosti izmijenjenih toplina dovedenih i odvedenih kod toplinskog stroja koji radi povrativo između ovih temperatura.

Za jedinicu termodinamičke temperature uzeto je da je jednaka takvoj razlici između temperatura toplinskog izvora (ogrjevnog spremnika) i toplinskog odljeva (rashladnog spremnika) koja predstavlja jednu stotninu rada učinjenog od radnog tijela koje radi prema povrativom Carnotovom procesu između vrelišta vode i tališta leda. Preciznim mjerenjima nađeno je da je

$$\frac{Q_0}{Q_{100} - Q_0} = 2.7315,$$

tj. da je i

$$\frac{T_0}{T_{100} - T_0} = \frac{T_0}{100} = 2.7315,$$

odnosno $T_0 = 273.15$.

Drugi zakon termodinamike vodi nas k zaključku da postoji univerzalna temperatura i da postoji temperaturna skala čija nula je apsolutna nula temperature (apsolutna nula). Vrijednost $T_0 = 0$ odgovara maksimalnoj (teoretskoj) vrijednosti $\eta = 1$, za bilo koju tvar. Kao što se vidi, termodinamička temperatura ima puno dublji značaj od onoga koji proizlazi iz zakona idealnih plinova jer ona kao termodinamička temperatura ne ovisi ni o vrsti radnog tijela ni o instrumentu kojim se mjeri temperatura T.

Apsolutna nula temperature odnosi se na stanje bez toplinskog kretanja čestica, tj. na takvo stanje koje odgovara “apsolutnom mirovanju”, “apsolutnom redu”, “idealno krutom sustavu”, odnosno takvom sustavu od kojeg je odvedena sva unutarnja energija toplinskog kretanja.

4.3. NEMOGUĆNOST IZRADE STROJA PERPETUUM MOBILE DRUGE VRSTE

Ni kod najdjelotvornijeg stroja, dio topline ne može biti pretvoren u rad. Kako je već ranije navedeno, nemoguće je konstruirati stroj u kojem će radna tvar vršiti rad kao rezultat toplinske izmjene s jednim toplinskim spremnikom, npr. ohlađivanjem samo toplinskog spremnika nemoguće je konstruirati stroj perpetuum mobile druge vrste. Dakle, nemoguće je pretvoriti toplinu tijela u rad bez izvođenja neke druge promjene osim hlađenja ovoga tijela, dok je moguće konstruirati stroj koji će trošiti rad i zagrijavati toplinski spremnik. Ova različitost slijedi iz prirode topline, tj. kaotično toplinsko kretanje čestica puno je vjerojatnije nego njihovo usmjereno kretanje. Pojava topline uvijek je znak da se energija pretvorila u najmanje koristan oblik. Vrlo je mala vjerojatnost da kaotično kretanje dobije određenu orijentaciju (ovo rezultira pojavom usmjerene sile sposobne da vrši rad). To je razlog zašto je pretvorba topline u rad nemoguća bez ikakvih ograničenja dok se rad (mehanička energija) može potpuno pretvoriti u toplinu.

Prema tome, bez prisutnosti rashladnog spremnika (odvodnog spremnika), zalihe energije toplinskog spremnika ne mogu se koristiti. Nemoguće je, npr. uporabiti bezgranične zalihe energije zraka, oceana, zemljine kore itd. (Ovo ne treba miješati sa strojem koji koristi razliku temperatura na površini i na dnu oceana.)

4.4. ENTROPIJA

Prvi zakon termodinamike definiran je konstantnošću funkcije U u izoliranom sustavu. Treba naći i funkciju koja izražava temelj II. zakona termodinamike, odnosno koja ukazuje na jedan smjer procesa u izoliranom sustavu. Vidljivo je da promjena te funkcije treba imati isti predznak za sve realne, tj. ireverzibilne (nepovrative) procese u izoliranim sustavima. Tako, za razliku od I. zakona, II. zakon, kada se primjeni na necikličke ireverzibilne procese, treba biti izražen nejednakošću.

4.4.1. Promjena entropije povrativih procesa

Prema konvenciji da je toplina dobivena od toplinskog izvora pozitivna, a predana energija rashladnom rezervoaru negativna, jednadžbu

$$\frac{Q}{Q_0} = \frac{T}{T_0}$$

možemo napisati u sljedećem obliku

$$\frac{Q}{T} + \frac{Q_0}{T_0} = 0$$

ili

$$\sum \frac{Q}{T} = 0 .$$

Ako Q i Q_0 nadomjestimo beskonačnim brojem beskonačno malih veličina tada prethodna jednadžba postaje

$$\int \frac{\delta Q}{T} + \int \frac{\delta Q_0}{T_0} = 0 .$$

Budući da se svaki kružni proces može nadomjestiti s beskonačno velikim brojem beskonačno malih Carnotovih kružnih procesa, prethodna jednadžba vrijedi za svaki reverzibilni ciklus. Kod neizotermnih procesa izmjene topline, vođenje reverzibilnog ciklusa zahtijeva beskonačno veliki broj toplinskih izvora i rashladnih spremnika određenih temperatura.

Uzevši da je T = konst. za svaki elementarni dio toplinske izmjene slijedi

$$\frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q_0}{T_0} = 0$$

i za cijeli ciklus

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 .$$

Prema tome, algebarski zbroj $\frac{\delta Q}{T}$ (reduciranih toplina) za neki reverzibilni kružni proces jednaka je nuli.

Uočljivo je da izraz $\frac{\delta Q}{T}$ ima osobinu veličine stanja jer mu je integral po zatvorenoj krivulji ciklusa jednak nuli. To znači da izraz $\frac{\delta Q}{T}$ ima potpun diferencijal iako δQ nije potpun diferencijal. Apsolutna temperatura u ovom slučaju ima ulogu "integralnog množitelja" pomoću kojeg se može diferencijal neke funkcije i kada nije potpun pretvoriti u potpun diferencijal.

Rudolf Clausius je izraz $\frac{\delta Q}{T}$ označio s dS pri čemu je S nazvao **entropija** (od grčkog *entrépō* – pretvaranje, preobražaj).

Entropija je tako izražena sljedećom jednadžbom (za povrative procese)

$$dS = \frac{\delta Q}{T},$$

odnosno

$$\delta Q = T \cdot dS,$$

a to je matematički izraz II. zakona termodinamike. Entropija je, dakle, funkcija stanja sustava koja je određena time što je njen diferencijal u jednom elementarnom kružnom procesu jednak omjeru između beskonačno male količine izmijenjene topline i termodinamičke temperature sustava.

Za konačnu promjenu u sustavu slijedi

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

i

$$Q_{1,2} = \int_1^2 T \cdot dS.$$

Za izotermni proces prethodna jednadžba postaje

$$\Delta S = \frac{Q_{1,2}}{T},$$

a za adijabatski

$$\Delta S = 0,$$

$$dS = 0.$$

4.4.2. Promjena entropije nepovrativih procesa

Razmotrit ćemo jednadžbu za I. glavni zakon ($Q = \Delta U + W$) za reverzibilne i ireverzibilne procese s jednakim početnim i konačnim stanjima. Budući da su promjene unutarnje energije u oba slučaja iste, dok je rad kod ireverzbilnog procesa manji nego kod reverzibilnog, to i apsorbirana (pretvorena u rad) toplina od sustava u ireverzibilnom procesu bit će manja nego u reverzibilnom. Budući da je promjena entropije sustava u oba procesa ista, jer je entropija veličina stanja, to slijedi

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

$$dS > \frac{\delta Q}{T}$$

$$\Delta S > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

$$\Delta S > \frac{Q}{T}$$

$$\Delta S > 0$$

$$dS > 0\,.$$

Tako, jednadžbe koje su analitički izrazi za II. zakon za reverzibilne procese prelaze u nejednakosti za ireverzibilne (nepovrative) procese.

Isto tako za ireverzibilne cikličke procese $\left(W_{\text{irev.}} < W_{\text{rev.}}\right)$ slijedi

$$\frac{Q - Q_0}{Q} < \frac{T - T_0}{T}\,.$$

4.4.3. Promjena entropije kao kriterij za ravnotežu i spontanost procesa

Jednadžba za promjenu entropije, $ds = 0$ i $ds > 0$ vrijede za svaki proces, ali pri tome sustav mora biti izoliran, tj. toplinski spremnici trebaju biti uključeni u sustav. U ovom slučaju promjena entropije sustava sastoji se od promjene

entropije radnog tijela i promjene entropije toplinskih spremnika. Tako dobivamo sljedeći izraz

$$\Delta S = \left(\Delta S_{\text{rad.tijela}} + \Delta S_{\text{topl.sprem.}} + \Delta S_{\text{hlad.sprem.}}\right) \geq 0\,,$$

tj. ako je sustav izoliran, njegova entropija se neće mijenjati kada se odvija reverzibilan proces dok će rasti ako se odvija ireverzibilan proces. Kada jedan ireverzibilan proces dovodi izolirani sustav u stanje ravnoteže, entropija tog sustava postiže maksimum. Prema tome, entropija je kriterij smjera procesa

$$\Delta S > 0$$

i stoga kriterij ravnoteže

$$\Delta S = 0\,.$$

Podjela svih procesa na spontane i nespontane kod određenih uvjeta nalazi svoj kvantitativni izraz. Tako je neravnoteža

$$\Delta S < 0$$

kriterij koji kazuje da je proces nemoguć, tj. proces se ne može odvijati u izoliranom sustavu ako je vezan sa smanjenjem entropije.

Treba ponovo naglasiti da se uvjet

$$\Delta S \geq 0$$

odnosi na sve moguće slučajeve u izoliranom sustavu kao cjelini dok se procesi mogu odvijati u pojedinim dijelovima sustava za koje je

$$\Delta S < 0\,.$$

Drugim riječima, u neizoliranom sustavu i ireverzibilni i reverzibilni procesi mogu se također odvijati sa smanjenjem entropije. U vezi s tim potrebno je razlikovati računanja pri određivanju vrijednosti ΔS u procesu i računanja pri određivanju mogućnosti (izvedivosti) procesa. U prvom slučaju moramo odrediti ΔS za svaki dio sustava dok u drugom slučaju uvijek određujemo ΔS za izolirani sustav. Tako je nađena funkcija koja izražava prirodu procesa, tj. ireverzibilnost procesa se mjeri entropijom.

Iskorištavanje entropije u rješavanju praktičkih, tj. ireverzibilnih procesa nije moguća jer se znakovi nejednakosti nalaze u svim izrazima koji se odnose na ireverzibilne procese, npr. u izrazu

$$\Delta S > \frac{Q}{T}\,,$$

i stoga je nemoguće izračunati ΔS čak ako znamo karakteristike ireverzibilnog procesa. Međutim, sasvim je lako zaobići ovu teškoću. Da se izračuna ΔS

dovoljno je pretpostaviti da je promatrani proces reverzibilan, drugim riječima, on može biti u mislima zamijenjen takvom kombinacijom reverzibilnih procesa da sustav postigne isto konačno stanje koje on zaista i postiže. Takav postupak omogućava računanje ΔS, budući da su jednadžbe izrazi koji se uporabljuju pri računanju reverzibilnih procesa. Vrijednost ΔS dobivena na ovakav pretpostavljeni način je ujedno promjena entropije u stvarnom (ireverzibilnom) procesu budući da promjena entropije ne ovisi o prirodi procesa. To je razlog što nemogućnost vođenja reverzibilnog procesa ne može spriječiti primjenu navedenog postupka. Zbog postupka računanja entropije uvedena je funkcija S za reverzibilne procese i samo proširena na ireverzibilne.

4.4.4. Entropija i nepovrativost

Kako je prethodno prikazano, porast entropije je karakteristika (mjera) nepovrativosti neke promjene stanja. Ako je porast entropije veći, znači da je nepovrativost promjene stanja radnog tijela (sustava) izražena u većem stupnju. Ovaj zaključak može se još jasnije potvrditi na primjeru izoliranog sustava, tj. više tijela uzajamno povezanih u procesu i pri tome, u pogledu izmjene topline, izoliranih od okoline. Neka npr. takav izolirani sustav sačinjavaju dva tijela (tijelo 1 i tijelo 2). Između njih se, jer su izolirani od okoline, odvija isključivo proces izmjene topline. Prema II. zakonu termodinamike, toplina može prelaziti samo s toplijeg na hladnije tijelo, tj. s tijela 1 na tijelo 2. Odmah se vidi da je ovaj proces (izmjena topline između dva tijela pri konačnoj razlici temperatura) pravi nepovrativi proces. Ukupna promjena entropije promatranoga izoliranoga sustava jednaka je zbroju promjena entropije pojedinih tijela toga sustava, tj.

$$dS = dS_1 + dS_2$$

gdje je

$$dS_1 = -\frac{\delta Q}{T_1},$$

a

$$dS_2 = \frac{\delta Q}{T_2}.$$

Ista količina topline koja se odvodi (–Q) od tijela 1 dovodi se (+Q) tijelu 2. Stoga

$$dS = -\frac{\delta Q}{T_1} + \frac{\delta Q}{T_2} = \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \cdot \delta Q .$$

Budući da je

$$T_1 > T_2$$

to je i

$$dS > 0 ,$$

a to znači da entropija sustava izoliranih tijela mora porasti, ako postoji izmjena topline između njih pri konačnim razlikama temperatura. Taj će porast entropije biti toliko veći koliko je nepovrativost procesa izraženija. Ako bi razlika temperatura težila nuli, tj.

$$T_2 \to T_1 ,$$

tada bi izmjena topline između tijela 1 i 2 težila povrativu procesu pa bi i

$$dS \to 0 .$$

Potpuno povrativu izmjenu topline imali bismo samo u graničnom slučaju kada bi bilo

$$T_1 = T_2 ,$$

tj. kada bi oba tijela došla u međusobnu toplinsku ravnotežu. U tom slučaju bilo bi i

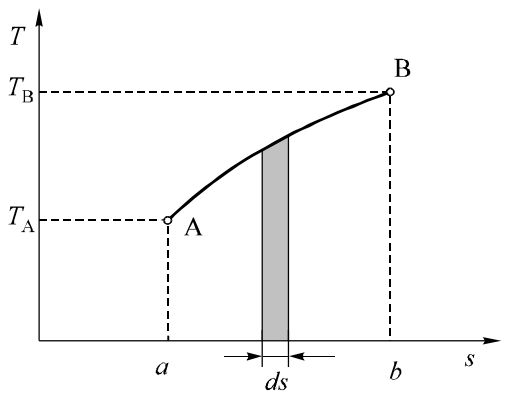
$$dS = 0 .$$

Ovo je, kako se vidi, granični slučaj pri kojem praktično i svaka izmjena topline prestaje. Kako je u našim uvjetima svojstvena nepovrativost procesa (trenje, izmjena topline pri konačnim razlikama temperatura, prigušivanje itd.) to je za naše uvjete karakterističan stalan porast entropije, a prema tome i “degradacija” energije.

Kako u svemirskim tako i u mikroskopskim uvjetima mogu postojati procesi koji su sasvim suprotni procesima u našim uvjetima. Zbog toga se nameće pretpostavka da se u takvim uvjetima može očekivati i opadanje entropije. Prema tome, može se u općem slučaju reći da promjena entropije može biti jednaka nuli, manja od nule ili veća od nule. Time što je u našim uvjetima porast entropije najvjerojatniji, stalnost entropije je vrlo malo vjerojatna, a opadanje entropije nevjerojatno.

4.4.5. Temperatura – entropija (*T*, *s*) dijagram

Ako entropiju i temperaturu uvrstimo kao koordinate u pravokutnom koordinativnom sustavu, svakom paru vrijednosti *s* i *T* odgovaraju sasvim određena stanja radnog tijela. Osim toga, vidimo da se svaki proces u *T*, *s* – dijagramu, slika 31. može prikazati nekom linijom (krivuljom). Kod ucrtavanja bilo kojeg procesa u koordinativnu ravninu *T*, *s* potrebno je znati apsolutnu vrijednost entropije. Ta vrijednost se može izračunati. Međutim, za računanje termodinamičkih zadataka, u najvećem broju slučaja, treba odrediti samo promjenu entropije u procesu. Zato se umjesto izračunavanja apsolutnih vrijednosti entropije pristupa izračunavanju entropije od nekog određenog stanja. Za idealni plin entropija se izračunava obzirom na normalne fizikalne uvjete (0 °C i 1.013 bar) pri kojima se uzima da je entropija jednaka nuli. Kod takvog računanja promjena entropije ostaje ista kao i razlika apsolutnih vrijednosti.



Slika 31. Prikaz promjene stanja u *T*, *s* – dijagramu

Promjena entropije povrativih procesa može se izračunati prema izrazu

$$\Delta s = s_B - s_A = \int_A^B \frac{\delta q}{T}.$$

Ako se na krivulji *AB* odabere elementarni odsječak u kojem će promjena temperature biti beskonačno mala (dT), to će površina ispod tog elementarnog

odsječka biti jednaka produktu vrijednosti T i beskonačno male promjene entropije ds. Taj produkt jednak je izmijenjenoj toplini u povrativom procesu

$$\delta q = T \cdot ds \, .$$

Ukupna toplina izmijenjena tijekom čitave promjene od A do B jednaka je zbroju tih malih površina, a analitički je jednaka

$$q_{\mathrm{A,B}} = \int_A^B T \cdot ds$$

ili

$$q_{A,B} = T(s_B - s_A).$$

Toplina je, dakle, u T, s – dijagramu predstavljena površinom ispod linije (krivulje) promjene stanja. Zato se često T, s – dijagram naziva i toplinskim dijagramom.

Iz jednadžbe za δq slijedi da predznak za δq određuje predznak za ds. Ako entropija pri promjeni raste, toplina je pozitivna, tj. odvodi se i obratno. Analitički to možemo prikazati

$$ds > 0 \;\rightarrow\; \delta q > 0$$
$$ds < 0 \;\rightarrow\; \delta q < 0.$$

Treba istaći da se u T, s – dijagramu prikazuju promjene stanja radnog tijela pa se i promjena entropije odnosi na radno tijelo.

4.4.5.1. *Promjene stanja idealnog plina prikazane u T, s – dijagramu*

a) V = konst. (izohorni proces)

Izohorni proces, slika 32. možemo prikazati kako slijedi

$$\delta q = du + \delta w$$

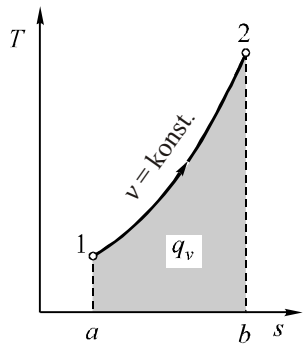
$$\delta w = p \cdot dv$$

$$v = \text{konst.} \;\rightarrow\; dv = 0 \;\rightarrow\; \delta w = 0 \;\rightarrow\; \delta q = du \, ,$$

zatim

$$\delta q = c_v \cdot dT$$

$$\delta q = T \cdot ds = du + p \cdot dv \, .$$



Slika 32. Izohora u *T*, *s* – dijagramu

Slijedi

$$ds = \frac{c_v \cdot dT}{T},$$

odnosno u granicama od 1 do 2

$$\Delta s_v = s_2 - s_1 = \int_1^2 c_v \frac{dT}{T}.$$

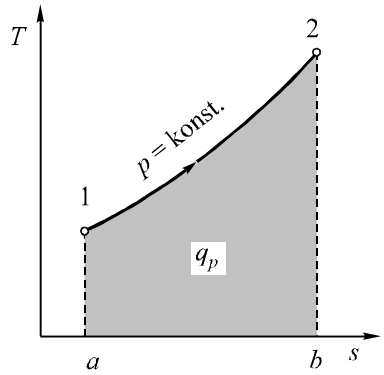
Ako je $c_v = \text{konst.}$ slijedi

$$\Delta s_v = c_v \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Izohora u *T*, *s* – dijagramu je predstavljena logaritamskom krivuljom. Površina ispod krivulje promjene stanja a, 1, 2, b jednaka je izmijenjenoj toplini u procesu, q_v. q_v je ujedno jednaka promjeni unutarnje energije, tj.

$$q_v = \Delta u = c_v \cdot (T_2 - T_1).$$

b) $p = \text{konst.}$ (izobarni proces)



Slika 33. Izobara u *T*, *s* – dijagramu

Za izobarni proces, slika 33. vrijedi

$$\delta q_p = c_p \cdot dT$$

odnosno

$$ds = \frac{c_p \cdot dT}{T}.$$

Za konačnu promjenu od 1 do 2 slijedi

$$\Delta s_p = s_2 - s_1 = \int_1^2 c_p \frac{dT}{T}.$$

Ako je $c_p = \text{konst.}$

$$\Delta s_p = c_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Izobarni proces je u *T*, *s* – dijagramu predočen također logaritamskom krivuljom, ali kako je

$$c_p > c_v$$

to je krivulja položenija od linije za v = konst. Površina ispod krivulje promjene stanja a – 1 – 2 – b odgovara toplini izmijenjenoj u procesu

$$q_p = c_p \cdot (T_2 - T_1),$$

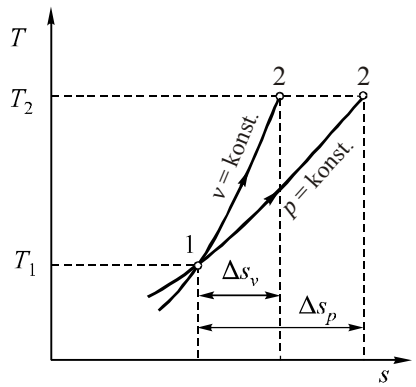
a ona je jednaka promjeni entalpije radnog tijela.

Kako je navedeno, izohora je strmija od izobare. To možemo objasniti usporedbom danih izraza, tj.

za izobaru $$\Delta s_p = c_p \ln \frac{T_2}{T_1},$$

za izohoru $$\Delta s_v = c_v \ln \frac{T_2}{T_1},$$

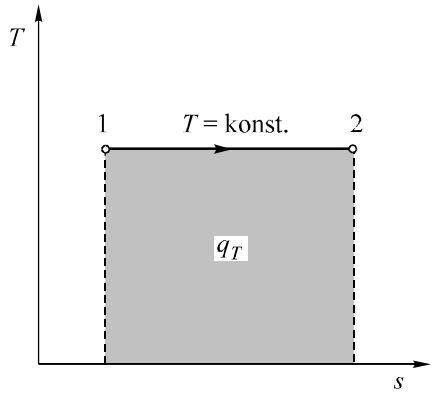
a što je uočljivo i iz dijagrama, slika 34.



Slika 34. Usporedba izohornog i izobarnog procesa u T, s – dijagramu

c) T = konst. (izotermni proces)

U T, s – dijagramu ova promjena je predočena vodoravnim pravcem, paralelnim s osi apscisa, slika 35.



Slika 35. Izoterma u *T*, *s* – dijagramu

Izotermni proces možemo prikazati kako slijedi

$$\delta q = du + p \cdot dv$$

$$T_1 = T_2 \;\rightarrow\; u_1 = u_2 \;\rightarrow\; du = 0$$

$$\delta q = p \cdot dv\,,$$

a promjena entropije

$$ds = \frac{p \cdot dv}{T}\,.$$

Iz jednadžbe stanja

$$p \cdot v = R \cdot T \;\rightarrow\; \frac{p}{T} = \frac{R}{v}\,.$$

Ako taj izraz uvrstimo u prethodnu jednadžbu, slijedi

$$ds = R\frac{dv}{v}\,,$$

a za promjenu od 1 do 2

$$\Delta s_T = s_2 - s_1 = R\int_1^2 \frac{dv}{v}$$

$$\Delta s_T = R \cdot \ln \frac{v_2}{v_1} .$$

Za T = konst. je

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{p_1}{p_2}$$

te slijedi

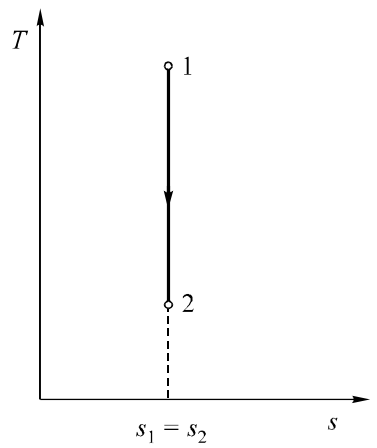
$$\Delta s_T = R \cdot \ln \frac{p_1}{p_2} .$$

d) $Q = 0$ (adijabatski proces)

Za adijabatu vrijedi $\delta q = 0$. Promjena entropije je

$$ds = \frac{\delta q}{T}$$

iz čega slijedi $ds = 0$, tj. s je konstantno, kako je prikazano na dijagramu, slika 36. Zato se adijabata naziva i izentropa.



Slika 36. Adijabata u T, s – dijagramu

e) Politropski proces

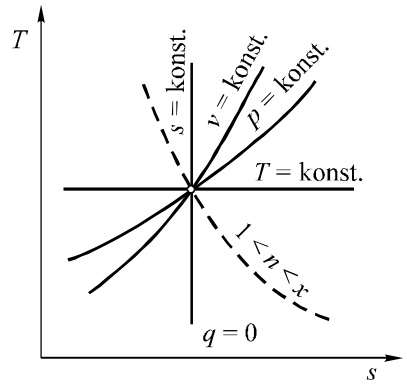
$$\delta q = c_n \cdot dT$$

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{\delta q}{T} = \int_1^2 \frac{c_n \cdot dT}{T}$$

$$s_2 - s_1 = c_n \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta s_{\text{politr.}} = s_2 - s_1 = c_v \cdot \frac{n - \kappa}{n - 1} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Prikaz promjena stanja u T, s – dijagramu prikazan je na slici 37.



Slika 37. Prikaz tijeka promjena u T, s – dijagramu

4.4.5.2. *Promjena entropije idealnog plina pri konstantnom toplinskom kapacitetu*

Promjenu entropije u nekom procesu moguće je izraziti pomoću dva parametra stanja.

a) Uzmimo da su poznati T i v na početku i na kraju procesa.

$$s = f(T, v)$$

Iz I. zakona termodinamike slijedi

$$\delta q = c_v \cdot dT + p \cdot dv$$

ili

$$\frac{\delta q}{T} = c_v \cdot \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} \cdot dv = ds \, .$$

Za $\frac{p}{T}$ slijedi iz jednadžbe stanja

$$\frac{p}{T} = \frac{R}{v}$$

i ako to uvrstimo u prethodnu jednadžbu, dobivamo

$$ds = c_v \cdot \frac{dT}{T} + R \cdot \frac{dv}{v} \, .$$

Integracijom od početnog do konačnog stanja slijedi

$$\Delta s = s_2 - s_1 = c_v \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + R \cdot \ln \frac{v_2}{v_1}$$

b) U drugom slučaju neka su poznati p i v na početku i na kraju procesa, tj.

$$s = f\,(p, v).$$

Diferenciranjem jednadžbe stanja slijedi

$$p \cdot dv + v \cdot dp = R \cdot dT \, ,$$

dijeljenjem s $p\,v$ slijedi

$$\frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} = \frac{R \cdot dT}{p \cdot v} \, .$$

Kako je

$$\frac{p \cdot v}{R} = T \, ,$$

dobivamo

$$\frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} = \frac{dT}{T} \, .$$

Ako ovaj izraz za $\frac{dT}{T}$ uvrstimo u sljedeću jednadžbu

$$ds = c_v \cdot \frac{dT}{T} + R \cdot \frac{dv}{v}$$

dobivamo

$$ds = c_v \cdot \left(\frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} \right) + R \cdot \frac{dv}{v}$$

$$ds = \left(c_v + R \right) \cdot \frac{dv}{v} + c_v \cdot \frac{dp}{p}.$$

Kako je

$$c_v + R = c_p$$

slijedi

$$ds = c_p \cdot \frac{dv}{v} + c_v \cdot \frac{dp}{p}.$$

Ako se izvrši integracija od početnog do konačnog stanja slijedi

$$\Delta s = s_2 - s_1 = c_p \cdot \ln \frac{v_2}{v_1} + c_v \cdot \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

c) U trećem slučaju neka su poznati temperatura i tlak u početnom i konačnom stanju, tj.

$$s = f(p, T).$$

Iz jednadžbe

$$\frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} = \frac{dT}{T}$$

slijedi

$$\frac{dv}{v} = \frac{dT}{T} - \frac{dp}{p}.$$

Ako ovaj izraz za $\frac{dv}{v}$ uvrstimo u sljedeću jednadžbu

$$ds = c_v \cdot \frac{dT}{T} + R \cdot \frac{dv}{v},$$

dobivamo

$$ds = c_v \cdot \frac{dT}{T} + R \cdot \left(\frac{dT}{T} - \frac{dp}{p} \right)$$

$$ds = \left(c_v + R \right) \cdot \frac{dT}{T} - R \cdot \frac{dp}{p}$$

$$ds = c_p \cdot \frac{dT}{T} - R \cdot \frac{dp}{p}.$$

Integracijom od početnog do konačnog stanja slijedi

$$\Delta s_{1,2} = s_2 - s_1 = c_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} - R \cdot \ln \frac{p_2}{p_1}$$

4.5. MAKSIMALAN RAD (RADNA SPOSOBNOST) SUSTAVA

Već smo razmotrili da se maksimalan rad može dobiti samo tada kada se proces u svim svojim dijelovima odvija potpuno povrativo kao što je to Carnot-ov kružni proces. Međutim, pojam kružnog procesa vezan je isključivo za radno tijelo koje je u procesu samo posrednik, tj. radno tijelo je u biti samo vršitelj rada. Stvarni davatelj rada je zagrijač (topliji spremnik) od kojeg radno tijelo dobiva toplinu dok bez hladnjaka (hladnijeg spremnika) radno tijelo ne bi bilo uopće u stanju izvršiti kružni proces. Znači da su za dobivanje rada značajniji toplinski spremnici nego li radno tijelo. Stoga se ne može dobiti jasan uvid u neki proces ako se u razmatranje ne uključe svi sudionici procesa, tj. radno tijelo i toplinski spremnici. Cijeli ovaj sustav, u ovom razmatranom slučaju, neka ne obavlja kružni, već neki otvoreni proces.

Toplinski spremnici ne obavljaju kružni proces, već njihova promjena protječe od nekog početnog do nekog konačnog stanja. Davatelj rada (topliji spremnik) može biti neki proces, npr. mehanički, kemijski (npr. sagorijevanje goriva) ili pak nuklearni. Hladniji spremnik je, u pravilu, okolina (atmosferski

zrak, voda). Temperature niže od temperature okoline nije moguće postići bez prethodnog utroška energije. Kako je okolina toplinski spremnik ogromnog kapaciteta, dozvoljeno je pretpostaviti da se tlak (p_0) i temperatura T_0 okoline praktički ne mijenjaju pri raznim mehaničkim, kemijskim i drugim tehničkim procesima.

Zadatak se pojednostavnjuje pa moramo imati samo još jedan toplinski spremnik da bismo dobili rad koji se po temperaturi ili tlaku ili inače razlikuje od okoline. Kao drugi toplinski spremnik, koji je potreban za dobivanje rada, moći ćemo uvijek uzeti okolinu. Iz ta dva toplinska spremnika možemo rad dobivati tako dugo dok između njih postoji neravnoteža. Budući da je stanje okoline neovisno o tijeku pojedinih tehničkih procesa, rad će se moći vršiti tako dugo dok se tlak i temperatura odabranog spremnika ne izjednače s tlakom i temperaturom okoline. Samo se pod tim uvjetom može iskoristiti čitava radna sposobnost davatelja rada, tj. dobiti najveći rad. Prošireni sustav (davatelj rada i okolina) možemo smatrati zatvorenim, izoliranim sustavom kojemu izvana niti dovodimo niti odvodimo energiju bilo kojeg oblika. Stoga je $Q = 0$.

Ako s U' i U'' označimo sveukupnu unutarnju energiju proširenog sustava na početku i na kraju provedene promjene stanja, prema I. glavnom zakonu slijedi

$$U'' - U' + W = Q = 0$$

$$W = U' - U''$$

Unutarnja energija sveukupnog sustava na početku i na kraju procesa sastoji se od unutarnje energije okoline i unutarnje energije davatelja rada, tj.

$$U' = U_1 + U_{01}$$

$$U'' = U_2 + U_{02}\,.$$

Prema tome je

$$W = U' - U'' = U_1 - U_2 + U_{01} - U_{02}\,.$$

Pri promjeni stanja povećat će se volumen davatelja rada od V_1 na V_2. Pri tome se okolni zrak, uz stalan atmosferski tlak p_0, mora potisnuti za volumen $(V_2 - V_1)$, a za to je potreban rad

$$W_0 = p_0 \cdot (V_2 - V_1)$$

koji se kao rad potiskivanja okoline uzima od davatelja rada i predaje okolini te se tako povećava njena unutarnja energija U_0. Okolini se od davatelja rada dovodi i neka toplina Q_0, npr. toplina trenja. Ako postavimo bilancu energije samo za okolinu, bez davatelja rada, po I. glavnom zakonu slijedi

$$Q_0 + W_0 = U_{02} - U_{01}.$$

Pri tome je

$$Q_0 = T_0 \cdot \Delta S_0,$$

a

$$\Delta S_0 = S_{02} - S_{01}$$

prirast entropije.

Iz prethodnih jednadžbi slijedi

$$U_{01} - U_{02} = -T_0 \cdot \Delta S_0 - p_0 \cdot (V_2 - V_1)$$

Promjena sveukupne entropije proširenog sustava, davatelj rada i okolina, je

$$\Delta S_0 + S_2 - S_1 \geq 0.$$

S_1 i S_2 odnose se na davatelja rada. Uvrštavanjem izraza za

$$U_{01} - U_{02}$$

i izraza

$$\Delta S_0 + S_2 - S_1 = 0$$

u jednadžbu

$$W = U_1 - U_2 + U_{01} - U_{02}$$

slijedi

$$W \leq U_1 - U_2 - T_0 \cdot (S_1 - S_2) + p_0 (V_1 - V_2) = W_{\max}.$$

Indeks 0 odnosi se na okolinu, indeks 1 na početno stanje, a 2 na konačno stanje davatelja rada.

Da bi se dobio maksimalan rad, svejedno je kojim putem (načinom) davatelj rada mijenja stanja od 1 do 2, ali uz uvjet da se promjena vrši povrativo. Nikakvim načinom ne može se dobiti veći rad od rada koji je dan jednadžbom. Stvarni rad će uvijek biti manji od maksimalnog. Kod potpunog iskorištenja

radne sposobnosti davatelja rada njegovo stanje, dakle, treba izjednačiti (uravnotežiti) sa stanjem okoline tako da postane

$$p_2 = p_0$$

i

$$T_2 = T_0 .$$

Slijedi da je maksimalni mogući rad nekog davatelja rada pri zadanom stanju okoline ovisan samo o početnom stanju davatelja rada time i o fizikalno-kemijskim svojstvima davatelja rada, npr. toplinskom kapacitetu i sl. Slijedi da za dobivanje maksimalnog rada mora davatelj rada povrativim načinom prijeći u stanje koje je u ravnoteži s okolinom. Prikazana jednadžba za maksimalan rad predstavlja izraz u najopćenitijem obliku. To znači da ovaj izraz vrijedi za sve povrative procese, bez obzira na vrstu radnog tijela. Za stvarne, tj. nepovrative procese rad je uvijek manji od maksimalnog.

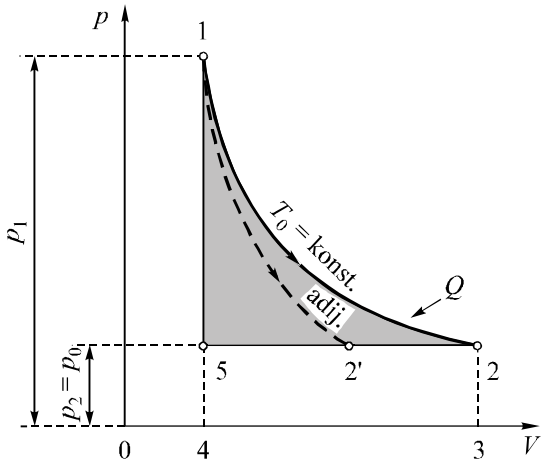
4.5.1. Maksimalan rad nekih tipičnih povrativih procesa

Pretpostavimo da je davatelj rada idealan plin, odnosno neki stvarni plin (zrak, vrući produkti sagorijevanja itd.), koji je po svojim svojstvima vrlo blizak idealnom plinu pa se na njega mogu primijeniti zakoni idealnog plina i izrazi koje smo za povrative promjene stanja idealnih plinova dobili na temelju I. i II. zakona termodinamike. Razmotrit ćemo nekoliko primjera.

4.5.1.1. *Maksimalan rad zraka stlačenog u rezervoaru*

Razmotrit ćemo koliki maksimalni rad može izvršiti zrak, stlačen u nekom rezervoaru volumena V_1, a pod tlakom p_1 (viši tlak od atmosferskog), ako mu je temperatura jednaka temperaturi okolnog zraka, $(T_1 = T_0)$. Zadatak, kako se vidi, sastoji se u tome da se pomoću nekog uređaja (ili ako bi dno rezervoara bilo pokretno) omogući širenje stlačenog zraka pri $T_1 = T_0 =$ konst. do tlaka okoline p_0 (v. dijagram). Ovakav proces je tipičan povrativ proces jer se odigrava pri razlici temperatura stlačenog zraka (davatelja rada) i okoline jednakoj nuli $(T_1 = T_0)$ pa će i rad koji se tim procesom ostvari biti maksimalan.

Dakle, u stanju 2 postignut je okolni tlak p_o. Budući da je temperatura zraka u rezervoaru (spremniku) stalno bila jednaka okolnoj temperaturi, u stanju 2 zrak spremnika prilagodio se okolnom stanju pa novo dobivanje rada više nije



Slika 38. Maksimalan rad tlačnog spremnika

moguće. Rad koji je izvršio zrak spremnika predočen je površinom 1 – 2 – 3 – 4 ispod izoterme 1 – 2 u *p, V* – dijagramu, slika 38. Jedan dio toga rada troši se za potiskivanje okolnog zraka pri stalnom vanjskom tlaku p_o. Izvršeni rad sustava je

$$W_{1,2,3,4} = p_1 \cdot V_1 \cdot \ln \frac{p_1}{p_o},$$

a utrošeni rad potiskivanja zraka

$$W_{2,3,4,5} = p_o (V_2 - V_1) = p_o \cdot V_2 \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) = p_1 \cdot V_1 \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) = p_1 \cdot V_1 \left(1 - \frac{p_o}{p_1}\right).$$

Ukupno dobiveni rad je jednak osjenčenoj površini 1-2-5-1 (vidi dijagram), a ne površini 1 – 2 – 3 – 4 – 1 jer površina 2 – 3 – 4 – 5 – 2 predstavlja rad utrošen na stlačivanje okolnog zraka (“sabijanje okoline”),

Adijabatska ekspanzija od 1 do 2’ također je povrativ proces, ali njome bi došli u konačno stanje 2’, u kojem je postignut okolni tlak p_0, ali temperatura je spala ispod temperature okoline t_0. Prema tome zrak cilindra u tome stanju još nije prilagođen okolini te proces zapravo još nije završen. Zbog toga je ovako dobiveni rad manji od izotermno dobivenog. Kada bismo naknadno od 2’

do 2 dovodili toplinu od okoline čija je temperatura primjetno viša, zrak bi se još rastegnuo. Dobili bismo željeno stanje 2, ali ovaj prijelaz topline bio bi nepovrativ zbog konačnih razlika temperatura kod prijelaza topline, tako da bi dobiveni rad i u tom slučaju ostao manji od izotermno dobivenog. Međutim, treba osobito naglasiti da za dobivanje najvećeg rada nije odlučujuće da li se ekspanzija vrši adijabatski ili izotermno ili bilo kako drukčije, već da li je proces izvršen povrativim ili nepovrativim načinom.

4.5.1.2. *Maksimalan rad vrućih plinova*

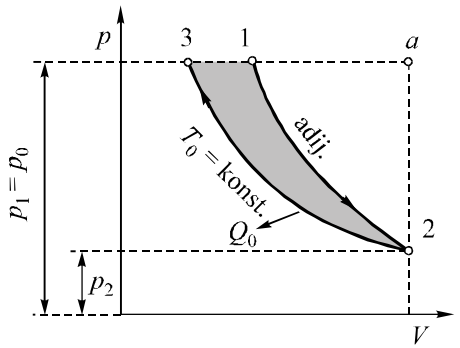
Razmotrit ćemo primjer kada je dobiveni rad rezultat razlike temperatura davatelja rada i okoline. Treba odrediti, npr. maksimalan rad vrućih plinova temperature T_1 i volumena V_1 koji su nastali sagorijevanjem goriva u ložištu pri atmosferskom tlaku $(p_1 = p_0)$. Maksimalan rad dobit će se ako se vrući plinovi na povrativ način dovedu u ravnotežu s okolinom, tj. da u konačnom stanju bude

$$p_3 = p_1 = p_0$$

i

$$T_2 = T_0 .$$

To je moguće izvesti na taj način što će se plinovi najprije adijabatski ekspandirati do temperature okoline (T_0), a zatim izotermno (pri T = konst.) ponovo vratiti na početni tlak (p_0), slika 39.



Slika 39. Maksimalan rad iz vrućih plinova

Plinove ekspandiramo adijabatski na tako nizak tlak (p_2) da se ohlade na okolnu temperaturu (T_0). Pri tome se mora, naravno, vršiti rad prema višem okolnom tlaku (p_0), a taj rad predočen je površinom 1 – a – 2. Nakon što smo u 2 postigli okolnu temperaturu na povrativ način, treba plinove od preniskog tlaka provesti na okolni tlak. Komprimirat ćemo plinove od 2 do 3 izotermno, pri čemu toplinu kompresije predajemo okolini sa stalnom temperaturom, uz neprimjetan pad temperature, tj. povrativo. Viši vanjski tlak obavlja sada rad predočen površinom 3 – a – 2. Razlika radova, predočena površinom 1 – 2 – 3, predstavlja sveukupno dobiveni i ujedno najveći mogući rad *W*. Ovaj proces se praktički teško može provesti zbog visokih temperatura plinova, što štetno djeluje na obrađene dijelove stroja i zbog velikog volumena plinova pri vrlo niskom konačnom tlaku ekspanzije.

Rad koji možemo dobiti računa se prema jednadžbi

$$W_{\max.} = U_1 - U_3 - T_0(S_1 - S_3) + p_0(V_1 - V_3).$$

Zadana je bila temperatura T_1 i volumen V_1. Kako je

$$T_3 = T_0$$

i

$$p_1 = p_3 = p_0$$

to iz izraza

$$S_1 - S_3 = m \cdot \left(c_p \cdot \ln \frac{T_1}{T_3} - R \cdot \ln \frac{p_1}{p_3} \right)$$

slijedi da je

$$S_1 - S_3 = m \cdot c_p \cdot \ln \frac{T_1}{T_3} = m \cdot c_p \cdot \ln \frac{T_1}{T_0}.$$

Iz jednadžbe stanja za idealni plin slijedi

$$p_0(V_1 - V_3) = m \cdot R \cdot (T_1 - T_0) = m \cdot R \cdot T_0 \left(\frac{T_1}{T_0} - 1 \right).$$

Dalje slijedi

$$U_1 - U_3 = m \cdot c_v (T_1 - T_3)$$

$$T_3 = T_0$$

$$U_1 - U_3 = m \cdot c_v \cdot (T_1 - T_0) = m \cdot c_v \cdot T_0 \left(\frac{T_1}{T_0} - 1 \right).$$

Pošto je

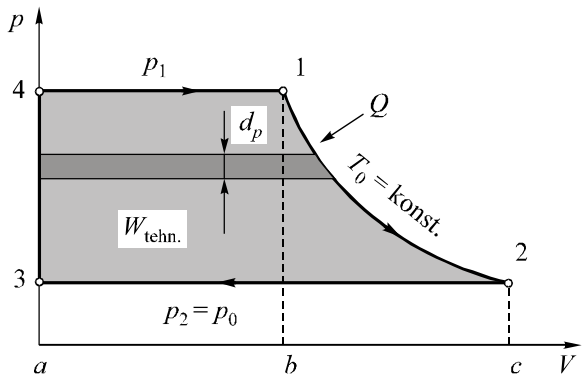
$$c_p - c_v = R$$

to uvrštavanjem navedenih izraza dobivamo

$$W_{\max.} = m \cdot c_p \cdot T_0 \left(\frac{T_1}{T_0} - 1 - \ln \frac{T_1}{T_0} \right).$$

4.5.1.3. *Maksimalan rad tehničkog stalnotlačnog procesa*

Tlak u nekom tlačnom spremniku, npr. pneumatski alat, održava se na istoj visini. Da bi se stlačeni zrak iskoristio, priključuje se na tlačni spremnik radni cilindar koji kod svakog stapaja usiše potrebnu količinu stlačenog zraka uz stalan tlak p_1, što je označeno linijom 4 – 1 na sljedećem dijagramu, slika 40. Pri tom se stapu predaje rad predočen površinom 4 – 1 – b – a. Kako je upusni ventil zatvoren, ekspandira zrak izotermno do tlaka p_0 (stanje 2), pri čemu površina 1 – 2 – c – b predočuje rad predan stapu.



Slika 40. Tehnički stalnotlačni proces

U obratištu stapa (stanje 2) otvara se ispusni ventil pa se za istiskivanje istrošenog zraka utroši rad istiskivanja koji je predočen površinom 2 – 3 – a – c. Pomicanjem stapa od 2 do 3 i obratno, radovi potiskivanja i nadolaženja atmosfere međusobno se poništavaju. Ako se štetni prostor cilindra može zanemariti, dovoljna je neznatna količina zraka da pri otvaranju upusnog ventila tlak poraste od 3 do 4. Odatle možemo ponoviti čitav ciklus. Tako smo zrak povrativim načinom prilagodili stanju okoline i na taj način moramo dobiti najveći mogući rad.

Ukupno dobiveni rad kod potpunog hoda stapa (postup i ustup) predočen je površinom 4 – 1 – 2 – 3. Taj rad naziva se tehnički rad budući da je baš ovakav proces između stalnih tlakova u tehnici vrlo čest i važan. Površina 4 – 1 – 2 – 3 može se odrediti integralom

$$\int p \cdot dV$$

za pojedine odsječke procesa. Pri tome se mora paziti na predznak pojedinih integrala. Na prikazanom dijagramu brojčana vrijednost integrala

$$\int_4^1 p \cdot dV > 0$$

dok je

$$\int_2^3 p \cdot dV < 0 .$$

Prema tome ukupni rad je

$$W_{\text{ukup.}} = W_{\text{tehn.}} = \int_4^1 p \cdot dV + \int_1^2 p \cdot dV + \int_2^3 p \cdot dV + \int_3^4 p \cdot dV = \oint p \cdot dV$$

gdje kružni integral označuje integraciju oko čitavog procesa. Površinu 4 – 1 – 2 – 3 možemo matematički izraziti još jednostavnjije. Iz *p, V* – dijagrama vidimo da se ova površina može shvatiti i kao

$$\int_1^2 V \cdot dp$$

pa je

$$W_{\text{tehn.}} = -\int_1^2 V \cdot dp .$$

Predznak je negativan zato što rad dobivamo onda kad ekspanzija, a time i integracija teku u smjeru negativne p osi. Indeks tehn. označava rad tehnički najvažnijeg procesa, tj. procesa između stalnih tlakova pa izraz

$$-\int_1^2 V \cdot dp$$

predočuje u tome slučaju izvršeni rad, tj. zbroj

$$\sum W = \sum \int p \cdot dV \, .$$

Dakle, procesom između stalnih tlakova označavamo takav proces u kojem se radna tvar dovodi stroju pri stalnom tlaku p_1, a odvodi pri stalnom tlaku p_0. Ekspanzijska linija može pri tom biti raznovrsna, npr. izoterma, adijabata, politropa itd.

U posebnom slučaju, kada se ekspanzijska linija pokorava zakonu

$$p \cdot V = \text{konst.}$$

što kod idealnih plinova odgovara izotermi, vrijedi izraz

$$p \cdot dV = -V \cdot dp$$

$$\int_1^2 p \cdot dV = -\int_1^2 V \cdot dp \, .$$

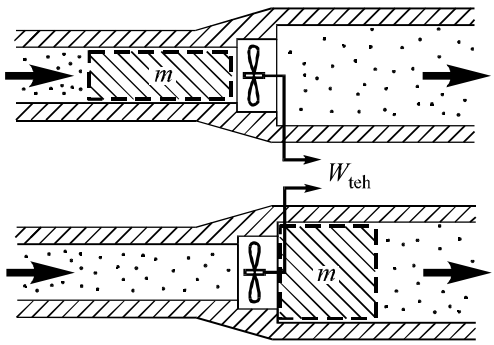
Stalnotlačni proces pojavljuje se kod mnogih strojeva. Ekspanzijska linija je najčešće politropa ili adijabata. Tim procesom radi npr. stapni parni stroj, parna turbina, zračni kompresor, rashladni stroj, pneumatski strojevi itd. Kod strojeva koji daju snagu taj proces vrši se desnokretno, a kod onih koji troše snagu lijevokretno. Umjesto stapnih strojeva danas se većinom pojavljuju turbine koje rade kontinuirano, a radna tvar je najčešće vodena para ili plinovi izgaranja.

4.6. TEHNIČKI RAD I ENTALPIJA

Do sada promatrani procesi odvijali su se uglavnom u zatvorenim sustavima pri čemu je neka zatvorena tvar pri ekspanziji odjednom mogla dati rad ekspanzije. Međutim, u tehnici su, kako je poznato, mnogo važniji otvoreni sustavi jer se većina procesa odvija uz protok tvari. Tu se u jednom stroju može stalno proizvoditi rad koji u odsutnosti nepovrativosti označavamo tehničkim radom. Granica sustava može biti toplinski nepropusna ili toplinski propusna. Kod otvorenih procesa obrađujemo samo stacionarne procese. Kod stacionarnih

procesa se pretpostavlja da ulazna tvar, odnosno izlazna tvar imaju stalne parametre stanja, a također da je izmjena energije kroz granice sustava konstantna s vremenom.

Razmotrit ćemo najprije proces kod kojeg neka tvar, koja dostrujava, pogoni neki stroj, slika 41. Granice sustava neka najprije budu toplinski nepropusne. Umjesto otvorenog sustava pratit ćemo kao lakše pregledan jedan zatvoreni nadomjesni sustav. Masa tvari *m* prije procesa ima volumen V_1, a nakon procesa V_2. Ova masa proizvodi tehnički rad koji se izvodi kroz granicu sustava. Količinu tvari koja dostrujava i onu koja odstrujava možemo nadomjestiti u mislima konstantno opterećenim stapovima. Lijevi stap potiskuje masu *m* volumena V_1 protiv konstantnog tlaka p_1. Pri tom stap za utiskivanje mora izvršiti rad $-p_1 \cdot V_1$ koji se troši na utiskivanje.



Slika 41. Otvoreni protočni sustav – $W_{tehn.}$

Kod prostrujavanja masa tvari *m*, volumena V_2 potiskuje desni stap protiv konstantnog tlaka p_2 pri čemu vrši rad $+p_2 \cdot V_2$ koji predaje stapu. Unutarnja energija zamišljenog sustava kod prostrujavanja se mijenja od U_1 do U_2. Ako se zanemari promjena kinetičke i potencijalne energije može se postaviti energetska bilanca za navedeni proces, odnosno zamišljeni nadomjesni sustav.

$$U_1 + p_1 \cdot V_1 = U_2 + p_2 \cdot V_2 + W_{tehn.}$$

$$W_{tehn.} = (U_1 + p_1 \cdot V_1) - (U_2 + p_2 \cdot V_2)$$

Izrazi u zagradama sadrže veličine stanja, možemo ih nadomjestiti novom veličinom stanja koju nazivamo entalpija (H). Tehnički rad se, dakle, može kod toplinski nepropusnih sustava izračunati kao razlika entalpija, tj.

$$W_{\text{tehn.}} = H_1 - H_2 .$$

Specifični tehnički rad kod toplinski nepropusnih sustava dobiva se ako se ukupni tehnički rad izrazi po jedinici mase, tj.

$$w_{\text{tehn.}} = \frac{W_{\text{tehn.}}}{m} = h_1 - h_2 .$$

Ako granice sustava nisu toplinski nepropusne, energetska bilanca mora obuhvatiti i toplinu koja se izmjenjuje kroz granice sustava, tj.

$$Q_{1,2} = W_{1,2} + U_2 - U_1$$

$$Q_{1,2} = W_{\text{tehn.}1,2} + U_2 - U_1 + p_2 \cdot V_2 - p_1 \cdot V_1$$

$$Q_{1,2} = W_{\text{tehn.}1,2} + \left(U_2 + p_2 \cdot V_2\right) - \left(U_1 + p_1 \cdot V_1\right)$$

$$Q_{1,2} = W_{\text{tehn.}1,2} + H_2 - H_1$$

odnosno po jedinici mase

$$q_{1,2} = w_{\text{tehn.}1,2} + h_2 - h_1 .$$

4.7. PRIMJENA II. GLAVNOG ZAKONA NA ENERGETSKE PRETVORBE

4.7.1. Ograničenje pretvorbi oblika energije

Kako je prethodno rečeno, postoji ograničenje pretvorbe unutarnje energije sustava u mehaničku energiju. Maksimalna mehanička energija postiže se uz adijabatsku ekspanziju, ali ona može teći samo do tlaka koji je jednak tlaku okoline. Prema tome, postoji neka gornja granica za dio unutarnje energije koja se može pretvoriti u mehaničku energiju. Za pretvorbu mehaničke energije u unutarnju energiju, kako znamo, nema ograničenja. To je posljedica svakog nepovrativog procesa za vrijeme kojeg se u sustav dovodi energija kao rad trenja koja se pretvara u unutarnju energiju.

Mehanička energija može se pretvoriti i u druge energetske oblike. Povrativim procesima moguće ju je u idealnim prilikama potpuno pretvoriti u potencijalnu ili kinetičku energiju i obratno, potencijalna i kinetička energija daju se opet u potpunosti pretvoriti u mehaničku energiju. Također se električna i mehanička energija mogu jedna u drugu u potpunosti pretvoriti i to pomoću povrativih generatora (mehanička u električnu energiju) i povrativih električnih motora (električna u mehaničku energiju). Povrativim smatramo takve strojeve koji nemaju trenja i ostalih gubitaka.

U ovim primjerima može se zapaziti da postoji izrazita nesimetrija s obzirom na smjer energetskih pretvorba. S jedne strane, mehanička, električna, potencijalna i kinetička energija mogu se bez ograničenja pretvarati u toplinu i unutarnju energiju, a s druge strane nije moguće svu toplinu i unutarnju energiju pretvoriti u mehaničku energiju, o čemu govori II. glavni zakon. Dakle, prema II. glavnom zakonu dvije su vrste energija: energije koje se mogu neograničeno pretvarati u druge energetske oblike i energije koje su u tome ograničene. Prve su nazvane **eksergije** (Rant, 1953). One su vrjednije baš zbog mogućnosti neograničene pretvorbe.

4.7.1.1. *Utjecaj okoline na energetske pretvorbe*

Prilike u okolini, kako znamo, ograničuju mogućnost pretvorbe oblika energije. U termodinamičkim razmatranjima okolinom se smatra veliki mirujući medij kojeg se stanje, određeno temperaturom T_0 i tlakom p_0, ne mijenja dovođenjem i odvođenjem energije ili tvari. To vrijedi i za kemijski sastav okoline. Prema tome, okolina je veliki energetski spremnik koji može primati i davati energiju, a da se njegovo stanje mjerljivo ne mijenja.

Kada sustav ima temperaturu okoline i tlak okoline, on je u termičkoj i mehaničkoj ravnoteži s okolinom. Tada više nije moguće unutarnju energiju pretvoriti u mehanički rad. Za sustav koji se nalazi u ravnoteži s okolinom, obično se govori da je u stanju okoline. U stanju okoline energija sustava izgubila je sposobnost pretvorbe u druge energetske oblike. U općem slučaju termodinamička ravnoteža ne obuhvaća samo temperaturu i tlak okoline, već i kemijsku ravnotežu. Kada se promatra sustav koji se kreće, on je u ravnoteži s okolinom kad s obzirom na nju miruje i kad je na razini okoline. U stanju okoline kinetička i potencijalna energija imaju vrijednost nula.

4.7.2. Eksergija i energija

Iz do sada provedenih razmatranja može se zaključiti da postoje tri grupe energija ako se kao kriterij uzme mogućnost pretvorbe:

a) Energija koja se može neograničeno pretvoriti u druge energetske oblike. Takva energija nazvana je eksergija, a toj grupi pripadaju potencijalna, kinetička, mehanička i električna energija. Potpuna pretvorba moguća je samo pomoću povrativih procesa.

b) Energija koja se može samo ograničeno pretvoriti u eksergiju. Tu se ubrajaju unutarnja energija i toplina. Ograničenje je posljedica II. glavnog zakona termodinamike, a osim o obliku energije i o stanju sustava ovisi i o stanju okoline.

c) Energija koja se ne može pretvoriti u druge energetske oblike. Takva energija nazvana je anergija (Rant, 1962). To je energija akumulirana u okolini i energija svih sustava koji se nalaze u stanju okoline.

Uvodeći pojmove eksergija i anergija može se I. glavni zakon oblikovati: u svim procesima zbroj eksergije i anergije ostaje stalan. To je u skladu s održanjem energije jer su i eksergija i anergija energije. Prema tome, može se postaviti

$$W = E + B$$

gdje je W energija, E eksergija i B anergija.

Također je moguće pomoću eksergije i anergije oblikovati II. glavni zakon: svaka energija sastoji se od eksergije i anergije od kojih jedna može imati vrijednost nula. I tada vrijedi $W = E + B$.

Obzirom na vladanje eksergije i anergije u povrativim i nepovrativim procesima vrijedi:

a) u svim nepovrativim procesima pretvara se eksergija u anergiju;

b) samo u povrativim procesima ostaje eksergija konstantna;

c) nemoguće je anergiju pretvoriti u eksergiju.

Budući da su svi prirodni procesi nepovrativi pretvorbe oblika energije uzrok su da se smanjuju zalihe eksergije jer se jedan dio pretvara u anergiju. U svim prirodnim (nepovrativim) procesima ostaje, prema II. glavnom zakonu, energija konstantna, ali ona gubi mogućnost pretvorbe to više što je više eksergije pretvoreno u anergiju.

Pojmovi eksergija i anergija imaju puno tehničko značenje. Za sve tehničke postupke (grijanje, hlađenje, transport, obrada materijala itd.) potrebna je

energija. Ali za postupke nije dovoljna bilo kakva energija, već eksergija, takva energija koja se može pretvoriti u druge oblike energije. Proizvodnja eksergije zadatak je energetske tehnike jer potrošači troše eksergiju i za vrijeme trošenja ona se pretvara u anergiju.

Naši energetski izvori stvarno su eksergetski izvori. Uobičajeni izrazi kao što su "potrošnja energije" i "gubitak energije" suprotni su I. glavnom zakonu jer se energija ne može ni potrošiti niti izgubiti. Nasuprot tome, "potrošnja eksergije" i "gubitak eksergije" u potpunom su skladu s glavnim zakonima termodinamike jer se eksergija u nepovrativim procesima troši i gubi pretvarajući se konačno i nepovratno u anergiju.

4.7.3. Određivanje eksergije i anergije

4.7.3.1. *Eksergija topline*

Eksergija topline je njezin dio koji se može pretvoriti u drugi oblik energije pa i u mehaničku energiju. Zamislimo da se toplina dovodi radnoj tvari koja vrši kružni proces u toplinskom stroju. Eksergija će se odrediti kao mehanička energija, a anergija kao odvedena toplina iz kružnog procesa.

Mehanička energija kružnog procesa bit će jednaka eksergiji dovedene topline samo onda kad je

a) kružni proces povrativ (ako to nije postignuto, pretvorit će se eksergija u anergiju, a mehanička energija bit će manja od dovedene eksergije);

b) odvođenje topline iz kružnog procesa na temperaturi okoline (tada se odvedena energija sastoji samo od anergije i ona je točno jednaka anergiji dovedene topline).

Ako se, dakle, nekom kružnom procesu dovodi toplina, njegova eksergija je u najpovoljnijem slučaju dobivena mehanička energija. Pri tome kružni proces mora biti povrativ, a odvođenje topline pri najmanjoj mogućoj temperaturi, temperaturi okoline. Budući da eksergija $E_{1,2}$ ovisi samo o temperaturama T i T_0, svi povrativi kružni procesi između jednakih gornjih i donjih temperatura, kako znamo, proizvode jednaku mehaničku energiju i imaju jednaki termički stupanj djelovanja neovisno o vrsti radne tvari kojom se izvodi proces.

4.7.3.2. *Gubitak eksergije*

U svim nepovrativim procesima pretvara se eksergija u anergiju. Budući da nije moguće anergiju pretvoriti u eksergiju, dio eksergije koji se pretvorio u anergiju možemo označiti kao gubitak eksergije. Taj je gubitak svojstvo nepovrativih procesa i prikazuje termodinamički gubitak kao posljedicu nepovrativosti procesa. Zadatak je inženjera da tako vode procese kako bi spriječili nepotrebne gubitke eksergije. Zbog toga je potrebno poznavati uzroke eksergetskih gubitaka i odrediti njihove vrijednosti.

4.7.3.3. *Prikaz toka eksergije i anergije*

U povrativom procesu sva eksergija će se pojaviti kao mehanička energija $W_{\text{pov.}}$, a anergija će biti odvedena kao toplina u okolinu. Tu odvedenu toplinu ne valja smatrati gubitkom jer je ona samo dio topline koji se ne može ni na kakav način pretvoriti u mehaničku energiju, odnosno eksergiju.

U nepovrativom procesu dio dovedene eksergije pretvorit će se u anergiju i zajedno s anergijom *B* bit će odveden kao toplina Q_0 pa će biti

$$|Q_0| = B + E_v$$

gdje je E_v gubitak eksergije. Samo E_v je stvarni gubitak jer se poboljšanjem konstrukcije i boljim vođenjem procesa može smanjiti.

Uspoređujući dovedenu eksergiju i dobivenu eksergiju, u promatranom primjeru dobiveni mehanički rad, može se definirati eksergijski stupanj djelovanja

$$\xi = \frac{W}{E} = \frac{E - E_v}{E} = 1 - \frac{E_v}{E}.$$

Za povrative procese eksergijski stupanj djelovanja je

$$\xi = 1.$$

Termički stupanj djelovanja zasniva se, dakle, na I. glavnom zakonu, a eksergijski na II. glavnom zakonu termodinamike.

4.7.3.4. *Primjer određivanja eksergije*

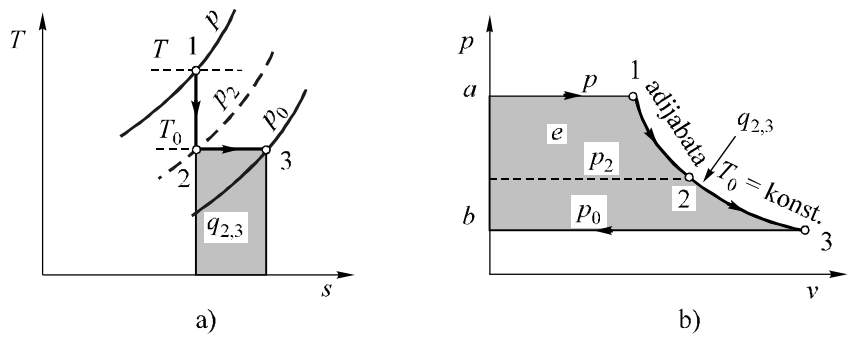
Poznato je da ćemo najveći mogući rad dobiti kada radnu tvar prevedemo povrativim načinom iz početnog stanja p_1, T_1 u konačno stanje p_0, T_0 koje je u ravnoteži s okolinom. Usisat ćemo npr. 1 kg tvari uz p = konst. u radni stroj, točka 1, slika 42. Adijabatskom ekspanzijom do 2 postiže se najprije okolna temperatura T_0. Zatim, izotermnom ekspanzijom do 3 postiže se i okolini tlak p_0. Toplinu $q_{2,3}$, koja je potrebna za izotermnu ekspanziju pri T_0, oduzima se okolini pri istoj temperaturi T_0. Budući da je sada radni medij potpuno istrošen istiskujemo ga iz cilindra, linija 3-b, slika 42. b. Zbog posve povrativih procesa dobit će se najveći korisni rad – eksergija e – koji je uopće moguć. Taj rad predočen je površinom a-1-2-3-b, tj. integralom

$$e = -\int_1^3 v \cdot dp = -\int_1^2 v \cdot dp - \int_2^3 v \cdot dp .$$

Prema I. glavnom zakonu (vidi 4.6. i 4.9.)

$$\delta q = dh - v \cdot dp$$

$$q = h_3 - h_1 - \int_1^3 v \cdot dp = h_3 - h_1 + e .$$



Slika 42. Povrativo izjednačenje stanja s okolinom

Radnoj tvari dovodi se toplina samo između stanja 2 i 3 i to pri T_0 = konst. te je

$$q = T_0(s_3 - s_2).$$

Zbog adijabatske ekspanzije

$$s_2 = s_1,$$

a time eksergija

$$e = h_1 - h_3 - T_0(s_1 - s_3).$$

Ovaj izraz možemo pisati u obliku

$$e = h - h_0 - T_0(s - s_0)$$

gdje se indeksom "0" označava stanje radne tvari pri okolnom tlaku i okolnoj temperaturi. Veličine bez indeksa odnose se na stanje dobavljene tvari kod konstantnog tlaka. Pri tome je eksergija (radna moć), tj. najveći rad koji možemo dobiti iz 1 kg tvari koja struji i koja nadolazi pri konstantnom tlaku *p*, a otpušta se u okolinu tlaka p_0.

Pojam radne sposobnosti – eksergije – vrlo je pogodan da njime ocijenimo valjanost raznih kontinuiranih procesa obzirom na pretvorbu energije. Kada se procesi odvijaju povrativo mora eksergija odvedenih tvari, u koju uračunavamo i dobiveni mehanički rad, biti jednaka eksergijama dovedenih tvari uključujući, naravno, i eksergiju utrošenog mehaničkog rada, izmijenjenih toplina ili drugih vrsta energija.

Kada se pojavljuju nepovrativosti, kako nam je poznato, sveukupna će se eksergija sudionika tijekom procesa umanjiti pa je to smanjenje eksergije neposredna mjera za gubitke koji se više nikakvim postupcima i sredstvima ne mogu naknadno ispraviti.

4.8. TIPIČNI NEPOVRATIVI PROCESI

4.8.1. Prigušivanje

U tehničkoj praksi je vrlo često potrebno naglo snižavati tlak nekom radnom tijelu (plinu ili tekućini) u određenom presjeku cijevi kroz koju struji. To se postiže, kako znamo, na taj način da se pomoću pritvorenog ventila, tzv. prigušnog ili reducir ventila, prirubnice ili pamučnog čepa za laboratorijska

ispitivanja, naglo smanji, a zatim proširi presjek struje radnog tijela, odnosno cijevi kroz koju struji. Na taj način se radno tijelo prigušuje. Proces prigušivanja teče relativno vrlo brzo, tako da je pri tom osobito karakteristična neuravnoteženost radnog tijela zbog vrtloženja, trenja itd. Stoga je prigušivanje tipičan primjer nepovrativog procesa.

Zbog relativno velike brzine odvijanja procesa prigušivanja, može se smatrati da ne postoji uopće izmjena topline između radnog tijela i okoline, osobito ako je cijev dobro izolirana pa se rad prigušivanja obavlja na račun promjene unutarnje energije tijela, tj.

$$w = u_2 - u_1 .$$

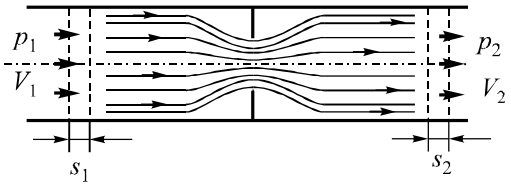
Međutim, rad prigušivanja, bolje rečeno rad koji se nepovratno gubi prigušivanjem, jednak je razlici radova struje radnog tijela prije i poslije prigušivanja.

Ako je stanje radnog tijela prije prigušivanja, na udaljenosti od prigušilišta na kojem se utjecaj prigušivanja može zanemariti, p_1 i v_1, odnosno poslije prigušivanja, pri istim uvjetima p_2 i v_2, tada će, kako nam je poznato, rad prigušivanja biti

$$W = p_1 \cdot F \cdot s_1 - p_2 \cdot F \cdot s_2 = \left(p_1 \cdot V_1 - p_2 \cdot V_2\right)$$

gdje je F, m^2 presjek cijevi, a

s_1 i s_2, m put koji promatrana količina, u ovom primjeru 1 kg, radnog tijela prijeđe u istom vremenu prije, odnosno poslije prigušivanja, slika 43.



Slika 43. Prigušivanje

Jedinični rad prigušivanja bit će

$$w = p_1 \cdot v_1 - p_2 \cdot v_2 .$$

Kada je $Q = 0$ slijedi

$$u_1 + p_1 \cdot v_1 = u_2 + p_2 \cdot v_2 ,$$

odnosno

$$h_1 = h_2 ,$$

tj. prilikom prigušivanja, ako se zanemari izmjena topline s okolinom, kako znamo, entalpija radnog tijela i to ne samo idealnog plina nego također i realnih plinova i tekućina, je konstantna.

Na primjeru procesa prigušivanja može se uočiti sljedeće:

a) značenje uvođenja pojma entalpije kao veličine stanja u termodinamici;

b) entalpija, kao veličina dobivena analizom povrativih promjena stanja, može imati i veliki praktički značaj u analiziranju tipičnih nepovrativih procesa kao što je to, npr. u promatranom slučaju prigušivanje.

4.8.2. Punjenje spremnika

Često se pojavljuje problem punjenja nekog spremnika plinom višeg tlaka. U spremnik tlaka nižeg od atmosferskog, ustrujavat će vanjski, atmosferski zrak ako se otvori ventil uslijed čega će u spremniku porasti tlak. Taj tlak će biti to viši što je ventil dulje otvoren. Ako s p_0 obilježimo početni tlak, s p_a atmosferski i s p_1 uspostavljeni tlak, slijedi

$$p_0 < p_1 < p_a .$$

Zrak u spremniku će se stlačiti i pri tome ugrijati. Zanima nas ta promjena temperature kao i masa uvedenog zraka. Za utiskivanje uvedenog zraka u spremnik troši se rad

$$W = p_a \cdot V_a ,$$

odnosno taj rad vrši atmosferski tlak. Za taj iznos mijenja se unutarnja energija sustava, tj.

$$U_2 - U_1 = p_a \cdot V_a = p_a \cdot v_a \cdot m_a .$$

Prije punjenja, temperatura zraka u spremniku jednaka je atmosferskoj temperaturi, T_0. Nakon punjenja, u spremniku temperatura je porasla na T_1. Navedenu jednadžbu možemo stoga napisati u sljedećem obliku

$$U_2 - U_1 = (m_0 + m_a) \cdot c_v \cdot (T_1 - T_0) = p_a \cdot v_a \cdot m_a = R \cdot T_0 \cdot m_a .$$

m_0 i m_a izrazit ćemo jednadžbom stanja, tj.

$$m_0 = \frac{p_0 \cdot V_0}{R \cdot T_0}$$

$$(m_0 + m_a) = \frac{p_1 \cdot V_0}{R \cdot T_1} .$$

Odatle dobivamo sljedeći izraz

$$m_a = (m_0 + m_a) - m_0 = \frac{p_1 \cdot V_0}{R \cdot T_1} - \frac{p_0 \cdot V_0}{R \cdot T_0} .$$

Iz prethodnog izraza za razliku unutarnje energije i uzevši u obzir da je

$$\frac{R}{c_v} = \kappa - 1$$

dobivamo sljedeći izraz

$$T_1 = T_0 \cdot \frac{\kappa}{1 + (\kappa - 1) \cdot \frac{p_0}{p_1}} .$$

T_1 je temperatura na kraju procesa ako je punjenje izvršeno tako brzo da se spremnik nije uspio ohladiti. Iz prikazanog izraza vidljivo je da je temperatura nakon punjenja ovisna samo o omjeru tlakova prije i nakon punjenja spremnika, a neovisna je o vanjskom tlaku.

4.8.3. Miješanje plinova

Miješanje plinova je tipičan nepovrativi proces s kojim se vrlo često susrećemo. Zanima nas, u prvom redu, konačno stanje smjese koje moramo očekivati kada su poznata početna stanja pojedinih sudionika i kada su poznate

vanjske okolnosti pod kojima se miješanje provodi. Tako će miješanje pri stalnom volumenu dati drugi rezultat nego li pri stalnom tlaku. Računanje pojednostavnjujemo pretpostavkom da se sustavu za vrijeme miješanja toplina niti dovodi niti odvodi. Ako bi se toplina ipak izmjenjivala, u računima uvijek možemo uzeti kao da je izmijenjena nakon završetka miješanja jer je za bilancu energije svejedno u kojem se vremenskom slijedu izmjenjuju pojedini iznosi energije.

4.8.3.1. *Miješanje plinova pri konstantnom volumenu*

Spremnik (posuda) volumena *V*, koji je izoliran, pregradama je podijeljen u komore u kojima se nalaze pojedini plinovi mase m_1, m_2, ... pri tlaku p_1, p_2, ... i temperature T_1, T_2, ... Ako odstranimo pregrade, uz isti ukupni volumen, tlakovi će se naglo izjednačiti, a kada se plinovi difuzijom izmiješaju, ustalit će se tlak *p* i temperatura *T* smjese. Odredit ćemo te vrijednosti pretpostavljajući da se miješaju idealni plinovi.

Kako je volumen konstantan, to je ukupno izvršeni rad nula. Budući da se ne izmjenjuje toplina s okolinom *Q* = 0, to je prema I. glavnom zakonu, unutarnja energija sustava prije miješanja jednaka unutarnjoj energiji sustava nakon miješanja, tj.

$$m_1 \cdot c_{v_1} \cdot T_1 + m_2 \cdot c_{v_2} \cdot T_2 + ... + m_n \cdot c_{v_n} \cdot T_n =$$
$$= \left(m_1 \cdot c_{v_1} + m_2 \cdot c_{v_2} + ... + m_n \cdot c_{v_n}\right) \cdot T \ .$$

Odatle slijedi

$$T = \frac{\sum_{i=1}^{n} \left(m_i \cdot c_{v_i} \cdot T_i\right)}{\sum_{i=1}^{n} \left(m_i \cdot c_{v_i}\right)} .$$

Uvrštavanjem u taj izraz $$m_i = \frac{p_i \cdot V_i}{R_i \cdot T_i}$$

i

$$\frac{c_{vi}}{R_i} = \frac{1}{\kappa_i - 1}$$

dobivamo

$$T = \frac{\sum_{i=1}^{n} \frac{p_i \cdot V_i}{(\kappa_i - 1)}}{\sum_{i=1}^{n} \frac{p_i \cdot V_i}{(\kappa_i - 1) \cdot T_i}} .$$

Kada se npr. miješaju samo dvoatomni plinovi, tj. plinovi s jednakim κ_i, slijedi

$$T = \frac{\sum_{i=1}^{n} p_i \cdot V_i}{\sum_{i=1}^{n} \frac{p_i \cdot V_i}{T_i}} .$$

Kod izračunavanja tlakova smjese treba primijeniti Daltonov zakon, tj.

$$p = p' + p'' + ... + p^{(n)}$$

gdje su p', p'', ... parcijalni tlakovi pojedinih sudionika u smjesi. Parcijalni tlakovi se, naravno, razlikuju od tlakova p_1, p_2, ... prije miješanja. Iz jednadžbe stanja slijedi

$$p' = \frac{m_1 \cdot R_1 \cdot T}{V} ,$$

$$p_1 = \frac{m_1 \cdot R_1 \cdot T_1}{V_1} ,$$

a odatle

$$p' = p_1 \frac{V_1 \cdot T}{V \cdot T_1}$$

$$p'' = p_2 \frac{V_2 \cdot T}{V \cdot T_2}$$

te se za ukupni tlak smjese dobiva

$$p = \frac{T}{V} \sum_{i=1}^{n} \frac{p_i \cdot V_i}{T_i} .$$

Ako svi sudionici (komponente) smjese imaju isti κ_i, bit će

$$T = \frac{\sum_{i=1}^{n} p_i \cdot V_i}{\sum_{i=1}^{n} V_i} = \frac{\sum_{i=1}^{n} p_i \cdot V_i}{V} .$$

Indeksi *i* odnose se na stanja komponenata prije miješanja.

4.8.3.2. *Miješanje plinskih struja*

Ako se miješaju dimni plinovi iz više ložišta i dovode u zajednički dimnjak, to je primjer miješanja plinskih struja pri konstantnom tlaku. Miješalištu se dovodi $m_1, m_2, ... \mathrm{kg\,s^{-1}}$ ili $V_1, V_2, ... \mathrm{m^3\,s^{-1}}$ plinova pri stalnim tlakovina $p_1, p_2, ...$, dok se od miješališta odvodi $m \,\mathrm{kg\,s^{-1}}$ ili $V \,\mathrm{m^3\,s^{-1}}$ smjese pri stalnom tlaku *p*.

Ako se miješanje vrši bez izmjene topline s okolinom, zbroj unutarnjih energija i radova utiskivanja mora biti jednaka unutarnjoj energiji i radu istiskivanja smjese, tj.

$$U_1 + U_2 + ... + p_1 \cdot V_1 + p_2 \cdot V_2 + ... = U + p \cdot V ,$$

odnosno

$$H_1 + H_2 + ... + H_n = H .$$

Entalpija dovedenog plina *i* je

$$H_i = m_i \cdot c_{p_i} \cdot T_i .$$

Entalpija smjese prije miješanja je

$$\sum H_i = \sum_{i=1}^{n} m_i \cdot c_{p_i} \cdot T_i ,$$

a entalpija nakon miješanja

$$H = \sum_{i=1}^{n} m_i \cdot c_{p_i} \cdot T .$$

Obzirom na to da je entalpija prije i nakon miješanja konstantna, slijedi

$$\sum_{i=1}^{n} m_i \cdot c_{p_i} \cdot T_i = \sum_{i=1}^{n} m_i \cdot c_{p_i} \cdot T ,$$

a odatle

$$T = \frac{\sum_{i=1}^{n} m_i \cdot c_{p_i} \cdot T_i}{\sum_{i=1}^{n} m_i \cdot c_{p_i}} .$$

Analogno dobivenom izrazu za izračunavanje temperature pri stalnom volumenu slijedi izraz

$$T = \frac{\sum_{i=1}^{n} \frac{\kappa_i}{\kappa_i - 1} \cdot p_i \cdot V_i}{\sum_{i=1}^{n} \frac{\kappa_i}{\kappa_i - 1} \cdot \frac{p_i \cdot V_i}{T_i}} .$$

Ako svi plinovi imaju isti κ_i, dobivamo

$$T = \frac{\sum_{i=1}^{n} p_i \cdot V_i}{\sum_{i=1}^{n} \frac{p_i \cdot V_i}{T_i}} .$$

Međutim, ovdje zbroj $V_i \neq V$.

Ako s $V' = \varphi' V$, $V'' = \varphi'' V$ označimo parcijalne volumene pojedinih plinova u nastaloj smjesi, onda je za plin 1 prema jednadžbi stanja

$$V' = \frac{m_1 \cdot R_1 \cdot T}{p}$$

$$V_1 = \frac{m_1 \cdot R_1 \cdot T_1}{p_1} .$$

Iz izraza za $\frac{V'}{V_1}$, slijedi

$$V' = V_1 \cdot \frac{p_1 \cdot T}{p \cdot T_1}$$

$$V'' = V_2 \cdot \frac{p_2 \cdot T}{p \cdot T_2}.$$

Ako te izraze uvrstimo u sljedeći izraz

$$V = V' + V'' + \ldots + V^{(n)}$$

dobivamo izraz za volumen nastale smjese

$$V = \frac{T}{p} \cdot \sum_{i=1}^{n} \frac{p_i \cdot V_i}{T_i}.$$

Kada svi plinovi struje pod istim tlakom, dobivamo jednostavniji izraz

$$V = T \sum_{i=1}^{n} \frac{V_i}{T_i}.$$

Primjer 4.1.

1 kg dušika komprimira se od $p_1 = 1\,\text{bar}$ i $t_1 = 15\,°\text{C}$ na $p_2 = 8.5\,\text{bar}$ i $t_2 = 100\,°\text{C}$. Koliko topline pri tome treba odvesti?

Rješenje

Treba prvo odrediti vrstu promjene

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}$$

$$\log\frac{T_2}{T_1} = \frac{n-1}{n}\log\frac{p_2}{p_1}$$

$$\frac{n-1}{n}=\frac{\log\frac{T_2}{T_1}}{\log\frac{p_2}{p_1}}=\frac{\log\frac{373}{288}}{\log\frac{8.5}{1}}$$

$$n=1.14$$

$$C_{v_{2\text{atomni plin}}}=20.930\,\text{kJ kmol}^{-1}\,\text{K}^{-1}$$

$$C_{v_{2\text{atomni plin}}}=\frac{20.930}{28}=0.748\,\text{kJ kg}^{-1}\,\text{K}^{-1}$$

$$q_{1,2}=c_v\frac{n-\kappa}{n-1}\left(T_2-T_1\right)=0.748\frac{1.14-1.4}{1.14-1}\left(373-288\right)=-118.08\,\text{kJ kg}^{-1}$$

Primjer 4.2.

Dizel motor usisava zrak $p_1=884\,\text{mbar}$, $t_1=100\,°\text{C}$ i komprimira ga politropski (n = 1.3). Na koji tlak treba komprimirati zrak da se postigne temperatura paljenja goriva od 650 °C?

Rješenje

$$\frac{p_2}{p_1}=\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{n}{n-1}}$$

$$p_2=p_1\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{n}{n-1}}=0.884\left(\frac{923}{373}\right)^{\frac{1.3}{1.3-1}}=44.83\,\text{bar}$$

Primjer 4.3.

$5\,\mathrm{dm}^3$ zraka $t_1 = 100\,°\mathrm{C}$ i $p_1 = 0.8\,\mathrm{bar}$ komprimira se politropski (n = 1.35) na 35 bar. Kolika je promjena unutarnje energije?

Rješenje

$$U_2 - U_1 = m \cdot c_v \cdot (T_2 - T_1)$$

$$m = \frac{p_1 \cdot V_1}{R \cdot T_1} = \frac{0.8 \cdot 10^5 \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{\frac{8314}{29} \cdot 373} = 0.00374\,\mathrm{kg}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} = 373 \left(\frac{35}{0.8}\right)^{\frac{1.35-1}{1.35}} = 992\,\mathrm{K}$$

$$U_2 - U_1 = 0.00374 \frac{20.93}{29} (992 - 373) = 1.67\,\mathrm{kJ}$$

Primjer 4.4.

5 kg vodika temperature 600 °C, volumena 1 m^3 komprimira se izotermno na 3 puta manji volumen. Tada se toplina odvodi pri p = konst. dok se volumen ne smanji za 2 puta od volumena nakon izotermne kompresije. Odrediti veličine p, V, T, odvedenu toplinu i utrošeni rad.

Rješenje

$$p_1 = \frac{m \cdot R \cdot T_1}{V_1} = \frac{5 \cdot \frac{8.314}{2} \cdot 873}{1} = 18145\,\mathrm{kPa} = 181.45\,\mathrm{bar}$$

za T = konst.

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{V_1}{V_2} \rightarrow p_2 = p_1 \frac{V_1}{V_2} = 181.45 \cdot 3 = 544.35 \text{ bar}$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{1}{3} \rightarrow V_2 = \frac{V_1}{3} = 0.33 \text{ m}^3$$

za p = konst.

$$\frac{V_3}{V_2} = \frac{1}{2} \rightarrow V_3 = \frac{V_2}{2} = 0.165 \text{ m}^3$$

$$\frac{T_3}{T_2} = \frac{V_3}{V_2} \rightarrow T_3 = \frac{T_2}{2} = \frac{873}{2} = 436.5 \text{ K}$$

$$Q_{\text{izoter.}} = m \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = 5 \cdot \frac{8.314}{2} \cdot 873 \cdot 2.3 \cdot \log \frac{1}{3} = -19912 \text{ kJ}$$

$$Q_{\text{izobara}} = m \cdot c_p \cdot (T_3 - T_2) = 5 \cdot \frac{29.30}{2} \cdot (436.5 - 873) = -31974 \text{ kJ}$$

$$Q_{\text{ukupno}} = Q_{\text{izot.}} + Q_{\text{izob.}} = -51886 \text{ kJ}$$

$$W_{\text{izoter.}} = Q_{\text{izoter.}} = -19912 \text{ kJ}$$

$$W_{\text{izobar.}} = p_2 (V_3 - V_2) = 544.35 \cdot 10^2 \cdot \left(\frac{1}{6} - \frac{1}{3} \right) = -9073 \text{ kJ}$$

$$W_{\text{ukupno}} = W_{\text{izot.}} + W_{\text{izob.}} = -28985 \text{ kJ}$$

Primjer 4.5.

1 kg zraka temperature 20 °C treba ugrijati na 180 °C i to:

a) uz konstantan tlak,

b) uz konstantan volumen,

c) politropskom kompresijom (n = 1.2).

Treba izračunati promjenu entropije za sva tri slučaja.

Rješenje

a)

$$\Delta s = s_2 - s_1 = c_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{29.31}{29} \cdot 2.3 \log \frac{453}{293} = 0.440 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

b)

$$\Delta s = s_2 - s_1 = c_v \cdot \ln\frac{T_2}{T_1} = \frac{20.93}{29} \cdot 2.3\log\frac{453}{293} = 0.314\ \text{kJ kg}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

c)

$$\Delta s = s_2 - s_1 = c_n \cdot \ln\frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta s = c_v \cdot \frac{n-\kappa}{n-1} \cdot \ln\frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta \text{s} = \frac{20.93}{29} \cdot \frac{1.2-1.4}{1.2-1} \cdot 2.3\log\frac{453}{293} = -0.314\ \text{kJ kg}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

Primjer 4.6.

Nekom plinu dovodimo 334.94 kJ topline kod nepromijenjenog volumena te mu se pri tom mijenja temperatura s neke početne na neku konačnu. Ako tako zagrijani plin naknadno ekspandiramo adijabatski do iste početne temperature, koliko rada dobijemo ovom adijabatskom ekspanzijom?

Skica u *p, V* i *T, s* – dijagramu!

Rješenje

$$Q = U_3 - U_1 + W$$

Temperatura plina na kraju jednaka je početnoj temperaturi pa je prema tome

$$U_3 = U_1 .$$

Za vrijeme dovođenja topline uz konstantni volumen

$$W_v = 0 ,$$

a za vrijeme adijabatske promjene stanja

$$Q_{\text{adij.}} = 0$$

tako da mora biti

$$Q_v = W_{\text{adij.}} = 334.94\,\text{kJ}$$

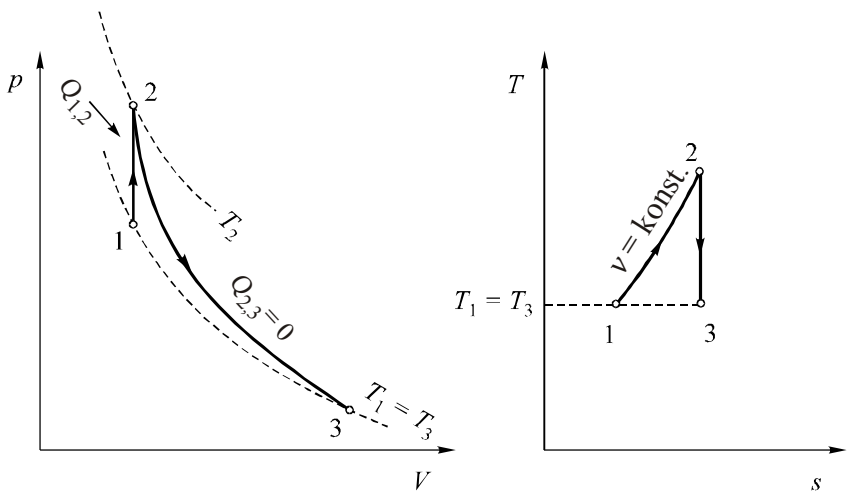
ili

$$Q_{1,2} = m \cdot c_v \cdot (T_2 - T_1) = 334.94\,\text{kJ}$$

$$(T_2 - T_1) = \frac{Q_{1,2}}{m \cdot c_v} = \frac{Q_{1,2}}{m \cdot \dfrac{R}{\kappa - 1}}$$

$$W_{2,3} = \frac{m \cdot (p_2 \cdot v_2 - p_3 \cdot v_3)}{\kappa - 1} = \frac{m \cdot R \cdot (T_2 - T_3)}{\kappa - 1} = \frac{m \cdot R \cdot (T_2 - T_1)}{\kappa - 1}$$

$$W_{2,3} = \frac{m \cdot R \cdot \dfrac{Q_{1,2}}{m \cdot \dfrac{R}{\kappa - 1}}}{\kappa - 1} = Q_{1,2} = 334.94\,\text{kJ}$$



Slika P4.6.

Primjer 4.7.

Zrak se komprimira politropski (n = 1.1) do tlaka 1471.00 kPa. Poslije toga plinu se dovodi toplina pri stalnom tlaku. Na kraju plin adijabatski ekspandira do početnog stanja. Početni tlak je 98.066 kPa, a temperatura 17 °C.

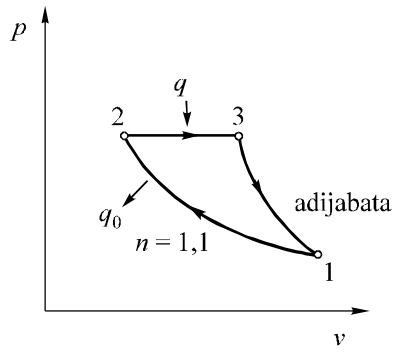
a) Skicirati proces u p, v – dijagramu i izračunati osnovne veličine stanja u karakterističnim točkama.

b) Naći koristan rad i izmijenjenu toplinu.

c) Odrediti η ciklusa.

d) Odrediti promjenu entropije pri politropskoj kompresiji.

Rješenje



Slika P4.7.

Stanje	p kPa	v $m^3\ kg^{-1}$	T K
1	98.066	0.85	290
2	1471.00	0.0723	371
3	1471.00	0.123	629

a)

$$p \cdot v = R \cdot T$$

$$v_1 = \frac{\frac{8.314}{29} \cdot 290}{98.066} = 0.85\,\mathrm{m}^3\ \mathrm{kg}^{-1}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} \rightarrow T_2 = 290 \cdot \left(\frac{1471.00}{98.066}\right)^{\frac{1.1-1}{1.1}} = 371\,\mathrm{K}$$

$$v_2 = \frac{\frac{8.314}{29} \cdot 371}{1471.00} = 0.0723\,\mathrm{m}^3\ \mathrm{kg}^{-1}$$

$$\frac{\mathrm{T}_3}{\mathrm{T}_1} = \left(\frac{\mathrm{p}_3}{\mathrm{p}_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \rightarrow \mathrm{T}_3 = 290 \cdot \left(\frac{1471.00}{98.066}\right)^{0.286} = 629\,\mathrm{K}$$

$$v_3 = \frac{\frac{8.314}{29} \cdot 629}{1471.00} = 0.123\,\mathrm{m}^3\ \mathrm{kg}^{-1}$$

b)

$$w = q - |q_0|$$

$$q_{2,3} = c_p \cdot (T_3 - T_2) = \frac{29.31}{29} \cdot (629 - 371) = 261\,\mathrm{kJ\ kg}^{-1}$$

$$q_{1,2} = c_n \cdot (T_2 - T_1) = c_v \cdot \frac{n-\kappa}{n-1}(T_2 - T_1) = \frac{20.93}{29} \cdot \frac{1.1-1.4}{1.1-1}(371 - 290)$$

$$q_{1,2} = -175.40\,\mathrm{kJ\ kg}^{-1}$$

$$w = 261 - |175.40| = 85.60\,\mathrm{kJ\ kg}^{-1}$$

c)

$$\eta = \frac{q - |q_0|}{q} = \frac{85.60}{261} = 0.33 \rightarrow 30\,\%$$

d)

$$s_2 - s_1 = c_n \cdot \ln\frac{T_2}{T_1} = \frac{20.93}{29} \cdot \frac{1.1 - 1.4}{1.1 - 1} \cdot \ln\frac{371}{290} = -0.533\,\text{kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Primjer 4.8.

Zrak tlaka $p_1 = 1176.8$ kPa, $t_1 = 20$ °C izobarno se širi do $v_2 = 3v_1$, a onda se izohorno hladi do stanja iz kojeg se adijabatskom kompresijom postiže početno stanje. Treba naći

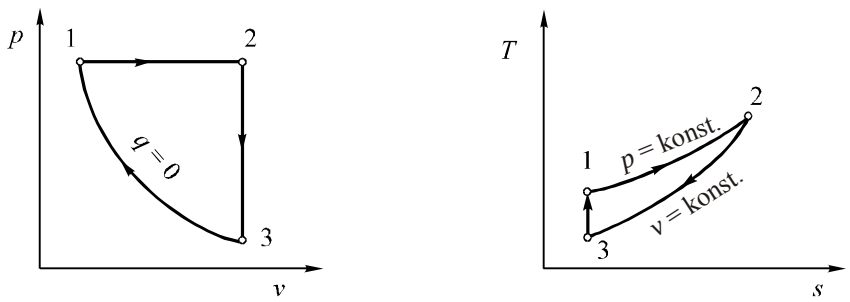
a) skicu u *p, v* i *T, s* – dijagramu

b) veličine *p, v* i *T* u karakterističnim točkama

c) izmijenjene topline i koristan rad.

Rješenje

a)



Slika P4.8.

b)

$$v_1 = \frac{R \cdot T_1}{p_1} = \frac{\frac{8.314}{29} \cdot 293}{1176.8} = 0.0714 \ \text{m}^3 \ \text{kg}^{-1}$$

$$v_2 = 3 \cdot v_1 = 3 \cdot 0.0714 = 0.2142 \ \text{m}^3 \ \text{kg}^{-1}$$

za p = konst.

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{v_2}{v_1} \rightarrow T_2 = T_1 \cdot \frac{v_2}{v_1} = 293 \cdot 3 = 879 \ \text{K}$$

ili

$$T_2 = \frac{p_2 \cdot v_2}{R} = \frac{1176.8 \cdot 0.2142}{\frac{8.314}{29}} = 879 \ \text{K}$$

$$v_3 = v_2 = 0.2142 \ \text{m}^3 \ \text{kg}^{-1}$$

adijabata 1 – 3

$$\frac{p_3}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_3}\right)^{\kappa} \rightarrow p_3 = p_1 \cdot \left(\frac{v_1}{v_3}\right)^{\kappa} = 1176.8 \cdot \left(\frac{1}{3}\right)^{1.4} = 252.77 \ \text{kPa}$$

$$T_3 = \frac{p_3 \cdot v_3}{R} = \frac{252.77 \cdot 0.2142}{\frac{8.314}{29}} = 189 \ \text{K}$$

c)

dovedena toplina

$$q_{1,2} = c_p \cdot (T_2 - T_1) = \frac{29.31}{29} \cdot (879 - 293) = 592.3 \ \text{kJ kg}^{-1}$$

odvedena toplina

$$q_{2,3} = c_v \cdot (T_3 - T_2) = \frac{20.93}{29} \cdot (189 - 879) = -498 \ \text{kJ kg}^{-1}$$

koristan rad

$$w = q_{1,2} - \left|q_{2,3}\right| = 94.3 \ \text{kJ kg}^{-1}$$

$$\eta = \frac{q - q_o}{q} = \frac{w}{q} = \frac{94.3}{592.3} = 0.16 \rightarrow 16\,\%$$

Primjer 4.9.

1 kmol zraka $t_1 = 25$ °C, $p_1 = 98.07$ kPa komprimira se politropski (n = 1.5) u stanje 2, a zatim se vrši adijabatska ekspanzija do $t_3 = 25$ °C te kompresija uz stalnu temperaturu na početni tlak. Pri izotermnoj kompresiji odvodi se 753.6 kJ kmol^{-1}.

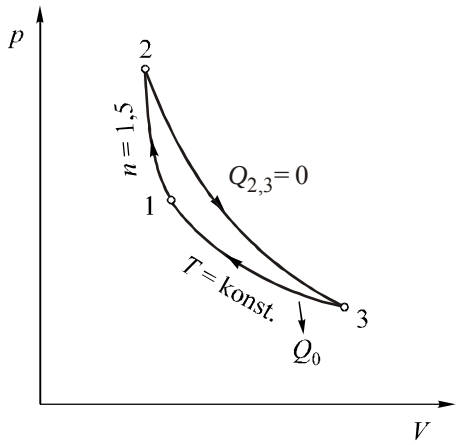
a) skica u p, V – dijagramu

b) veličine p, V, i T u karakterističnim točkama

c) izmijenjene topline, dobiveni rad i termički stupanj djelovanja.

Rješenje

a)



Slika P4.9.

b)

Stanje	p kPa	V m^3	T K
1	98.07	25.3	298
2	597.00	7.58	544
3	72.38	34.2	298

$$V_1 = \frac{n \cdot \mathrm{R} \cdot T_1}{\mathrm{p}_1} = \frac{1 \cdot 8.314 \cdot 298}{98.07} = 25.3\,\mathrm{m}^3$$

$$w_{3,1} = \frac{-753}{29} = -25.99\,\mathrm{kJ\,kg}^{-1}$$

$$w_{3,1} = R \cdot T \cdot \ln \frac{p_3}{p_1}$$

$$\ln \frac{p_3}{p_1} = \frac{-25.99}{\frac{8.314}{29} \cdot 298} = -0.304$$

$$p_3 = 72.38\,\mathrm{kPa}$$

$$V_3 = \frac{1 \cdot 8.314 \cdot 298}{72.38} = 34.2\,\mathrm{m}^3$$

Za točku 2 ne znamo nikakav parametar. Međutim, točka 2 je s točkom 1 povezana politropom, a s točkom 3 adijabatom, zato

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{n-1} \rightarrow \frac{298}{T_2} = \left(\frac{V_2}{25.3}\right)^{0.5}$$

$$\frac{T_3}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\kappa-1} \rightarrow \frac{298}{T_2} = \left(\frac{V_2}{34.2}\right)^{0.4} \rightarrow \left(\frac{V_2}{25.3}\right)^{0.5} = \left(\frac{V_2}{34.2}\right)^{0.4}$$

$$0.5 \log V_2 - 0.5 \log 25.3 = 0.4 \log V_2 - 0.4 \log 34.2$$

$$V_2 = 7.58\,\mathrm{m}^3$$

$$\frac{298}{T_2} = \left(\frac{7.58}{25.3}\right)^{0.5}$$

$$\log 298 - \log T_2 = 0.5 \log 0.3$$

$$T_2 = 544\,\mathrm{K}$$

$$p_2 = \frac{1 \cdot 8.314 \cdot 544}{7.58} = 597\,\mathrm{kPa}$$

c)

$$Q_{1,2} = n \cdot C_n \cdot (T_2 - T_1) = n \cdot C_v \cdot \frac{n-\kappa}{n-1}(T_2 - T_1)$$

$$Q_{1,2} = 1 \cdot 20.93 \cdot \frac{1.5-1.4}{1.5-1}(544-298) = 1030\,\mathrm{kJ}$$

$$Q_{2,3} = 0$$

$$Q_{3,1} = -753.6\,\mathrm{kJ}$$

$$W = Q_{1,2} - |Q_{3,1}| = 1030 - 753.6 = 276.4\,\mathrm{kJ}$$

$$\eta = \frac{W}{Q_{1,2}} = \frac{276.4}{1030} = 0.268 \rightarrow 26.8\,\%$$

Primjer 4.10.

Zrak tlaka 0.73 bar i temperature 20 °C komprimira se izotermno do stanja 2, a zatim politropski (n = 1.55) do stanja 3. Količina izmijenjene topline pri politropskoj kompresiji iznosi $Q_{2,3} = 1080\,\mathrm{kJ\,kmol^{-1}}$. Pri izotermnoj kompresiji odvodi se $760\,\mathrm{kJ\,kmol^{-1}}$ topline.Iz stanja 3 plin se izobarno širi do stanja 4 iz kojeg se izohorno vraća u početno stanje.

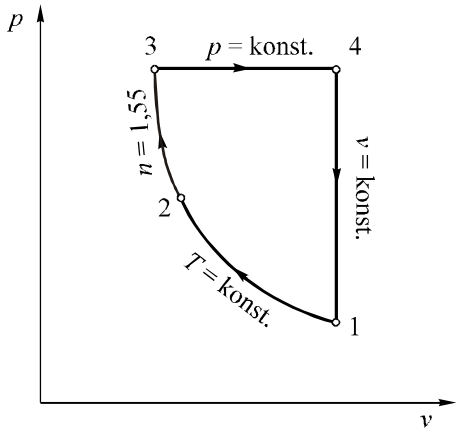
a) Skicirati proces u p, v – dijagramu.

b) Odrediti osnovne veličine stanja u karakterističnim točkama procesa.

c) Odrediti termodinamički stupanj iskorištenja.

Rješenje

a)



Slika P4.10.

b)

Stanje	p bar	v $m^3\ kg^{-1}$	T K
1	0.73	1.15	293
2	0.997	0.84	293
3	4.06	0.34	482
4	4.06	1.15	1628

$$v_1 = \frac{R \cdot T_1}{p_1} = \frac{\frac{8.314}{29} \cdot 293}{0.73 \cdot 10^2} = 1.15\ \mathrm{m^3\ kg^{-1}}$$

$$Q_{1,2} = W_{1,2} = R \cdot T_2 \cdot \ln \frac{p_1}{p_2} = -760\ \mathrm{kJ\ kmol^{-1}}$$

$$8.314 \cdot 293 \cdot \ln \frac{0.73}{p_2} = -760$$

$$\ln \frac{0.73}{p_2} = \frac{-760}{8.314 \cdot 293}$$

$$p_2 = 0.997\ \text{bar}$$

$$v_2 = \frac{R \cdot T_2}{p_2} = \frac{\frac{8.314}{29} \cdot 293}{0.997 \cdot 10^2} = 0.84\ \text{m}^3\ \text{kg}^{-1}$$

$$Q_{2,3} = C_n \cdot (T_3 - T_2) = C_v \cdot \frac{n-\kappa}{n-1}(T_3 - T_2)$$

$$1080 = (29.31 - 8.314) \cdot \frac{1.55 - 1.4}{1.55 - 1}(T_3 - 293)$$

$$T_3 = 482\ \text{K}$$

$$p_3 = \frac{R \cdot T_3}{v_3}$$

$$\frac{T_2}{T_3} = \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{n-1}$$

$$\left(\frac{T_2}{T_3}\right)^{\frac{1}{n-1}} = \frac{v_3}{v_2} \rightarrow v_3 = v_2 \cdot \left(\frac{T_2}{T_3}\right)^{\frac{1}{n-1}}$$

$$v_3 = 0.84 \cdot \left(\frac{293}{482}\right)^{\frac{1}{1.55-1}} = 0.34\ \text{m}^3\ \text{kg}^{-1}$$

$$p_3 = \frac{\frac{8.314}{29} \cdot 482}{0.34} = 406\ \text{kPa} = 4.06\ \text{bar}$$

$$p_4 = p_3 = 4.06\ \text{bar}$$

$$v_4 = v_1 = 1.15\ \text{m}^3\ \text{kg}^{-1}$$

$$T_4 = \frac{p_4 \cdot v_4}{R} = \frac{406 \cdot 1.15}{\frac{8.314}{29}} = 1628\ \text{K}$$

$$Q_{3,4} = C_p \cdot (T_4 - T_3) = 29.31 \cdot (1628 - 482) = 33589\ \text{kJ kmol}^{-1}$$

$$Q_{4,1} = C_v \cdot (T_1 - T_4) = (29.31 - 8.314) \cdot (293 - 1628) = -28030\ \text{kJ kmol}^{-1}$$

c)

$$\eta = \frac{Q_{3,4} + Q_{2,3} - Q_{1,2} - Q_{4,1}}{Q_{3,4} + Q_{2,3}} = \frac{33589 + 1080 - 760 - 28030}{33589 + 1080} = 0.17 \rightarrow 17\,\%$$

Primjer 4.11.

Plinska smjesa masenog sastava $N_2 : O_2 : CO_2 = 3 : 4 : 1$ temperature 30 °C i tlaka 1.2 bar započinje kružni proces politropskom kompresijom (n = 1.5) do stanja 2. Iz stanja 2 smjesa se adijabatski ekspandira do temperature 40 °C, odakle se izobarno hladi do stanja 4 ($v_4 = 1.169\ \mathrm{m^3\ kg^{-1}}$). Iz ovog stanja smjesa se izotermno komprimira u početno stanje.

($C_{p,\mathrm{CO_2}} = 35.08\ \mathrm{kJ\ kmol^{-1}\ K^{-1}}$)

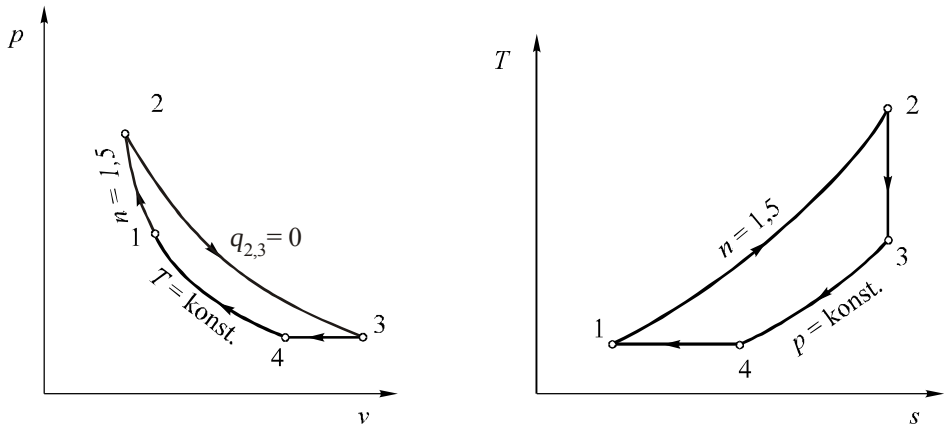
a) Skicirati proces u p, v i T, s – dijagramu.

b) Odrediti veličine p, v i T u karakterističnim točkama procesa.

c) Odrediti termodinamički stupanj iskorištenja.

Rješenje

a)



Slika P4.11.

b)

Stanje	p kPa	v $\mathrm{m^3\ kg^{-1}}$	T K
1	120	0.669	303
2	1706	0.114	734
3	68.69	1.208	313
4	68.69	1.169	303

$$\omega_{\mathrm{N_2}} = \frac{3}{8}, \quad \omega_{\mathrm{O_2}} = \frac{4}{8}, \quad \omega_{\mathrm{CO_2}} = \frac{1}{8}$$

$$R_s = \sum \omega_i \cdot R_i$$

$$R_s = \omega_{\mathrm{N_2}} \cdot R_{\mathrm{N_2}} + \omega_{\mathrm{O_2}} \cdot R_{\mathrm{O_2}} + \omega_{\mathrm{CO_2}} \cdot R_{\mathrm{CO_2}}$$

$$R_s = \frac{3}{8} \cdot \frac{8.314}{28} + \frac{4}{8} \cdot \frac{8.314}{32} + \frac{1}{8} \cdot \frac{8.314}{44} = 0.265\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}\ K^{-1}}$$

$$v_1 = \frac{R \cdot T_1}{p_1} = \frac{0.265 \cdot 303}{120} = 0.669\ \mathrm{m^3\ kg^{-1}}$$

$$p_4 = \frac{R \cdot T_4}{v_4} = \frac{0.265 \cdot 303}{1.169} = 68.69\ \mathrm{kPa}$$

$$p_3 = p_4 = 68.69\ \mathrm{kPa}$$

$$v_3 = \frac{R \cdot T_3}{p_3} = \frac{0.265 \cdot 313}{68.69} = 1.208\ \mathrm{m^3\ kg^{-1}}$$

Za stanje 2 ne znamo nikakav parametar. Međutim, točka 2 povezana je s točkom 1 politropom, a s točkom 3 adijabatom. Zato

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{\mathrm{n-1}} \rightarrow \frac{303}{T_2} = \left(\frac{v_2}{0.669}\right)^{1.5-1}$$

$$\frac{T_3}{T_2} = \left(\frac{v_2}{v_3}\right)^{\kappa\text{-}1} \rightarrow \frac{313}{T_2} = \left(\frac{v_2}{1.208}\right)^{\kappa-1}$$

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v}$$

$$c_p = \sum \omega_i \cdot c_{p,i}$$

$$c_p = \omega_{N_2} \cdot c_{p,N_2} + \omega_{O_2} \cdot c_{p,O_2} + \omega_{CO_2} \cdot c_{p,CO_2}$$

$$c_p = \frac{3}{8} \cdot \frac{29.31}{28} + \frac{4}{8} \cdot \frac{29.31}{32} + \frac{1}{8} \cdot \frac{35.08}{44} = 0.950 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$c_v = c_p - R_s = 0.950 - 0.265 = 0.685 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\kappa = \frac{0.950}{0.685} = 1.387$$

$$T_2 = \frac{303}{\left(\frac{v_2}{0.669}\right)^{0.5}}$$

$$T_2 = \frac{313}{\left(\frac{v_2}{1.208}\right)^{0.387}}$$

$$\frac{303}{\left(\frac{v_2}{0.669}\right)^{0.5}} = \frac{313}{\left(\frac{v_2}{1.208}\right)^{0.387}}$$

$$1.033 \cdot \left(\frac{v_2}{0.669}\right)^{0.5} = \left(\frac{v_2}{1.208}\right)^{0.387}$$

$$0.5 \cdot 1.033 \log v_2 - 0.5 \cdot 1.033 \log 0.669 = 0.387 \log v_2 - 0.387 \log 1.208$$

$$0.1295 \log v_2 = -0.1223$$

$$v_2 = 0.114 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$$

$$T_2 = \frac{303}{\left(\frac{0.114}{0.669}\right)^{0.5}} = 734 \text{ K}$$

$$p_2 = \frac{R \cdot T_2}{v_2} = \frac{0.265 \cdot 734}{0.114} = 1706\,\text{kPa}$$

c)

$$q_{1,2} = c_v \cdot \frac{n-\kappa}{n-1} \cdot (T_2 - T_1)$$

$$q_{1,2} = 0.685 \cdot \frac{1.5-1.387}{1.5-1} \cdot (734-303) = 66.72\ \text{kJ kg}^{-1}$$

$$q_{2,3} = 0$$

$$q_{3,4} = c_p \cdot (T_4 - T_3) = 0.950 \cdot (303-313) = -9.5\ \text{kJ kg}^{-1}$$

$$q_{4,1} = p_1 \cdot v_1 \cdot \ln\frac{p_4}{p_1} = 120 \cdot 0.669 \cdot \ln\frac{68.69}{120} = -44.79\ \text{kJ kg}^{-1}$$

$$\eta = \frac{q - q_o}{q} = \frac{66.72 - 9.5 - 44.79}{66.72} = 0.19 \rightarrow 19\,\%$$

Primjer 4.12.

Koliko rada u najpovoljnijem slučaju se dobije od 2 kmola CO_2 stanja $p_1 = 147.1$ kPa i $t_1 = 200$ °C ako je stanje okoline $p_0 = 98.07$ kPa i $t_0 = 20$ °C?

Rješenje

$$W_{\text{max.}} = U_1 - U_2 - T_0 \cdot (S_1 - S_2) + p_0 \cdot (V_1 - V_2)$$

$$U_1 - U_2 = n \cdot C_v \cdot (T_1 - T_2) = 2 \cdot (35.08 - 8.314) \cdot (473 - 293) = 9636\,\text{kJ}$$

$$S_1 - S_2 = n \cdot C_p \cdot \ln\frac{T_1}{T_2} - n \cdot \text{R} \cdot \ln\frac{p_1}{p_2}$$

$$S_1 - S_2 = 2 \cdot 35.08 \cdot 2.3 \log\frac{473}{293} - 2 \cdot 8.314 \cdot 2.3 \log\frac{147.1}{98.07} = 26.83\ \text{kJ K}^{-1}$$

$$T_0(S_1 - S_2) = 293 \cdot 26.83 = 7861\,\text{kJ}$$

$$p_0 \cdot (V_1 - V_2)$$

$$V_1 = \frac{2 \cdot 8.314 \cdot 473}{147.1} = 53.47\ \text{m}^3$$

$$V_2 = \frac{2 \cdot 8.314 \cdot 293}{98.07} = 49.68\ \text{m}^3$$

$$p_0 \cdot (V_1 - V_2) = 98.07 \cdot (53.47 - 49.68) = 372\,\text{kJ}$$

$$W_{\text{max.}} = 9636 - 7861 + 372 = 1403\,\text{kJ}$$

Primjer 4.13.

U rezervoaru volumena 0.3 m^3 nalazi se zrak pod tlakom od 4903.3 kPa i temperature 20 °C. Tlak i temperatura okoline su $p_0 = 98.07$ kPa i $t_0 = 20$ °C. Izračunati maksimalni rad koji se može dobiti od komprimiranog zraka u rezervoaru.

Rješenje

$$W_{\text{max.}} = p_1 \cdot V_1 \cdot \left(\ln \frac{p_1}{p_0} - 1 + \frac{p_0}{p_1} \right)$$

$$W_{\text{max.}} = 4903.3 \cdot 0.3 \cdot \left(2.3 \log \frac{4903.3}{98.07} - 1 + \frac{98.07}{4903.3} \right) = 4306\,\text{kJ}$$

ili

$$W_{\text{max.}} = U_1 - U_2 - T_0 \cdot (S_1 - S_2) + p_0 \cdot (V_1 - V_2)$$

$$T_1 = T_2 \ \rightarrow\ U_1 = U_2$$

$$W_{\text{max.}} = p_0 \cdot (V_1 - V_2) - T_0 \cdot (S_1 - S_2)$$

$$T_2 = T_1 \ \rightarrow\ S_1 - S_2 = m \cdot R \cdot \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$m = \frac{p_1 \cdot V_1}{R \cdot T_1} = \frac{4903.3 \cdot 0.3}{\frac{8.314}{29} \cdot 293} = 17.51\,\text{kg}$$

$$V_2 = \frac{p_1 \cdot V_1}{p_2} = \frac{4903.3 \cdot 0.3}{98.07} = 15\,\text{m}^3$$

$$W_{\text{max.}} = 98.07 \cdot (0.3 - 15) - 293 \cdot 17.51 \cdot \frac{8.34}{29} \cdot 2.3 \log \frac{98.07}{4903.3} = 4306\,\text{kJ}$$

Primjer 4.14.

U zatvorenom spremniku volumena 10 m^3 nalazi se plinska smjesa N_2 i He u masenom odnosu 6 : 8 pod nadtlakom od 1000 kPa i temperaturi 281 K. Smjesa se zagrije na 308 K. Barometarski tlak iznosi 1.013 bar.

a) Pod kojim će se nadtlakom nalaziti plinska smjesa nakon zagrijavanja?

b) Koliko bi se maksimalno moglo dobiti rada iz ovako nastale plinske smjese ako je stanje okoline $p_0 = 101.3$ kPa i $t_0 = 17$ °C?

Rješenje

a)

$$\omega_{N_2} = \frac{6}{14}$$

$$\omega_{He} = \frac{8}{14}$$

$$R_s = \sum \omega_i \cdot R_i = \omega_{N_2} \cdot R_{N_2} + \omega_{He} \cdot R_{He}$$

$$R_s = \frac{6}{14} \cdot \frac{8.314}{28} + \frac{8}{14} \cdot \frac{8.314}{4} = 1.315\,\text{kJ kg}^{-1}\,\text{K}^{-1}$$

$$p_a = p_m + p_b = 1000 + 101.3 = 1101.3\,\text{kPa}$$

$$m_s = \frac{p_1 \cdot V}{R_s \cdot T_1} = \frac{1101.3 \cdot 10}{1.315 \cdot 281} = 29.80\,\text{kg}$$

$$p_2 = \frac{m_S \cdot R_S \cdot T_2}{V} = \frac{29.80 \cdot 1.315 \cdot 308}{10} = 1207\,\text{kPa}$$

$$p_m = p_a - p_b = 1207 - 101.3 = 1106\,\text{kPa}$$

b)
$$W_{\text{max.}} = U_1 - U_2 - T_0 \cdot (S_1 - S_2) + p_0 \cdot (V_1 - V_2)$$
$$U_1 - U_2 = m_s \cdot c_{v,s} \cdot (T_1 - T_2)$$

$$c_{p,s} = \sum_{i=1}^{n} \omega_i \cdot c_{p,i} = \omega_{\text{N}_2} \cdot c_{p,\text{N}_2} + \omega_{\text{He}} \cdot c_{p,\text{He}}$$

$$c_{p,s} = \frac{6}{14} \cdot \frac{29.31}{28} + \frac{8}{14} \cdot \frac{20.93}{4} = 3.439\,\text{kJ kg}^{-1}\,\text{K}^{-1}$$

$$c_{v,s} = 3.439 - 1.315 = 2{,}124\,\text{kJ kg}^{-1}\,\text{K}^{-1}$$

$$U_1 - U_2 = 29.80 \cdot 2.124 \cdot (308 - 290) = 1139\,\text{kJ}$$

$$T_0 \cdot (S_1 - S_2) = T_0 \cdot \left(m_s \cdot c_{p,s} \cdot \ln\frac{T_1}{T_2} - m_s \cdot R_s \cdot \ln\frac{p_1}{p_2} \right) =$$

$$= 290 \cdot \left(29.80 \cdot 3.439 \cdot \ln\frac{308}{290} - 29.80 \cdot 1.315 \cdot \ln\frac{1207}{101.3} \right) = -26369\,\text{kJ}$$

$$p_0 \cdot (V_1 - V_2) = 101.3 \cdot \left(10 - \frac{m_S \cdot R_S \cdot T_2}{p_2} \right)$$

$$p_0 \cdot (V_1 - V_2) = 101.3 \cdot \left(10 - \frac{29.80 \cdot 1.315 \cdot 290}{101.3} \right) = -10351\ \text{kJ}$$

$$W_{\text{max.}} = 1139 + 26369 - 10351 = 17157\ \text{kJ}$$

Primjer 4.15.

U boci volumena 70 dm^3 nalazi se argon pod tlakom 11 bar i temperaturom koja je jednaka temperaturi okoline. Ako se uslijed zagrijavanja, argon u boci ugrije za 60 °C koliko bi rada u najpovoljnijem slučaju mogli dobiti iz tog plina nakon zagrijavanja? Stanje okoline je $p_0 = 1$ bar i $t_0 = 15$ °C.

Rješenje

$$m_{Ar} = \frac{p_1 \cdot V_1}{R_{Ar} \cdot T_1} = \frac{11 \cdot 10^2 \cdot 70 \cdot 10^{-3}}{\frac{8.314}{40} \cdot 288} = 1.29 \text{ kg}$$

$$p_1 = \frac{m_{Ar} \cdot R_{Ar} \cdot T_2}{V} = \frac{1.29 \cdot \frac{8.314}{40} \cdot 348}{70 \cdot 10^{-3}} = 1333\,\text{kPa}$$

$$W_{\text{max.}} = U_1 - U_2 - T_0 \cdot (s_1 - s_2) + p_0 \cdot (V_1 - V_2)$$

$$U_1 - U_2 = m \cdot c_v \cdot (T_1 - T_2) = 1.29 \cdot \frac{20.93 - 8.314}{40} \cdot (348 - 288) = 24.41\,\text{kJ}$$

$$T_2 = T_0$$

$$p_2 = p_0$$

$$T_0 \cdot (s_1 - s_2) = T_0 \cdot \left(m \cdot c_p \cdot \ln \frac{T_1}{T_2} - m \cdot R \cdot \ln \frac{p_1}{p_2} \right)$$

$$T_0 \cdot (s_1 - s_2) = 288 \cdot \left(1.29 \cdot \frac{20.93}{40} \cdot \ln \frac{348}{288} - 1.29 \cdot \frac{8.314}{40} \cdot \ln \frac{13.32}{1} \right) = -163.16\,\text{kJ}$$

$$p_0 \cdot (V_1 - V_2) = 1 \cdot 10^2 \cdot \left(70 \cdot 10^{-3} - \frac{m \cdot R \cdot T_2}{p_2} \right)$$

$$p_0 \cdot (V_1 - V_2) = 1 \cdot 10^2 \cdot \left(70 \cdot 10^{-3} - \frac{1.29 \cdot \frac{8.314}{40} \cdot 288}{1 \cdot 10^2} \right) = -70\,\text{kJ}$$

$$W_{\text{max.}} = 24.41 + 163.16 - 70 = 117.57\,\text{kJ}$$

Primjer 4.16.

Koliko se maksimalno može dobiti rada iz novonastale smjese ako se 700 dm^3 plina masenog sastava H_2 = 2 %, CO_2 = 38 % i N_2 = 60 %, temperature 127 °C i tlaka 2.65 bar pomiješa s 800 dm^3 plina masenog sastava CO = 25 % i N_2 = 75 % iste temperature i tlaka. Stanje okoline je normalno.

Podaci: $C_{p,CO_2} = 36.08\,\text{kJ kmol}^{-1}\,\text{K}^{-1}$.

Rješenje

$$W_{\max.} = U_1 - U_2 - T_0 \cdot (s_1 - s_2) + p_0 \cdot (V_1 - V_2)$$

$$m_s = m_{s,1} + m_{s,2}$$

$$m_{s,1} = \frac{p_1 \cdot V_1}{R_{s,1} \cdot T_1}$$

$$R_{s,1} = \sum_{i=1}^{n} \omega_i \cdot R_i$$

$$R_{s,1} = \omega_{H_2} \cdot R_{H_2} + \omega_{CO_2} \cdot R_{CO_2} + \omega_{N_2} \cdot R_{N_2}$$

$$R_{s,1} = 0.02 \cdot \frac{8.314}{2} + 0.38 \cdot \frac{8.314}{44} + 0.60 \cdot \frac{8.314}{28} = 0.333 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$m_{s,1} = \frac{2.65 \cdot 10^2 \cdot 700 \cdot 10^{-3}}{0.333 \cdot 400} = 1.393 \text{ kg}$$

$$m_{s,2} = \frac{p_2 \cdot V_2}{R_{s,2} \cdot T_2}$$

$$R_{s,2} = \sum_{i=1}^{n} \omega_i \cdot R_i$$

$$R_{s,2} = \omega_{CO} \cdot R_{CO} + \omega_{N_2} \cdot R_{N_2}$$

$$R_{s,2} = 0.25 \cdot \frac{8.314}{28} + 0.75 \cdot \frac{8.314}{28} = 0.297 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$m_{s,2} = \frac{2.65 \cdot 10^2 \cdot 800 \cdot 10^{-3}}{0.297 \cdot 400} = 1.784 \text{ kg}$$

$$m_s = 1.393 + 1.784 = 3.177 \text{ kg}$$

Sastav smjese nakon miješanja

$$m_{H_2} = \omega_{H_2} \cdot m_{s,1} = 0.02 \cdot 1.393 = 0.0279 \text{ kg}$$

$$m_{CO_2} = \omega_{CO_2} \cdot m_{s,1} = 0.38 \cdot 1.393 = 0.5293 \text{ kg}$$

$$m_{N_2} = \omega_{N_2} \cdot m_{s,1} = 0.60 \cdot 1.393 = 0.8358 \text{ kg}$$

$$m_{\mathrm{CO}} = \omega_{\mathrm{CO}} \cdot m_{s,2} = 0.25 \cdot 1.784 = 0.446\,\mathrm{kg}$$

$$m_{\mathrm{N_2}} = \omega_{\mathrm{N_2}} \cdot m_{s,2} = 0.75 \cdot 1.784 = 1.338\,\mathrm{kg}$$

Ukupna masa dušika

$$m_{\mathrm{N_2}} = 0.8358 + 1.338 = 2.1738\,\mathrm{kg}$$

$$\omega_{\mathrm{H_2}} = \frac{m_{\mathrm{H_2}}}{m_s} = \frac{0.0279}{3.177} = 0.009$$

$$\omega_{\mathrm{CO_2}} = \frac{m_{\mathrm{CO_2}}}{m_s} = \frac{0.5293}{3.177} = 0.166$$

$$\omega_{\mathrm{N_2}} = \frac{m_{\mathrm{N_2}}}{m_s} = \frac{2.1738}{3.177} = 0.685$$

$$\omega_{\mathrm{CO}} = \frac{m_{\mathrm{CO}}}{m_s} = \frac{0.446}{3.177} = 0.141$$

$$c_{p,s} = \sum_{i=1}^{n} \omega_i \cdot c_{p,i}$$

$$c_{p,s} = \omega_{\mathrm{H_2}} \cdot c_{p,\mathrm{H_2}} + \omega_{\mathrm{CO_2}} \cdot c_{p,\mathrm{CO_2}} + \omega_{\mathrm{N_2}} \cdot c_{p\,\mathrm{N_2}} + \omega_{\mathrm{CO}} \cdot c_{p,\mathrm{CO}}$$

$$c_{p,\mathrm{s}} = 0.009 \cdot \frac{29.31}{2} + 0.166 \cdot \frac{36.08}{44} + 0.685 \cdot \frac{29.31}{28} + 0.141 \cdot \frac{29.31}{28}$$

$$c_{p,\mathrm{s}} = 1.132\,\mathrm{kJ\,kg^{-1}\,K^{-1}}$$

$$R_s = \sum_{i=1}^{n} \omega_i \cdot R_i$$

$$R_s = \omega_{\mathrm{H_2}} \cdot R_{\mathrm{H_2}} + \omega_{\mathrm{CO_2}} \cdot R_{\mathrm{CO_2}} + \omega_{\mathrm{N_2}} \cdot R_{\mathrm{N_2}} + \omega_{\mathrm{CO}} \cdot R_{\mathrm{CO}}$$

$$R_s = 0.009 \cdot \frac{8.314}{2} + 0.166 \cdot \frac{8.314}{44} + 0.685 \cdot \frac{8.314}{28} + 0.141 \cdot \frac{8.314}{28}$$

$$R_s = 0.312\,\mathrm{kJ\,kg^{-1}\,K^{-1}}$$

$$c_{v,s} = c_{p,s} - R_s = 1.132 - 0.312 = 0.82\,\mathrm{kJ\,kg^{-1}\,K^{-1}}$$

$$V_s = V_1 + V_2 = 700 + 800 = 1500\ \text{dm}^3 = 1.5\ \text{m}^3$$

plin

$$T_1 = 400\ \text{K}$$

$$p_1 = 2.65\ \text{bar}$$

okolina

$$T_0 = T_2 = 273\ \text{K}$$

$$p_0 = p_2 = 1.013\ \text{bar}$$

$$U_1 - U_2 = m_s \cdot c_{v,s} \cdot (T_1 - T_2) = 3.177 \cdot 0.82 \cdot (400 - 273) = 331\ \text{kJ}$$

$$T_0 \cdot (s_1 - s_2) = T_0 \cdot \left(m \cdot c_{p,s} \cdot \ln \frac{T_1}{T_2} - m_s \cdot R_s \cdot \ln \frac{p_1}{p_2} \right)$$

$$T_0 \cdot (s_1 - s_2) = 273 \cdot \left(3.177 \cdot 1.132 \cdot \ln \frac{400}{273} - 3.177 \cdot 0.312 \cdot \ln \frac{265}{101.3} \right) = 115\ \text{kJ}$$

$$p_0 \cdot (V_1 - V_2) = 101.3 \cdot \left(1.5 - \frac{m_s \cdot R_s \cdot T_2}{p_2} \right)$$

$$p_0 \cdot (V_1 - V_2) = 101.3 \cdot \left(1.5 - \frac{3.177 \cdot 0.312 \cdot 273}{101.3} \right) = -118\ \text{kJ}$$

$$W_{\text{max.}} = 331 - 115 - 118 = 98\ \text{kJ}$$

Primjer 4.17.

a) Koliko se maksimalno može dobiti rada iz 2 m^3 plinske smjese masenog sastava CO_2 = 25 % i N_2 = 75 %, temperature 300 K i tlaka 2.1 bar ako je stanje okoline p_0 = 1.1 bar i t_0 = 15 °C?

b) Kolika bi bila radna sposobnost (eksergija) ovako nastale plinske smjese?

Podaci: $C_{p,CO_2} = 36.08\ \text{kJ kmol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$.

Rješenje

a)

$$2\,\mathrm{m}_n^3 = \frac{2}{22.414} = 0.089\,\mathrm{kmol}$$

$$R_s = \sum_{i=1}^{n} \omega_i \cdot R_i$$

$$R_s = \omega_{\mathrm{CO_2}} \cdot R_{\mathrm{CO_2}} + \omega_{\mathrm{N_2}} \cdot R_{\mathrm{N_2}}$$

$$R_s = 0.25 \cdot \frac{8.314}{44} + 0.75 \cdot \frac{8.314}{28} = 0.270\,\mathrm{kJ\,kg^{-1}\,K^{-1}}$$

$$M_s = \frac{\mathrm{R}}{R_s} = \frac{8.314}{0.27} = 30.79\,\mathrm{kg\,kmol^{-1}}$$

$$c_{p,s} = \sum_{i=1}^{n} \omega_i \cdot c_{p,i}$$

$$c_{p,s} = \omega_{\mathrm{CO_2}} \cdot c_{p,\mathrm{CO_2}} + \omega_{\mathrm{N_2}} \cdot c_{p\,\mathrm{N_2}}$$

$$c_{p,\mathrm{s}} = 0.25 \cdot \frac{36.08}{44} + 0.75 \cdot \frac{29.31}{28} = 0.99\,\mathrm{kJ\,kg^{-1}\,K^{-1}}$$

$$C_{p,s} = c_{p,s} \cdot M_s = 0.99 \cdot 30.79 = 30.48\ \mathrm{kJ\,kmol^{-1}\,K^{-1}}$$

$$c_{v,s} = c_{p,s} - R_s = 0.99 - 0.27 = 0.72\,\mathrm{kJ\,kg^{-1}\,K^{-1}}$$

$$C_{v,s} = c_{v,s} \cdot M_s = 0.72 \cdot 30.79 = 22.17\,\mathrm{kJ\,kmol^{-1}\,K^{-1}}$$

$$W_{\mathrm{max.}} = U_1 - U_2 - T_0 \cdot (s_1 - s_2) + p_0 \cdot (V_1 - V_2)$$

$$U_1 - U_2 = n_s \cdot C_{v,s} \cdot (T_1 - T_2) = 0.089 \cdot 22.17 \cdot (300 - 288) = 24\,\mathrm{kJ}$$

$$T_0 \cdot (s_1 - s_2) = T_0 \cdot \left(n_s \cdot C_{p,s} \cdot \ln\frac{T_1}{T_2} - n_s \cdot \mathrm{R} \cdot \ln\frac{p_1}{p_2} \right)$$

$$T_0 \cdot (s_1 - s_2) = 288 \cdot \left(0.089 \cdot 30.48 \cdot \ln\frac{300}{288} - 0.089 \cdot 8.314 \cdot \ln\frac{210}{110} \right) = -106\,\mathrm{kJ}$$

$$p_0 \cdot (V_1 - V_2) = 110 \cdot \left(\frac{n_s \cdot \mathrm{R} \cdot T_1}{p_1} - \frac{n_s \cdot \mathrm{R} \cdot T_2}{p_2} \right)$$

$$p_0 \cdot (V_1 - V_2) = 110 \cdot \left(\frac{0.089 \cdot 8.314 \cdot 300}{210} - \frac{0.089 \cdot 8.314 \cdot 288}{110} \right) = -97 \text{ kJ}$$

$$W_{\text{max.}} = 24 + 106 - 97 = 33 \text{ kJ}$$

b)

$$e = h_1 - h_0 - T_0 \cdot (s_1 - s_0)$$

$$e = h_1 - h_2 - T_0 \cdot (s_1 - s_2)$$

$$h_1 - h_2 = c_{p,s} \cdot (T_1 - T_2) = 0.99 \cdot (300 - 288) = 12 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$T_0 \cdot (s_1 - s_2) = T_0 \cdot \left(c_{p,s} \cdot \ln \frac{T_1}{T_2} - R_s \cdot \ln \frac{p_1}{p_2} \right)$$

$$T_0 \cdot (s_1 - s_2) = 288 \cdot \left(0.99 \cdot \ln \frac{300}{288} - 0.27 \cdot \ln \frac{210}{110} \right) = -38 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$e = 12 + 38 = 50 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Primjer 4.18.

Treba odrediti gubitak eksergije za 1 kg N_2 koji iz stanja $p_1 = 7$ bar i $T_1 = 770$ K prelazi u stanje $p_2 = 2$ bar i $T_2 = 320$ K ako je stanje okoline 283 K.

Rješenje

$$-\Delta e = h_1 - h_2 - T_0 \cdot (s_1 - s_2) = c_p \cdot (T_1 - T_2) - T_0 \cdot \left(c_p \cdot \ln \frac{T_1}{T_2} - R \cdot \ln \frac{p_1}{p_2} \right)$$

$$-\Delta e = 1.065 \cdot (770 - 320) - 283 \cdot 2.3 \cdot \left(1.065 \cdot \log \frac{770}{320} - \frac{8.314}{28} \cdot \log \frac{7}{2} \right)$$

$$-\Delta e = 317 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Primjer 4.19.

Treba odrediti gubitak eksergije zraka pri prigušivanju od $p_1 = 100$ bar na $p_2 = 50$ bar. Temperatura okoline je 300 K.

Rješenje

$$-\Delta e = e_1 - e_2 = h_1 - h_2 - T_0 \cdot (s_1 - s_2)$$

pri prigušivanju h = konst.

$$-\Delta e = -T_0 \cdot (s_1 - s_2) = T_0 \cdot R \cdot \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$-\Delta e = 300 \cdot \frac{8.314}{29} \cdot 2.3 \cdot \log \frac{100}{50} = 59.6 \text{ kJ kg}^{-1}$$

4.9. ISTJECANJE ILI STRUJANJE PLINOVA I PARA

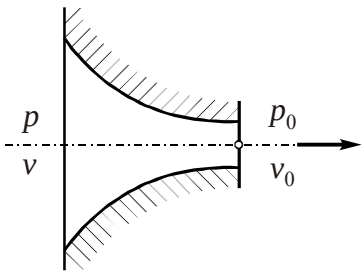
U tehničkim napravama i postrojenjima često se susreće strujanje (istjecanje) plinova i para: u cjevovodima za prijenos tvari i energije, u sapnicama u kojima se unutarnja energija plina ili pare pretvara u kinetičku, u turbostrojevima gdje se kinetička energija pretvara u mehaničku itd. Svim takvim procesima je zajedničko da plinovi ili pare struje kroz prostor omeđen stijenkama. To su cijevi konstantnog ili promjenjivog presjeka, prostor među lopaticama turbina i slično.

Strujanje kroz sapnice

Sapnice su kratke cijevi posebna oblika u kojima se potencijalna energija plina ili pare pretvara u kinetičku energiju. Budući da su one kratke, dopušteno je pretpostaviti da im se kroz stijenke ne dovodi i ne odvodi toplina. Stoga se strujanje kroz sapnice smatra adijabatskim; ono ima veliku važnost za sve vrste turbostrojeva.

4.9.1. Kinetička energija (rad) pri istjecanju; brzina istjecanja

Razmotrimo adijabatsko istjecanje bez trenja kroz konvergentnu sapnicu, slika 44.



Slika 44. Konvergentna sapnica

Ako se izraz za entalpiju diferencira, dobiva se

$$dh = du + p \cdot dv + v \cdot dp = \delta q + v \cdot dp \,,$$

odakle za adijabatsku promjenu stanja ($\delta q = 0$ i $q = 0$) slijedi

$$v \cdot dp = dh \,,$$

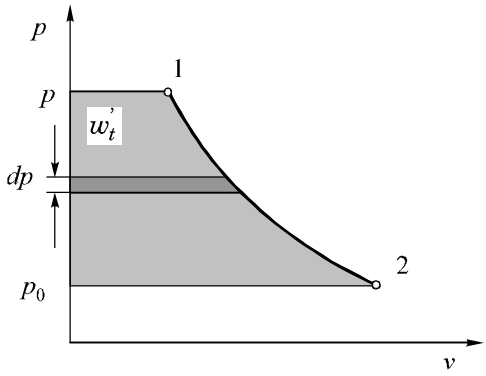
odnosno

$$-v \cdot dp = -dh \,.$$

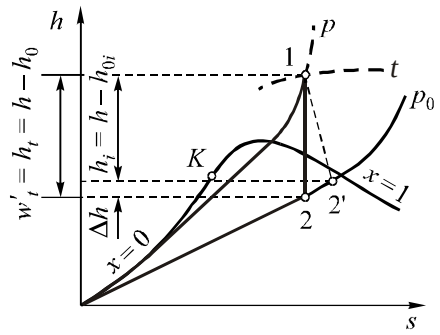
Rad pri adijabatskom istjecanju bez trenja, teoretski rad istjecanja w_t' 1 kg plina ili pare, dobiva se integriranjem posljednje jednadžbe, tj.

$$w_t' = \int_p^{p_0} -v \cdot dp = h - h_0 \,.$$

Iz tog izraza se vidi da će rad pri adijabatskom istjecanju biti u *p, v* – dijagramu, slika 45., predstavljen zasjenjenom površinom, a u *h*, *s* – dijagramu, slika 46. odsječkom na ordinati ($h_t = h - h_0$) koji se naziva toplinski pad.



Slika 45. Rad pri adijabatskom istjecanju u *p*, *v* – dijagramu



Slika 46. Rad pri adijabatskom istjecanju u *h*, *s* – dijagramu

Kako je rad pri istjecanju jednak kinetičkoj energiji, to je

$$\frac{\omega_0^2}{2} = w_t'$$

pa se, uz korištenje prethodnih jednadžbi dobiva teorijska brzina istjecanja

$$\omega_0 = \sqrt{2(h - h_0)}\,.$$

Pomoću *h*, *s* – dijagrama mogu se, dakle, lako izračunati rad i teorijska brzina istjecanja.

4.9.1.1. *Utjecaj trenja na istjecanje*

Pri istjecanju plina ili pare iz sapnice, kao i pri strujanju kroz kanale, uvijek postoji izvjesno trenje koje izaziva gubitak (smanjenje) toplinskog pada

$$\Delta h = h_t - h_i$$

(vidi sliku 46), a to znači smanjenje brzine istjecanja, odnosno rada (kinetičke energije) pri istjecanju pa ako se uvede koeficijent trenja φ, slijedi stvarna brzina istjecanja

$$\omega = \varphi \cdot \omega_0 = \sqrt{2(h - h_{0i})}\,,$$

odnosno stvarni (unutarnji) rad pri istjecanju 1 kg plina ili pare

$$w_i' = h_t - \Delta h = h_i$$

gdje je h_i stvarni (unutarnji) toplinski pad, dok gubitak rada (kinetičke energije) zbog trenja iznosi Δh.

5. STVARNI ILI REALNI PLINOVI I PARE

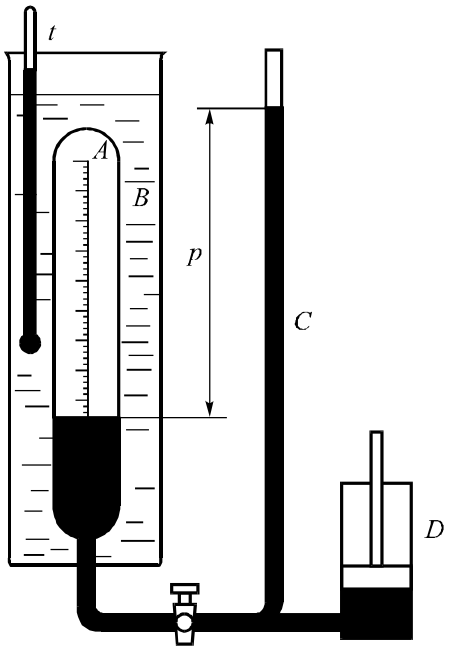
5.1. UKAPLJIVANJE I ISPARAVANJE

Kod uvođenja pojma idealnog plina i analiziranja promjene stanja došli smo do mnogih pojmova, izraza i zaključaka koji vrijede i za stvarne, odnosno realne plinove. Izrađena je termodinamička metoda u analizi pojava koje su vezane za pretvaranje toplinske energije u druge oblike energije. Prethodno je naglašeno da je glavna osobina idealnog plina što je vrlo daleko od uvjeta koji dovode do pretvaranja njegove plinske faze u tekuću fazu. U praksi, međutim, postoje stvarni plinovi, kao i mnogi procesi (isparavanje, kondenzacija, taljenje, skrutnjavanje, ...) pri kojima istovremeno postoje u ravnoteži plinska i tekuća, odnosno tekuća i kruta faza itd. (tzv. dvofazni i višefazni sustavi). Nužno je da i njih detaljnije razmotrimo, a time da razmotrimo i daljnju primjenu metoda termodinamike.

Eksperimenti koje su izvodili mnogi istraživači pokazali su da se karakteristična jednadžba stanja idealnog plina

$$p \cdot v = R \cdot T$$

ne može primijeniti i na stvarne plinove. Takav eksperiment moguće je izvesti pomoću jednostavnog laboratorijskog uređaja prikazanog na slici 47. Neka je u posudi A zatvoren 1 kg stvarnog (realnog) plina koji se želi ispitivati. Pomoću termostata B održava se određena stalna temperatura tijekom ispitivanja, koju pokazuje toplomjer *t*. Zatvoreni plin je moguće pri toj temperaturi komprimirati podizanjem žive u posudi A pomoću crpke D na sve manji volumen, što se može očitati na odgovarajućoj skali označenoj na posudi A. S promjenom volumena mijenjat će se i tlak, tj. tlak će rasti pri kompresiji, a to se može očitati na manometru C.

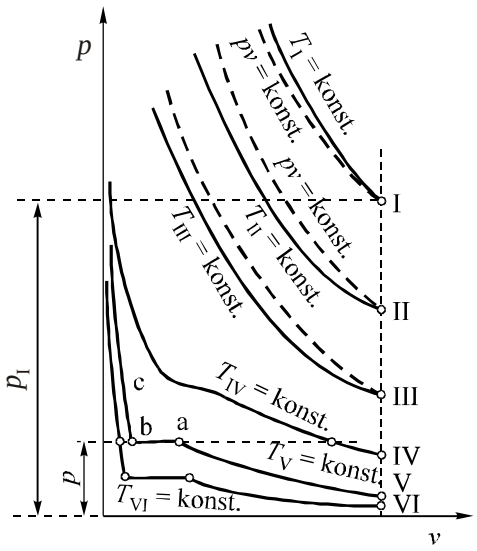


Slika 47. Shema laboratorijskog uređaja za ispitivanje ponašanja realnih plinova

Ako se početno stanje promatranog plina označi s I, kako je prikazano na slici 48., tj. da se plin na početku nalazi na relativno visokoj temperaturi pri tlaku p_{I} i volumenu *v*, tada će izotermna kompresija plina biti predstavljena krivuljom izoterme $T_{\mathrm{I}} = \text{konst.}$ koju dobivamo ucrtavanjem odgovarajućih vrijednosti tlaka i volumena pročitanih na skalama (podjelama) prikazane laboratorijske aparature.

Ako se, međutim, od istog početnog stanja nacrta istostrana hiperbola $p \cdot v = \text{konst.}$ (izoterma idealnog plina), ona se neće poklapati sa stvarnom izotermom $T_{\mathrm{I}} = \text{konst.}$, već će pri toj relativno visokoj temperaturi biti položena, npr. nešto ispod stvarne izoterme. Ako se ponovi isti eksperiment polazeći od istog početnog volumena, ali uz uspostavljanje, pomoću termostata, neke niže temperature T_{II}, tada će kompresija biti predstavljena izotermom $T_{\mathrm{II}} = \text{konst.}$ koja će ležati, npr. ispod izoterme $p \cdot v = \text{konst.}$ idealnog plina, ucrtane od istog početnog stanja II. Dalje, ponavljanjem eksperimenta od nekog početnog stanja

III, stvarna izoterma $T_{III} = \text{konst.}$ u početku kompresije bit će položenija, a kasnije strmija od izoterme $p \cdot v = \text{konst.}$ idealnog plina, dok će se pri još nižoj temperaturi izotermnom kompresijom od nekog početnog stanja IV, nakon izvjesne kompresije uočiti pojava deformacije izoteme $T_{IV} = \text{konst.}$



Slika 48. Uspoređivanje izotermi idealnog i stvarnih plinova

Proizlazi, ako se nekom stvarnom plinu određene temperature poveća tlak, istovremeno se povećava razlika u svojstvima tog plina u odnosu na idealni plin (odstupanje izoterme stvarnog plina od izoterme idealnog plina); razlika je to veća što je temperatura to niža. Tako će se, npr. kompresijom stvarnog plina od početnog stanja *V* po izotermi $T_V = \text{konst.}$ na nekoj relativno niskoj temperaturi, u nekom određenom stanju *a* zapaziti pojava magle na zidovima posude A, a izoterma će se lomiti prelazeći u pravac paralelan s osi apscise koja će, kao što se vidi, biti istovremeno i izobara (p = konst.) na odsječku *ab*. Kompresijom od *a* prema *b*, nakon pojave magle na zidovima posude A pojavit će se kapljice tekućine, tako da će do *b* sav plin biti preveden u tekućinu (tekuću fazu). Proces pretvaranja plinske faze neke tvari, pri određenim uvjetima tlaka i temperature, u tekuću fazu poznat je pod nazivom ukapljivanje ili kondenzacija. Kako se vidi, proces ukapljivanja odvija se u dvije faze (tekuće i plinske) pri čemu se odnos tekuće faze tog dvofaznog sustava u odnosu prema plinskoj fazi sve više povećava, tako da u stanju *b* imamo samo tekuću fazu promatrane tvari (vodu, tekući

zrak, tekući kisik, ugljikov dioksid itd). Obje su faze tijekom procesa ukapljivanja u ravnoteži jer su pri istoj i stalnoj temperaturi i tlaku. To znači da u ovom slučaju tlak i temperatura nisu međusobno neovisne veličine stanja, već je vrijednost jedne od njih uvijek uvjetovana vrijednošću druge. Međutim, zbog toga što se čitav, u ovom slučaju dvofazni sustav, iako iste tvari, sastoji od tekućine i plina, čiji su specifični volumeni, odnosno gustoće, različiti, to se i ravnoteža dvofaznog sustava tijekom kondenzacije ponekad naziva "heterogena" ravnoteža, za razliku od ravnoteže stanja nekog fizički homogenog tijela. Uočljivo je da se izotermna promjena stanja T_V = konst. odvijala tako da je u jednom dijelu procesa ($V - a$) postojala samo plinska faza, a u drugom dijelu plinska i tekuća faza ($a - b$), a u trećem dijelu ($b - c$) samo tekuća faza promatrane tvari.

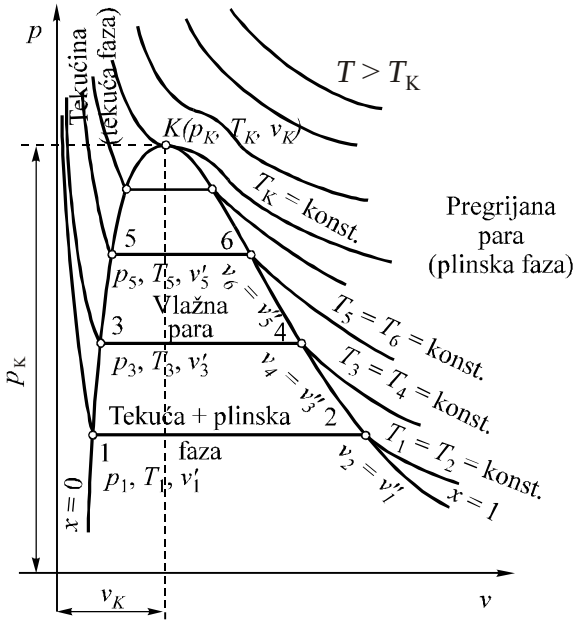
Za vrijeme kondenzacije tlak se ne mijenja. Tek nakon što se ukapljio sav plin i pri tom zauzeo volumen tekućine (vrele kapljevine), tlak će porasti vrlo naglo pri novom smanjivanju volumena ($b - c$). Ako pretpostavimo sada da se proces odvija u suprotnom smjeru, očito je da će u točki b nastupiti, suprotno kondenzaciji, proces isparavanja tekućine koji će trajati sve dok i posljednja kapljica tekućine ne ispari (stanje a). Temperatura će ostati konstantna tijekom procesa isparavanja, a počet će ponovo rasti tek daljnjim zagrijavanjem (pregrijavanjem) plinske faze promatrane tvari. Prema tome proizlazi da su proces kondenzacije (ukapljivanja) i proces isparavanja dva međusobno suprotna procesa. Oni su također, kako nam je poznato, i dva potpuno povrativa procesa, jer se odvijaju uz postojanje toplinske i mehaničke ravnoteže (p, T = konst.).

Potrebno je napomenuti da je svaki plin moguće, pri danim uvjetima tlaka i temperature, pretvoriti u tekućinu. Nekada su se oni plinovi koje nije bilo moguće, pri tadašnjim eksperimentalnim mogućnostima, pretvoriti u tekuće stanje (zrak, vodik itd.) nazivali "permanentnim plinovima", dok danas taj naziv gubi smisao.

Ako bi se prikazani eksperimenti izveli detaljnije, tj. za razne vrijednosti T = konst., tada bi snop izotermi imao izgled prikazan na slici 49. Kao što se vidi vodoravni odsječak na pojedinim izotermama, a to znači i dio na kojem se one poklapaju s odgovarajućim izobarama, duži je što su temperatura i odgovarajući tlak procesa kondenzacije, odnosno isparavanja, niži i obratno. Pri odgovarajućim uvjetima temperature i tlaka vodoravni odsječak postaje beskonačno mali (teži k nuli), tj. prelazi u točku K. Stanje koje odgovara točki K naziva se kritično stanje, a definirano je (određeno) kritičnom temperaturom (T_K), kritičnim tlakom (p_K) i kritičnim volumenom (v_K).

Kritično stanje (kritična točka K) predstavlja prijevojnu točku (točku infleksije) na kritičnoj izotermi T_K = konst. u kojoj je tangenta kritična izobara

p_K = konst. U kritičnom stanju, prilikom izvođenja eksperimenta, plinska faza se pretvara u tekuću fazu direktno, tj. bez prethodne pojave magle. Za razne tvari kritično stanje je različito, isto kao što je različito i vrelište, odnosno temperatura početka kondenzacije.

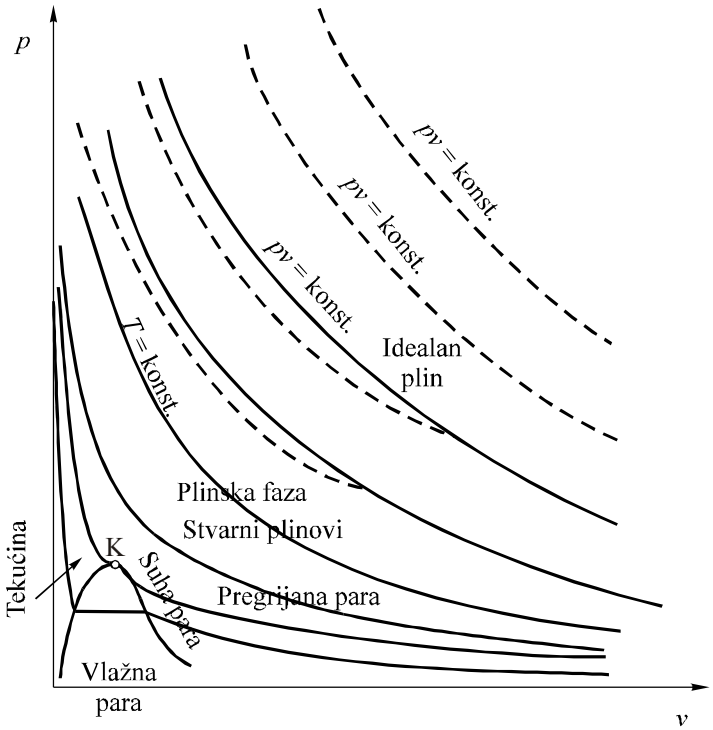


Slika 49. *p*, *v* – dijagram za realne plinove i pare

Sa slike 49. vidljivo je da s porastom tlaka raste i vrelište, tj. za promatranu tvar dobivaju se stanja 1 (p_1, T_1, v'_1), 3 (p_3, T_3, v'_3), 5 (p_5, T_5, v'_5), ... , K (p_K, T_K, $v_K = v'_K$). Ovim stanjima vrenja (početka isparavanja) odgovaraju potpuno određena stanja završetka isparavanja, odnosno početka kondenzacije, tj. 2 ($p_2 = p_1$, $T_2 = T_1$, $v_2 = v''_1$), 4 ($p_4 = p_3$, $T_4 = T_3$, $v_4 = v''_3$), 6 ($p_6 = p_5$, $T_6 = T_5$, $v_6 = v''_5$), ... , K (p_K, T_K, $v_K = v'_K = v''_K$).

Zapravo, kao što se vidi, geometrijsko mjesto svih vrelišta (početaka isparavanja) predstavlja krivulju 1, 3, 5, ... , K koja je dobila naziv **donja ili lijeva granična krivulja**, a geometrijsko mjesto svih točaka (stanja) završetaka isparavanja (početaka kondenzacije) daje krivulju 2, 4, 6, ... , K koja se naziva **gornja ili desna granična krivulja**. Jasno je da će se obje ove granične krivulje sastati u kritičnoj točki K.

Kao što je naziv "isparavanje" usvojen za proces pretvaranja tekuće faze neke tvari u plinsku fazu, tako je i plinska faza u uvjetima bliskim procesu kondenzacije dobila naziv "para". Za uvjete na desno od gornje granične krivulje – pregrijana para, za uvjete na samoj gornjoj graničnoj krivulji (kada nestanu kapljice tekućine) – suha para (suhozasićena para), a za uvjete između gornje i donje granične krivulje – vlažna para (mokra para) čiji je stupanj suhoće (obilježava se s x) toliko manji, odnosno stupanj vlažnosti ($1 - x$) toliko veći koliko je stanje vlažne pare bliže donjoj graničnoj krivulji. To znači da je stupanj suhoće na donjoj graničnoj krivulji jednak nuli ($x = 0$), a na gornjoj graničnoj krivulji $x = 1$. Kao što je vidljivo, stupanj suhoće brojčano predstavlja onu količinu suhe pare koja se nalazi u 1 kg vlažne pare. Važno je napomenuti da vlažna ili mokra i suha ili suhozasićena para na nekom određenom tlaku, kao što smo vidjeli, imaju temperaturu vrelišta na tom tlaku, a da je samo temperatura pregrijane pare veća od temperature vrelišta na tom tlaku. Koliko je pregrijanost pare veća, odnosno koliko je njena temperatura viša, za promatrani tlak, toliko je ona po svojim svojstvima bliža idealnom plinu, kako je to prikazano na slici 50.



Slika 50. Prikaz područja idealnog plina, realnih plinova, pregrijane, suhe i vlažne pare

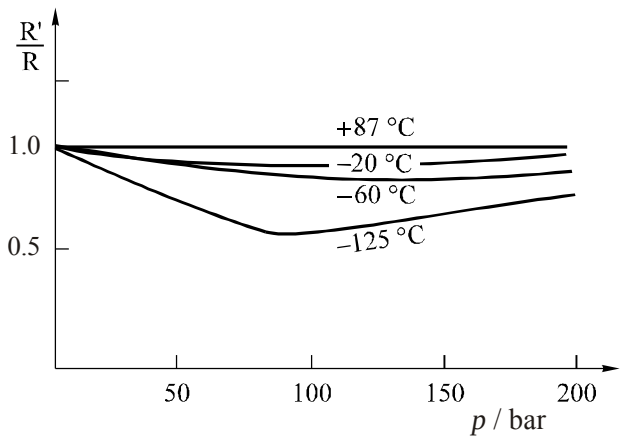
Na slici 51. prikazana je usporedba zraka, koji je u normalnim okolnostima po svojim svojstvima vrlo blizak idealnom plinu, s idealnim plinom. Hansen je, 1926. godine proučavao vrijednosti plinske konstante zraka

$$R' = \frac{p \cdot v}{T}$$

za razne tlakove i temperature i uspoređivao ih s vrijednošću plinske konstante R za zrak kao idealni plin.

$$\frac{R'}{R} = 1.0$$

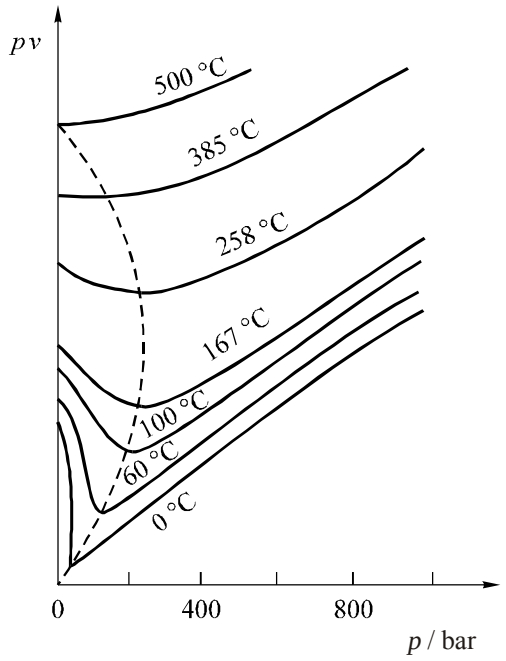
odgovaralo bi uvjetima za koje se zrak stvarno može smatrati idealnim plinom. Kao što se na slici 51. vidi, koliko je tlak zraka viši i temperatura niža toliko je njegovo odstupanje od svojstava idealnog plina veće.



Slika 51. Uspoređivanje zraka s idealnim plinom – Hansenov dijagram

Za prikazivanje i analiziranje odstupanja stvarnih plinova od idealnog plina vrlo je pogodan još i dijagram koji je uveo Amagat, a koji ima za ordinatu $p \cdot v$, a za apscisu p. Na slici 52. prikazano je odstupanje CO_2 od idealnog plina u Amagatovom dijagramu. Izoterme idealnog plina ($p \cdot v$ = konst.) na ovom dijagramu su pravci paralelni s osi apscise. Kako se vidi na slici, odstupanja stvarnih izotermi CO_2 od izotermi idealnog plina toliko su veća koliko je tlak viši i temperatura niža. Crtkana krivulja predstavlja geometrijsko mjesto mini-

muma na stvarnim izotermama. Minimum stvarne izoterme CO_2 za 500 °C nalazi se točno na osi ordinate, a tangenta u njemu (izoterma idealnog plina za 500 °C) poklapa se sa stvarnom izotermom do tlaka od 100 bar. To znači da se CO_2 na temperaturi od 500 °C praktički neće razlikovati od idealnog plina (do 100 bar) pa je zbog toga ta temperatura dobila naziv Boyleova temperatura (CO_2 se na 500 °C praktički pokorava Boyle-Mariotteovom zakonu), a krivulja koja povezuje minimume stvarnih izotermi – Boyleova krivulja.



Slika 52. Uspoređivanje CO_2 s idealnim plinom – Amagatov dijagram

Stvarni plin moguće je usporediti s idealnim i na taj način da se izvrši njegovo prigušivanje pri čemu je, kako znamo, entalpija konstantna (h = konst.). Kod idealnog plina mora pri tome biti konstantna temperatura jer entalpija idealnog plina ovisi samo o temperaturi. Međutim, kako je već prije prikazano, ako se kod stvarnog plina izmjere temperature prije i poslije prigušilišta, ustanovit će se da one nisu jednake jer entalpija stvarnog plina, osim o temperaturi, ovisi i o njegovoj gustoći (specifičnom volumenu). Ta pojava je poznata kao Joule-Thomsonov efekt.

Sva odstupanja stvarnih plinova od idealnog plina uzrokovana su, u prvom redu, činjenicom da se kod stvarnih, odnosno realnih plinova ne može zanemariti utjecaj međumolekulskih privlačnih sila koje su sve veće što je plin bliži uvjetima kondenzacije.

5.2. TALJENJE I SUBLIMACIJA

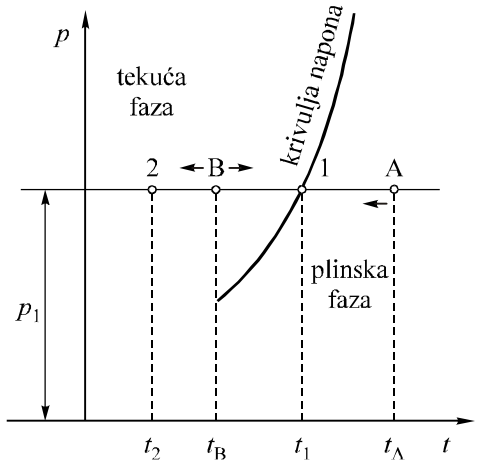
Analizirajući osobine realnih plinova u odnosu na idealni plin, uočljivo je da za svaku tvar postoje različiti uvjeti tlaka i temperature pri kojima se ona pretvara u tekuću fazu (kondenzacija) i obratno, iz tekuće u plinsku fazu (isparavanje). Pored *p*, *v* – dijagrama za prikazivanje faznih pretvorbi često je vrlo pogodan *p*, *t* – dijagram. Na slici 53. točka A predstavlja određeno stanje (p_1, t_A) promatranog plina u *p*, *t* – dijagramu. Ako se plin hladi, tj. ako mu se odvodi toplina pri stalnom tlaku, temperatura plina će se smanjivati sve do pojave kondenzacije (točka 1). Za vrijeme kondenzacije (ukapljivanja) temperatura će ostati konstantna sve dok se proces kondenzacije potpuno ne završi, a zatim će novim hlađenjem tekuće faze na istom tlaku temperatura ponovo opadati tako da će, npr. u stanju B, tekućina imati temperaturu

$$t_B < t_1 .$$

Ako bi se izvršio proces u suprotnom smjeru, tj. od B do A, u stanju 1 na temperaturi t_1 nastupilo bi isparavanje tekuće faze, odnosno od 1 do A novo zagrijavanje (pregrijavanje) plinske faze. Kako se vidi, stanje 1 predstavlja granicu između potpuno tekuće i potpuno plinske faze promatrane tvari na tlaku p_1. Za neke druge vrijednosti tlaka, manje ili veće od p_1, dobit će se čitav niz stanja (točaka) čije geometrijsko mjesto predstavlja krivulju napona, graničnu krivulju između tekuće i plinske faze promatrane tvari. Drugim riječima, krivulja napona predstavlja stanja u kojima se dvije faze (u ovom slučaju tekuća i plinska) neke tvari nalaze u ravnoteži.

Ako se, međutim, tekuća faza stanja B dalje hladi pri stalnom tlaku p_1, u nekom stanju 2, na temperaturi t_2, nastupit će proces njenog pretvaranja u krutu fazu – proces skrućivanja ili očvršćivanja, kako je prikazano na slici 54. Proces skrućivanja, analogno ukapljivanju (kondenzaciji) i isparavanju traje sve dok i posljednja čestica tekuće faze ne prijeđe u krutu fazu pri čemu temperatura t_2 ostaje konstantna i pored stalnog odvođenja topline. Temperatura se počinje smanjivati tek kada se kruta faza hladi, npr. od 2 do C, tako da se u stanju C dobiva kruta faza temperature

$$t_C < t_2 .$$



Slika 53. Krivulja napona između tekuće i plinske faze

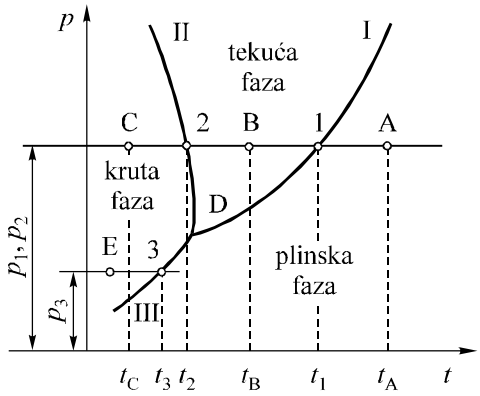
Pri suprotnom procesu, tj. zagrijavanjem krute faze stanja C, pri

$$p_2 = p_1 = \text{konst.},$$

u točki 2 počet će taljenje krute faze što znači da točka 2 predstavlja granicu između krute i tekuće faze promatrane tvari $p_2 = p_1$. Za razne vrijednosti tlaka, većeg ili manjeg od p_2, dobit će se krivulja napona II (krute i tekuće faze). Pri određenim uvjetima tlaka i temperature presjeći će se dobivene krivulje napona u točki D, kako je prikazano na slici 54. Točka D predstavlja takvo stanje u kojem neka tvar može biti i u krutom (čvrstom) i u tekućem i u plinovitom obliku, tj. ona predstavlja stanje u kojem se sve tri faze nalaze u ravnoteži. Ova točka je zbog toga i dobila naziv trojna točka.

Pri tlakovima ispod trojne točke kruta faza direktno prelazi u plinsku fazu. Proces direktnog pretvaranja krute u plinsku fazu poznat je pod nazivom sublimacija. Npr. ako se krutoj fazi promatrane tvari stanja E dovodi toplina, na određenoj temperaturi t_3 (točka 3) nastat će sublimacija, tj. točka 3 predstavlja stanje u kojem se kruta i plinska faza nalaze u ravnoteži, a krivulja III predstavlja krivulju napona krute i plinske faze.

Kao što je iz prikazanog uočljivo, pri faznim pretvorbama (plinske u tekuću fazu i obratno, krute u tekuću fazu i obratno itd.) i pored dovođenja, odnosno odvođenja topline temperatura ostaje konstantna. Stoga se dovedena, odnosno odvedena toplina pri faznim pretvorbama naziva latentna (skrivena) toplina.



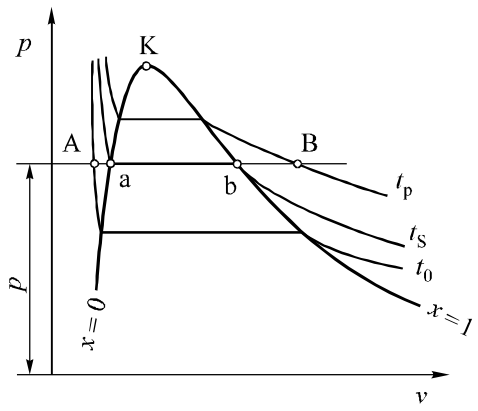
Slika 54. Krivulje napona između krute, tekuće i plinske faze

5.3. VODENA PARA

Vodena para ima vrlo značajnu ulogu u tehničkoj praksi, osobito kao radno tijelo u parnim strojevima i kao zagrijač (ogrjevni fluid) u mnogim industrijskim, sanitarnim i drugim toplinskim uređajima. Vodena para potrebna za ove svrhe dobiva se isparavanjem vode na određenom tlaku, višem od atmosferskog, u za to konstruiranim zatvorenim posudama poznatim pod nazivom parni kotlovi.

Ako je, npr. potreban radni tlak u parnom kotlu p i ako se parni kotao napaja vodom temperature t_0, tada početno stanje radnog tijela (vode) u parnom kotlu predstavlja točka A, kako je prikazano na slici 55. Voda toga stanja u parnom kotlu najprije se zagrijava dovođenjem topline pri stalnom tlaku, a temperatura joj raste sve dok se ne dostigne temperatura vrelišta t_s na tom tlaku, nakon čega počinje proces isparavanja vode (od a do b), a zatim pregrijavanje suhe (suhozasićene) pare (od b do B). Za vrijeme procesa isparavanja temperatura ostaje konstantna i pored dovođenja topline (latentne topline isparavanja), dok tijekom pregrijavanja pare njena temperatura raste do neke određene, tj. potrebne temperature pregrijavanja t_p, koja za promatranu masu vodene pare ovisi o količini topline dovedene tijekom pregrijavanja (od b do B). Kao što je vidljivo na slici 55., a i od ranije je poznato, stanja vrelišta (a) i završetka isparavanja (b), za određeni radni tlak p, također su potpuno određena. To znači da je i vrijednost latentne topline isparavanja za promatrani radni tlak

potpuno određena, dok vrijednosti topline potrebne za zagrijavanje vode, odnosno za pregrijavanje pare ovise o vrijednosti početne temperature vode t_0, odnosno određene, tj. potrebne temperature pregrijane vodene pare t_p.



Slika 55. *p*, *v* – dijagram za vodenu paru

5.3.1. Veličine stanja vodene pare

Veličine stanja vrele kapljevine, suhe i pregrijane pare prikazuju se u tablicama za vodenu paru. Kritično stanje (kritična točka) za vodenu paru ima sljedeće vrijednosti tlaka, temperature i specifičnog volumena:

$$p_k = 221.2\,\text{bar}, \quad t_k = 374\,°\text{C}, \quad v_k = 0.00306\,\text{m}^3\,\text{kg}^{-1}.$$

Veličine stanja vrele kapljevine označavaju se s h', v', u', s', a suhe pare s h'', v'', u'' i s'', osim tlaka i temperature koji se pišu bez tih oznaka jer se ne mijenjaju tijekom isparavanja.

Na temelju poznatog izraza za entalpiju, za stanje vrenja moguće je napisati, prema navedenom označavanju, sljedeći izraz

$$h' = u' + p \cdot v'$$

odakle je unutarnja energija u stanju vrenja

$$u' = h' - p \cdot v'.$$

Kako su vrijednosti p i v' do 100 °C relativno male, moguće je uzeti od 0 °C do 100 °C (zanemarujući umnožak $p \cdot v'$) da je praktički

$$u' \approx h' .$$

Entropiju u stanju vrenja može se izračunati iz općeg izraza za entropiju

$$ds = \frac{\delta q}{T} .$$

Za vodu će biti

$$ds = \frac{c \cdot dT}{T} .$$

Pretpostavljajući da je za vodu do 100 °C $c \approx 4.1868 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ i računajući od početnog stanja $t_0 = 0\,°\text{C}$ dobit će se u stanju vrenja na temperaturi T sljedeći izraz

$$s' - s_0 = 4.1868 \ln \frac{T}{273} ,$$

odnosno, obzirom na usvojeno $s_0 = 0$,

$$s = 4.1868 \ln \frac{T}{273} = 2.3 \cdot 4.1868 \log \frac{T}{273} = 9.63 \log \frac{T}{273} .$$

Za suhu paru tlak i temperatura su dani također u tablicama (dobivaju se direktnim mjerenjem), dok je ostale veličine stanja suhe pare moguće izračunati. Npr. specifični volumen suhe pare može se izračunati ako je još poznata i odgovarajuća jednadžba stanja. U okviru općih napora na istraživanju jednadžbe stanja realnih plinova, osobito se mnogo radilo na iznalaženju jednadžbe stanja vodene pare. Do sada je poznato preko stotinu takvih jednadžbi.

Budući da je prilikom isparavanja potrebno utrošiti latentnu toplinu isparavanja r, kJ kg^{-1}, i da je pri tome p = konst., na temelju jednadžbe

$$q_{1,2} = h_2 - h_1$$

može se napisati da je

$$r = h'' - h'$$

pa je entalpija suhe pare

$$h'' = h' + r .$$

Latentna toplina isparavanja može se izraziti također i vidu sljedeće jednadžbe

$$r = \rho + \psi$$

gdje je ρ, kJ kg^{-1}, unutarnja toplina isparavanja, a ψ, kJ kg^{-1}, vanjska toplina isparavanja.

Unutarnja toplina isparavanja u stvari je jednaka promjeni unutarnje energije tijekom isparavanja, tj.

$$\rho = u'' - u'$$

odakle je unutarnja energija suhe pare

$$u'' = u' + \rho .$$

Unutarnja toplina isparavanja ρ troši se na savladavanje međumolekulskih sila ("unutarnji rad"). Vanjska toplina isparavanja troši se na vanjski rad, tj.

$$\psi = p \cdot (v'' - v')$$

koji se obavlja pri isparavanju zbog povećavanja volumena. Latentna toplina isparavanja r najvećim dijelom se troši na povećanje unutarnje energije, dok se manjim dijelom troši na vanjski rad širenja čime se može opravdati ispravnost usvojenog naziva "latentna toplina" za r (isto kao i za ρ).

Ako se u izraz $r = h'' - h'$ uvrsti $h'' = u'' + pv''$ i $h' = u' + p \cdot v'$, dobiva se

$$r = u'' + p \cdot v' - u' - p \cdot v' = (u'' - u') + p \cdot (v'' - v'),$$

tj. izraz $r = \rho + \psi$. Promjena entropije tijekom isparavanja bit će

$$s'' - s' = \frac{r}{T_s}$$

gdje je T_s temperatura vrelišta (vlažne i suhe pare). Entropija suhe (suhozasićene) pare se može prikazati sljedećim izrazom

$$s'' = s' + \frac{r}{T_s} .$$

Vlažna (mokra) para sastoji se od suhe pare i vode koja vrije. Npr. 1 kg vlažne pare ima x kg suhe pare i $(1 - x)$ kg vode koja vrije. Prema tome veličine stanja vlažne pare predstavljaju zbroj odgovarajućih veličina stanja suhe pare i vode u

stanju vrenja pomnoženih s x, odnosno s $(1 - x)$. Tako možemo napisati sljedeće izraze:

specifični volumen vlažne pare

$$v = x \cdot v'' + (1 - x) \cdot v' = v' + x \cdot (v'' - v');$$

unutarnja energija vlažne pare

$$u = x \cdot u'' + (1 - x) \cdot u' = u' + x \cdot (u'' - u') = u' + x \cdot \rho;$$

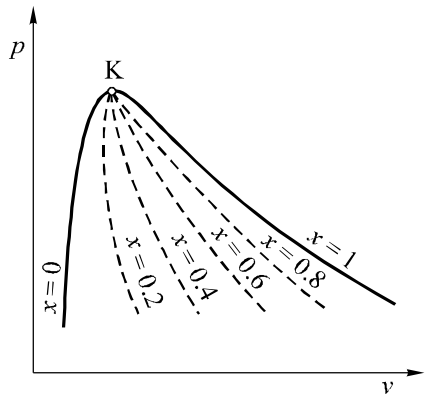
entalpija vlažne pare

$$h = x \cdot h'' + (1 - x) \cdot h'' = h' + x \cdot (h'' - h') = h' + x \cdot r;$$

entropija vlažne pare

$$s = x \cdot s'' + (1 - x) \cdot s' = s' + x \cdot (s'' - s') = s' + x \cdot \frac{r}{T_s}.$$

S obzirom na prethodno navedeno, vrijednost stupnja suhoće x (sadržaj pare) na donjoj graničnoj krivulji jednaka je nuli, a na gornjoj graničnoj krivulji jednaka je jedinici, tj. $x = 0$ i $x = 1$. Slijedi da će između gornje i donje granične krivulje postojati čitav snop krivulja s različitim vrijednostima stupnja suhoće većim od nule i manjim od jedinice, kako je prikazano na slici 56.



Slika 56. Krivulje stupnja suhoće (sadržaja para)

Iz prethodno napisanih jednadžbi slijedi

$$x = \frac{v - v'}{v'' - v'} \quad ; \quad x = \frac{u - u'}{u'' - u'}$$

$$x = \frac{s - s'}{s'' - s'} \quad ; \quad x = \frac{h - h'}{h'' - h'}$$

5.3.2. Pregrijana vodena para

Pregrijana para po svojim svojstvima u velikoj mjeri razlikuje se od vlažne i suhe pare. Pregrijana para je toliko bliža plinovima koliko joj je veće pregrijanje, tj. koliko je veća razlika njene temperature i temperature vrelišta na istom tlaku.

Termičke (temeljne) veličine stanja p i t pregrijane pare dobivaju se mjerenjem. Za dane (mjerene) vrijednosti p i t, specifični volumen v može se izračunati iz jednadžbe stanja. Vodena para, koja je tako važna, na žalost, odstupa od van der Waalsove jednadžbe zbog jake asocijacije njenih molekula. Zbog toga je predložen čitav niz poluempirijskih jednadžbi. Između ostalih poznate su Lindeova

$$p \cdot v = 0.462 \cdot T - p \cdot (1 + 0.000002 \cdot p) \cdot \left[0.031 \cdot \left(\frac{373}{T} \right)^3 - 0.0052 \right]$$

i Mollierova jednadžba stanja pregrijane vodene pare

$$p \cdot v = 0.462 \cdot T - \frac{2p}{\left(\frac{T}{100} \right)^{\frac{10}{3}}} - \frac{190 \cdot \left(\frac{p}{100} \right)^3}{\left(\frac{T}{100} \right)^{14}}$$

gdje je koeficijent uz T u prvom članu na desnoj strani kod obje jednadžbe zapravo plinska konstanta pregrijane vodene pare $R = 0.462\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}\ K^{-1}}$. Kao što je vidljivo, ove jednadžbe su vrlo složene i njihovo korištenje u svakodnevnoj praksi nije dobilo odgovarajuću primjenu. Praktični proračuni izvode se uz pomoć gotovih tablica pregrijane pare i odgovarajućih dijagrama koji se opet izrađuju na temelju mjerenih veličina (p i t) i jednadžbi stanja kao što su, npr. Lindeova i Mollierova. Za niže tlakove primjenjuje se relativno jednostavna Tumlirz-Lindeova jednadžba stanja za pregrijanu vodenu paru koja glasi

$$p \cdot (v + 0.016) = 0.462\,T\ .$$

Količina topline potrebna da bi se 1 kg suhe pare pri p = konst. pregrijao do temperature T_p, tzv. toplina pregrijanja q_p bit će

$$q_p = \int_{T_s}^{T_p} c_p dT = c_{p,\text{sr.}}\left(T_p - T_s\right)$$

gdje je c_p specifični toplinski kapacitet pregrijane pare pri stalnom tlaku, a $c_{p,\text{sr.}}$ njegova srednja vrijednost. Toplina pregrijavanja troši se jednim dijelom na rad širenja

$$w'_p = p\left(v_p - v''\right),$$

a drugim dijelom na povećanje unutarnje energije ($u_p - u''$). Stoga možemo napisati sljedeći izraz za q_p

$$q_p = u_p - u'' + p\left(v_p - v''\right) = h_p - h''$$

odakle je unutarnja energija pregrijane pare

$$u_p = u'' + q_p - p\left(v_p - v''\right),$$

odnosno entalpija pregrijane pare

$$h_p = h'' + q_p = h'' + c_{p\text{sr.}}\left(T_p - T_s\right)$$

ili

$$h_p = u_p + p \cdot v_p .$$

Entropija pregrijane pare može se dobiti iz sljedećeg izraza

$$ds = \frac{\delta Q}{T} = \frac{c_p \cdot dT}{T}$$

odakle je

$$s_p - s'' = \int_{T_s}^{T_p} \frac{c_p \cdot dT}{T} = c_{p,\text{sr.}} \ln \frac{T_p}{T_s} .$$

Specifični toplinski kapacitet pri stalnom tlaku, c_p pregrijane pare ovisi kako o temperaturi tako i o tlaku. Pronalaženje analitičke i grafičke ovisnosti

specifičnog toplinskog kapaciteta o temperaturi i tlaku iziskivalo je velike napore. Ovisnost specifičnog toplinskog kapaciteta pregrijane pare o tlaku izražena je toliko više koliko je temperatura pregrijane pare niža, tj. koliko je ona bliža dvofaznom području, odnosno gornjoj graničnoj krivulji. Ta ovisnost se smanjuje s povišenjem temperature tako da se pri dovoljno visokim temperaturama može zanemariti, npr. kod idealnog plina. Za jako pregrijanu paru njen specifični toplinski kapacitet c_p može se uzeti, s određenim približenjem, da je linearna funkcija temperature. Grafičku ovisnost $c_p = f\,(p,\, t)$ za visoke tlakove dali su Havliček i Miškovski, a analitičku ovisnost c_p o temperaturi i tlaku moguće je izraziti prilično složenim empiričkim formulama, npr. Knoblauchova formula. Izuzetno, za niske tlakove (približno ispod 0.1 bar), prema Mollieru, može se s dovoljnom točnošću napisati sljedeći izraz

$$c_p = 0.44 + 0.00013\,t\,.$$

Kao što je vidljivo, određivanje specifičnog toplinskog kapaciteta pregrijane vodene pare u znatnoj mjeri komplicira i otežava rješavanje praktičnih zadataka. Proračuni se pojednostavnjuju uvođenjem pojma srednjeg specifičnog toplinskog kapaciteta $c_{p,\mathrm{sr.}}$ kako je prethodno prikazano.

5.3.3. Toplinski (*T*, *s* –) dijagram za vodenu paru

Zanimat će nas, u prvom redu, konstrukcija graničnih krivulja u *T*, *s* – dijagramu, slika 57. Kao početno stanje uzima se $t_0 = 0\,°\mathrm{C}$ $\left(T_0 = 273\,\mathrm{K}\right)$, tako da promjena entropije, u odnosu na neku temperaturu *T*, ima sljedeću vrijednost

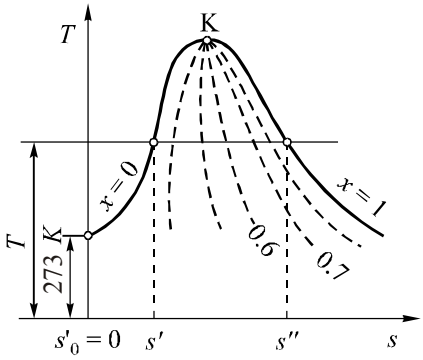
$$s' - s'_0 = \int_{T_0}^{T} c\,\frac{dT}{T}\,.$$

Za razne vrijednosti *T* dobit će se različite vrijednosti $s'\left(s'_0 = 0\right)$ pa prema tome i niz točaka čije geometrijsko mjesto predstavlja donju graničnu krivulju.

Konstrukciju gornje granične krivulje moguće je izvesti na taj način da se od pojedinih točaka na donjoj graničnoj krivulji nanose vrijednosti

$$s'' - s' = \frac{r}{T_s}\,.$$

Razumljivo je da u kritičnoj točki $(s'' - s')_K \to 0$ jer i $r \to 0$.



Slika 57. *T*, *s* – dijagram za vodenu paru

T, *s* – dijagram ima veliki značaj u proučavanju promjene stanja vodene pare. Isti princip, u pogledu konstruiranja *T*, *s* – dijagrama, vrijedi za sve realne plinove i pare.

5.3.4. Mollierov entalpija-entropija (*h*, *s* –) dijagram za vodenu paru

Donja i gornja granična krivulja u *h*, *s* – dijagramu mogu se najjednostavnije konstruirati pomoću vrijednosti h', h'', s' i s'' uzetih iz tablica. Izobare i izoterme u području vlažne pare u *h*, *s* – dijagramu su tangente na donju graničnu krivulju što se može lako dokazati, tj. tok izobara odredit ćemo iz izraza

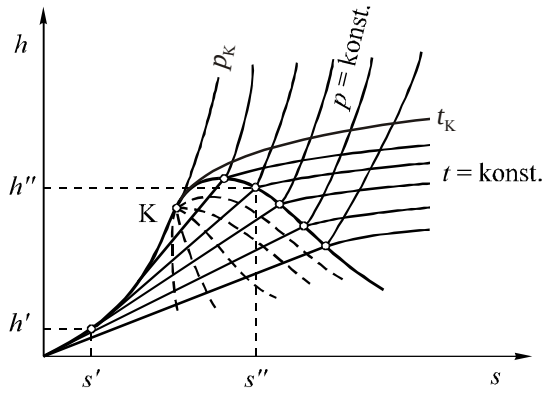
$$T \cdot ds = dh - v \cdot dp \, .$$

Odatle se dobiva za *p* = konst., tj. za *dp* = 0 koeficijent nagiba izobare

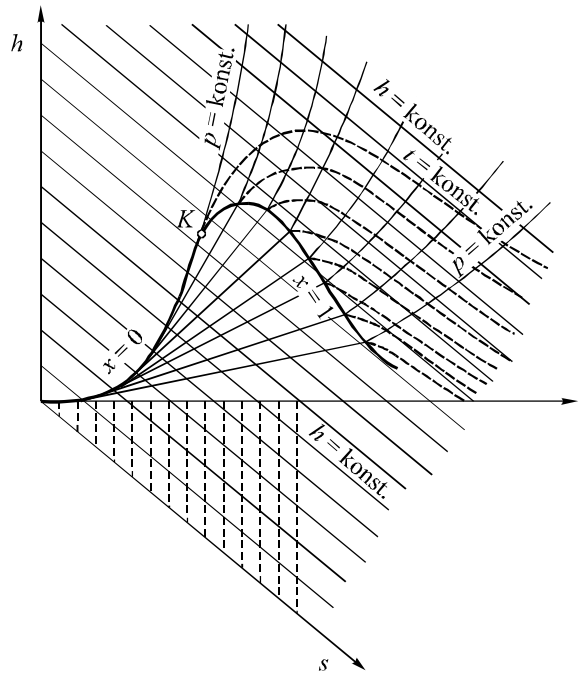
$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p = T \, .$$

Zato je koeficijent nagiba tangente svake izobare u bilo kojoj točki dijagrama jednak apsolutnoj temperaturi dotičnog stanja. Kako su u zasićenom području tlak i temperatura konstantni, izobare zasićenog područja su pravci. U pregrijanom području izobare su približno logaritamske krivulje. Na graničnoj krivulji prijelaz izobare iz zasićenog u pregrijano područje teče bez loma jer se tempe-

ratura, a prema prethodnoj jednadžbi i koeficijent nagiba kod ovog prijelaza samo postupno mijenja. Na slici 58. prikazan je Mollierov entalpija-entropija dijagram. Osobita je prednost *h*, *s* – dijagrama u tome da se izvršeni rad i izmijenjene topline prikazuju kao dužine, a ne kao površine kao u *T*, *s* – dijagramu. Prema prijedlogu Molliera može se površina slike bolje iskoristiti ako se upotrijebi kosokutni koordinatni sustav, slika 59.



Slika 58. Mollierov *h*, *s* – dijagram za vodenu paru.



Slika 59. *h*, *s* – dijagram u kosokutnom koordinatnom sustavu
U području vlažne pare bit će

$$h = h' + r \cdot x \quad \text{i} \quad s = s' + \frac{r}{T_s} \cdot x$$

odakle se nakon uvrštavanja vrijednosti za $r \cdot x$ dobiva

$$h = h' - T_s \cdot s' + T_s \cdot s \,.$$

U posljednjoj jednadžbi za $p =$ konst. bit će i $h' - T_s \cdot s' = b =$ konst. pa je

$$h = T_s \cdot s + b$$

što će u *h*, *s* – dijagramu biti pravac s koeficijentom T_s čime se potvrđuje prethodni izraz

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p = T \,.$$

Dužina izobara, pa prema tome i točke na gornjoj graničnoj krivulji, nalazi se iz izraza $h'' - h' = r$ i $s'' - s' = \frac{r}{T_s}$. Granična izobara (kroz kritičnu točku) ima nagib $\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p = T_\mathrm{K}$, a dužina joj teži nuli, pošto joj $r \to 0$, $(h'' - h')_\mathrm{K} \to 0$ i $(s'' - s')_\mathrm{K} \to 0$. Dok se izobare i izoterme u području vlažne pare poklapaju, dotle se one u podrčju pregrijane pare razdvajaju u posebne krivulje.

Mollierov *h*, *s* – dijagram ima veliko praktično značenje i primjenu u toplinskim proračunima parnih motora kao i pri rješavanju brojnih zadataka iz teorije i prakse.

5.3.5. Promjene stanja vodene pare

Razmatrat ćemo pojedine slučajeve promjene stanja u *p*, *v* –, *T*, *s* – i *h*, *s* – dijagramu. Za svaku promjenu stanja analizirat ćemo, u prvom redu, količinu izmijenjene topline i izvršeni rad.

Izobarna promjena stanja – (*p* = konst.)

Na dijagramima, slika 60., prikazana je izobarna promjena stanja za slučaj kada je cjelokupna promjena stanja u području vlažne pare, zatim kada promjena stanja počinje u području vlažne pare, a završava u području pregrijane pare te kada je cjelokupna promjena stanja u području pregrijane pare. Količina topline i rad za sve slučajeve mogu se izračunati prema poznatim jednadžbama

$$q = u_2 - u_1 + p \cdot (v_2 - v_1),$$

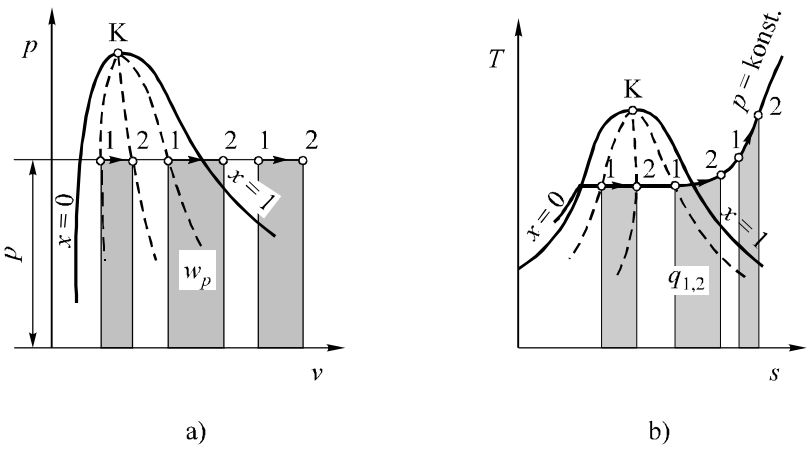
odnosno

$$q = h_2 - h_1$$

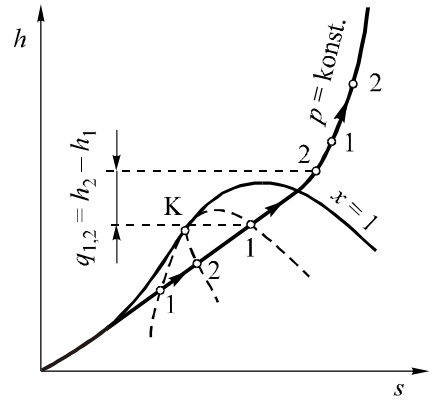
i

$$w = p \cdot (v_2 - v_1).$$

Veličine stanja v_1, v_2, u_1, u_2, h_1 i h_2 za svaki od tri promatrana slučaja izračunavaju se iz poznatih jednadžbi za vlažnu paru i pregrijanu paru. Zasjenjene površine u *p*, *v* –dijagramu predstavljat će rad, a u *T*, *s* –dijagramu količine topline za svaki pojedini slučaj, dok će u *h*, *s* –dijagramu, slika 61., količine topline predstavljati odgovarajući odsječci na ordinati *h*.



Slika 60. Izobarna promjena stanja vodene pare u *p*, *v* – i *T*, *s* –dijagramu

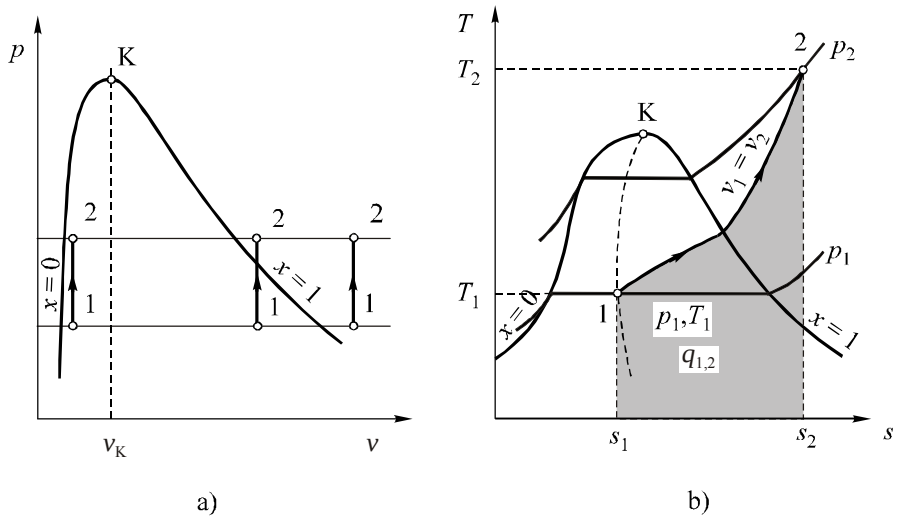


Slika 61. Izobarna promjena stanja vodene pare u *h*, *s* – dijagramu

Izohorna promjena stanja – (*v* = konst.)

Analizirat ćemo tri analogna slučaja kao i pri *p* = konst. Budući da je kod *v* = konst. rad jednak nuli tražena količina topline može se izračunati iz sljedećeg izraza

$$q = u_2 - u_1$$



Slika 62. Izohorna promjena stanja vodene pare u *p*, *v* – i *T*, *s* –dijagramu

pod uvjetom da se u_1 i u_2 izračunaju za svaki pojedini slučaj iz odgovarajućih jednadžbi kao i za p = konst. Izohornu promjenu stanja najzgodnije je promatrati u p, v – dijagramu, slika 62.a. Interesantno je, između ostalog, pri tome znati da li se promatrana promjena odigrava pri $v > v_K$ ili pri $v < v_K$. U prvom slučaju povećava se stupanj suhoće kada se toplina dovodi vlažnoj pari promatranog početnog stanja 1, dok se u drugom slučaju povećava njen stupanj vlažnosti.

Izotermna promjena stanja – (*T* = konst.)

Razmotrit ćemo izotermnu promjenu stanja čije se početno stanje 1 nalazi u području vlažne pare, a krajnje stanje 2 u području pregrijane pare. U ovom slučaju, količina topline može se izračunati iz izraza

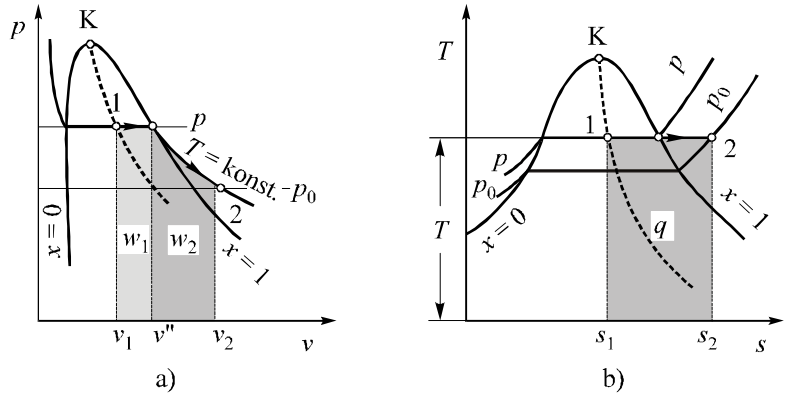
$$q = T \cdot (s_2 - s_1)$$

gdje će, prema prethodnim izrazima i oznakama na slici 63. (T, s – dijagram), biti

$$s_1 = s' + x_1 \cdot \frac{r}{T_s} \quad \text{i} \quad s_2 = s'' + c_{p,\text{sr.}} \cdot \ln \frac{T_p}{T_s} .$$

Međutim, prema oznakama na slici 63. (p, v – dijagram) rad će predstavljati zbroj

$$w = w_1 + w_2 .$$



Slika 63. Izotermna promjena stanja vodene pare u p, v – i T, s –dijagramu

Ovdje je

$$w_1 = p \cdot (v'' - v_1)$$

$$w_2 = \int_{v''}^{v_2} p \cdot dv .$$

Primjenom Tumlirz-Lindeove jednadžbe, dobiva se sljedeći izraz za w_2

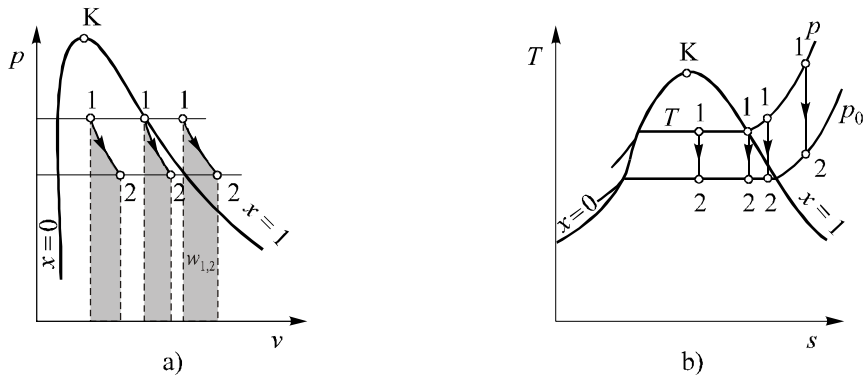
$$w_2 = 0.462 \cdot T \cdot \ln \frac{p}{p_0} .$$

Adijabatska (izentropska) promjena stanja – (*s* = konst.)

Budući da je u ovom slučaju $q_{1,2} = 0$, rad se može izračunati iz sljedećeg izraza

$$w_{1,2} = u_1 - u_2$$

na taj način što se u_1 i u_2 nalaze pomoću prethodno navedenih izraza, ovisno o tome da li se promatrana adijabatska promjena stanja zbiva samo u području vlažne ili samo pregrijane pare ili pak djelomično u području pregrijane, a djelomično u području vlažne pare, slika 64.



Slika 64. Adijabatska promjena stanja vodene pare u *p*, *v* – i *T*, *s* –dijagramu

Za adijabatsku promjenu stanja vlažne pare Zeuner je našao da je s dovoljnom točnošću moguće uporabiti izraz

$$p \cdot v^{\kappa} = \text{konst.}$$

samo što je u ovom slučaju κ sasvim empirička veličina, a ne kao za idealan plin omjer specifičnih toplina $\frac{c_p}{c_v}$, tj. i jednadžba adijabate ovdje ima sasvim empirijski karakter. U području vlažne pare, a u blizini gornje granične krivulje, za vodenu paru tlaka od 25 bar, vrijednost κ = 1.135. Prema Mollieru, jednadžba gornje granične krivulje za vodenu paru je

$$p \cdot v''^{1.07} = \text{konst.}$$

Za pregrijanu paru κ = 1.3. U području vlažne pare $c_p \to \infty$ jer se pri p = konst. može dovoditi i vrlo velika količina topline (toplina isparavanja), a da pri tome temperatura vlažne (mokre) pare ne raste, dok c_v ima sasvim određene konačne vrijednosti.

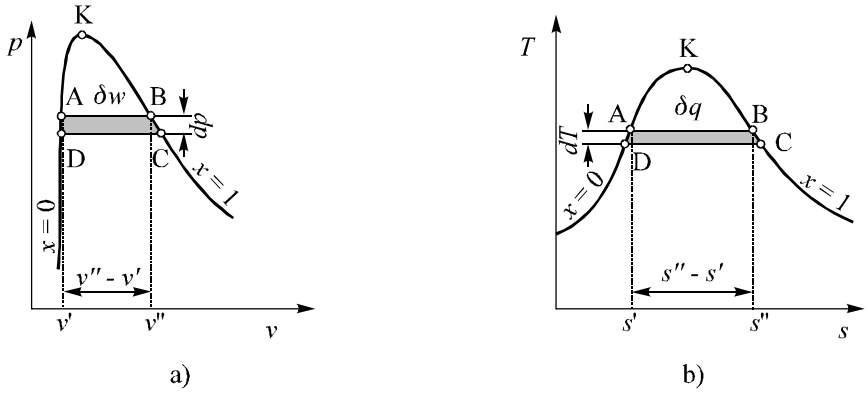
Rad pri adijabatskoj promjeni stanja vodene pare može se izračunati i na temelju poznatih jednadžbi

$$w_{1,2} = \frac{1}{\kappa - 1}\left(p_1 v_1 - p_2 v_2\right) = \frac{p_1 v_1}{\kappa - 1}\left[1 - \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\kappa - 1}\right] = \frac{p_1 v_1}{\kappa - 1}\left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa - 1}{\kappa}}\right]$$

s time da se za κ uzima odgovarajuća empirijska vrijednost, a ne omjer specifičnih toplina kao za idealni plin.

5.3.6. Clapeyron-Clausiusova jednadžba

Na slici 65., u p, v – i T, s – dijagramu, prikazani su elementarni ciklusi ABCD koji su sastavljeni od dvije izobare, odnosno izoterme i iz elementarnih dijelova gornje i donje granične krivulje. Ako su elementarni dijelovi graničnih krivulja dovoljno mali, moguće ih je aproksimirati adijabatama. Dakle, vrelom vodom zadanog tlaka i temperature, točka A, izvodimo uski (elementarni) kružni proces kojim se voda dovođenjem topline isparava do stanja B. Suhozasićena para neka ekspandira duž granične krivulje do C da bi se pri tom nižem tlaku odvođenjem topline kondenzirala u stanje D. Kompresijom od D do A zatvaramo taj elementarni proces.



Slika 65. Elementarni proces za izvod Clapeyron-Clausiusove jednadžbe

Odvija li se taj kružni proces između vrlo bliskih temperatura T i (T + dT), a prema tome i između vrlo bliskih tlakova p i ($p + dp$), dobiva se neki mali rad δw koji se u p, v – i T, s – dijagramu predočuje površinama kako je prikazano na slici 65. Prema slici 65.b (T, s – dijagram) je

$$\delta w = (s'' - s')dT ,$$

a prema slici 65.a (p, v – dijagram) je

$$\delta w = (v'' - v') \cdot dp .$$

Budući da δw u oba slučaja predočuje isti rad, slijedi

$$s'' - s' = (v'' - v')\frac{dp}{dT} .$$

Za promatranu temperaturu T vrijedi izraz

$$s'' - s' = \frac{r}{T} ,$$

a time

$$r = T \cdot (v'' - v')\frac{dp}{dT} .$$

To je vrlo važna Clapeyron-Clausiusova jednadžba. Ona daje vezu između topline isparavanja r i krivulje napetosti $p = f(T)$. Diferencijalni kvocijent $\frac{dp}{dT}$

označuje koeficijent nagiba krivulje za onu temperaturu zasićenja T na koju se odnosi r i $(v'' - v')$. Prema tome, ako je poznat tok krivulje napetosti, može se mjerenjem veličine $(v'' - v')$ računski odrediti toplinu isparavanja r bez ikakvih kaloričkih mjerenja. Clapeyron-Clausiusova jednadžba može se primijeniti i za područje vlažne pare (za procese isparavanja i kondenzacije) i na područja prijelaza između drugih agregatnih stanja kod kojih se konstantne temperature i konstantni tlakovi međusobno uvjetuju (taljenje, skrućivanje i sublimacija).

5.4. KRUŽNI PROCESI S PAROM KAO RADNOM TVARI

5.4.1. Općenito o procesima s parom kao radnom tvari

U parnom stapnom stroju ili parnoj turbini izvodi se samo dio kružnog procesa, a za ostali tok kružnog procesa potrebna je napojna crpka ili parni kotao. Naime, u parni stapni stroj ili, kako se češće naziva, parni stroj struji para iz parnog kotla gdje ekspandira djelujući na stap, a on u drugom stapaju istiskuje već ekspandiranu paru iz cilindra. Prema tome, za razliku od stapnih strojeva s unutarnjim izgaranjem, samo dio kružnog procesa odvija se u parnom stroju; za kompresiju radne tvari potrebna je napojna crpka, a za zagrijavanje i isparavanje vode parni kotao. Stoga kružne procese s parom kao radnom tvari treba promatrati kao cjelinu.

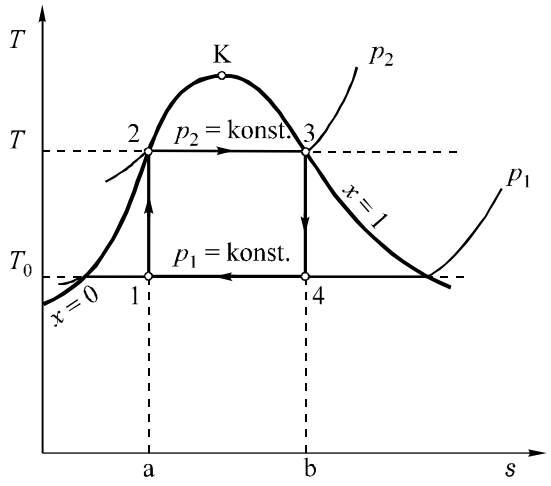
Osim toga, bitna je razlika da li je u procesu radna tvar plin ili para. Za vrijeme procesa s plinom ne mijenja se agregatno stanje, a para prelazi iz tekućeg u plinovito stanje ili obratno. Prednost je parnih procesa u vrlo velikoj promjeni specifičnog volumena pri isparavanju i kondenzaciji. Zbog toga u p, v – dijagramu površina takvih kružnih procesa je velika, što znači da se pomoću jedinice mase radne tvari dobiva relativno velika mehanička energija. Druga je prednost takvih procesa u tome što se toplina odvodi za vrijeme kondenzacije, dakle istodobno i uz izobranu i uz izotermnu promjenu stanja. Izobarna promjena stanja pri odvodu topline povoljna je za tehničku izvedivost procesa, a izotermna omogućuje prilagodbu termičkim karakteristikama okoline. Takvo odvođenje topline iz procesa s plinom kao radnom tvari može se ostvariti samo Ackeret-Kellerovim procesom (vidi kasnije), i to samo kad se kompresija podijeli na vrlo velik broj stupnjeva.

Koliko god su povoljni odnosi pri odvođenju topline u parnom procesu, toliko su nepovoljni pri njezinu dovođenju jer je temperatura plinova izgaranja u parnom kotlu znatno viša od temperature koju ima radna tvar u kružnom procesu. Prema tome, svi napori da se poboljšaju parni procesi odnose se na prilike za

vrijeme dovođenja topline. S druge strane, kad je plin radna tvar, puna se pažnja poklanja odnosima za vrijeme odvoda topline jer su temperature dovođenja topline u takvim procesima jednake temperaturama izgaranja.

5.4.2. Kružni proces s mokrom parom

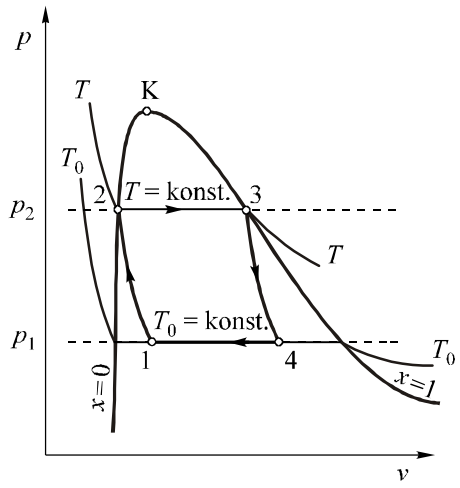
U području mokre (vlažne) pare može se izvesti kružni proces među stalnim talkovima, a budući da su u području mokre pare izobare ujedno i izoterme, proces među stalnim tlakovima ujedno je i Carnotov proces. Takav proces je prikazan na slikama 66. i 67. i to u p, v – i T, s – dijagramu. Za provedbu takvog procesa potrebni su uređaji i strojevi prikazani shematski na slici 68.



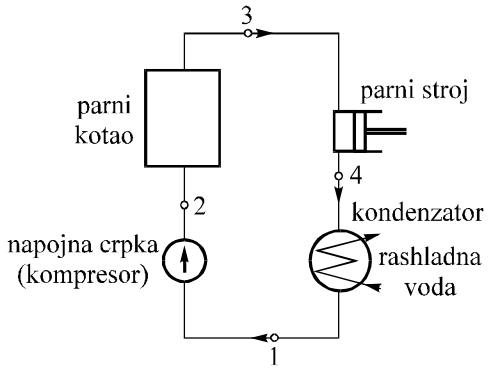
Slika 66. Carnotov proces s mokrom parom u T, s – dijagramu

Proces se sastoji od četiri faze i svaka se odvija u odvojenom dijelu postrojenja. Dovod topline uz istovremeno isparavanje između stanja 2 i 3 provodi se u parnom kotlu pa je dovedena toplina proporcionalna površini a – 2 – 3 – b (T, s – dijagram). U stanju 2 radna tvar je tekućina ($x = 0$), a u stanju 3 je suha para ($x = 1$). Svakako, proces bi se mogao odvijati i unutar graničnih krivulja pa bi tada za točku 2 vrijedilo $x > 0$, a $x < 1$ za točku 3. Pri tome bi se uz istu količinu pare mogla dobiti manja količina mehaničke energije – to manja što su točke 2 i 3 više udaljene od graničnih krivulja. Para proizvedena u kotlu ekspan-

dira adijabatski u parnom stroju od stanja 3 do 4. Za vrijeme ekspanzije dio pare se kondenzira jer se adijabate sve više udaljuju od granične krivulje te u kondenzator dolazi smjesa pare i tekućine. Na kraju ekspanzije mokra para ima temperaturu T_0 koja je i najniža temperatura u procesu.



Slika 67. Carnotov proces s mokrom parom u p, v – dijagramu



Slika 68. Shema postrojenja za provedbu kružnog procesa s parom kao radnom tvari

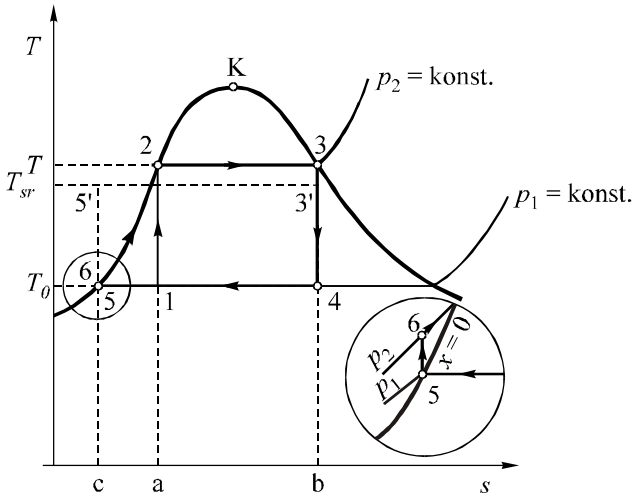
U kondenzatoru se preostala para postupno kondenzira zbog toga što se toplina odvodi rashladnom vodom koja struji kroz kondenzator. Odvedena toplina proporcionalna je površini b – 4 – a – 1 (*T*, *s* – dijagram). Da bi se adijabatskom kompresijom mogla dobiti vrela voda stanja 2, morala bi se iz kondenzatora isisati smjesa tekućine i pare koja odgovara stanju 1. Prilikom kompresije ugrijava se samo para, a tekućina ostaje pretežno hladna zbog loših uvjeta pri izmjeni topline. Zato se na kraju kompresije neće dobiti vrela voda stanja 2, već neka smjesa pregrijane pare i hladne vode; dakle, neće nastati stanje koje odgovara pretpostavljenom kružnom procesu. To znači da je praktički nemoguće ostvariti Carnotov proces mokrom parom.

Stoga se u praksi kompresor zamjenjuje napojnom crpkom, a to znači da se sva para koja izlazi iz parnog stroja mora kondenzirati u kondenzatoru i da na izlazu mora biti postignuto stanje na izobari $p_1 = \text{konst.}$ Izobara je ujedno i izoterma $T_0 = \text{konst.}$, a postignuto stanje je na donjoj graničnoj krivulji (x = 0) (stanje 5 na slikama 69. i 70.). Napojna crpka siše vodu temperature T_0 i tlaka p_1 pa je adijabatski komprimira na tlak p_2 koji je jednak tlaku u kotlu. Pri tome temperatura tekućine naraste za vrlo mali iznos (vidi povećani dio *T*, *s* – dijagrama) budući da stanja 5 i 6 padaju gotovo zajedno. Proces kompresije napojnom crpkom prikazan je krivuljom 5 – 6 na *p*, *v* – dijagramu u kojem su prilike lijevo od granične krivulje nacrtane uvećano kako bi se jasnije prikazao proces kompresije. Zapravo, na *p*, *v* – dijagramu donja ili lijeva granična krivulja, adijabata i izoterma padaju skoro zajedno i to u jednu okomitu crtu koja je gotovo paralelna s ordinatnom osi. Potrebna energija za crpenje proporcionalna je površini a – 5 – 6 – b na prikazanom *p*, *v* – dijagramu. Uzme li se da je volumen v_5 prije kompresije praktički jednak volumenu v_6 nakon kompresije, potrebna mehanička energija za crpenje je

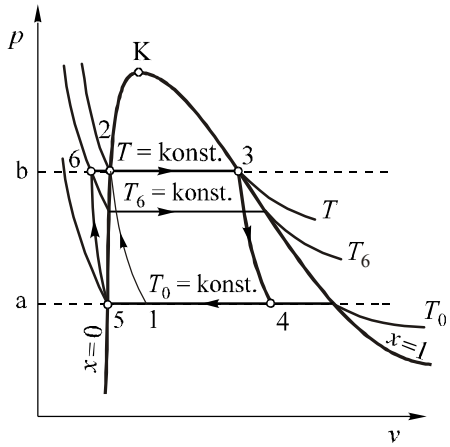
$$w_p = (p_2 - p_1) \cdot v_5 ,$$

koja je vrlo malena u usporedbi s mehaničkom energijom koja se dobiva ekspanzijom pare, te se može i zanemariti.

Temperatura vode koja je pod tlakom p_2 dovedena u kotao (stanje 6) niža je od temperature isparavanja pri tlaku p_2 te se mora prije isparavanja ugrijati od T_6 do T_2 (vidi *T*, *s* – dijagram). To se postiže ili predgrijavajući vodu prije nego se uvede u kotao ili ucrpavajući je u hladnom stanju u kotao gdje se miješa s vrućom vodom parnog kotla.



Slika 69. Proces s mokrom parom u *T*, *s* – dijagramu



Slika 70. Proces s mokrom parom u *p*, *v* – dijagramu

Stupanj djelovanja Carnotova procesa ovisi samo o temperaturama T i T_0, a određen je relacijom

$$\eta = \frac{T - T_0}{T} .$$

Prijelazom na proces prikazan na slikama 69. i 70., koji se naziva **Rankineov proces** ili **Clausius-Rankineov proces**, dobiva se više mehaničke energije iz 1 kg pare, budući da je mehanička energija nastala prema Rankineovom procesu proporcionalna površini 5 – 2 – 3 – 4 , a iz Carnotovog procesa proporcionalna je površini 1 – 2 –3 – 4. To je posljedica veće količine dovedene topline. Međutim, termički stupanj djelovanja Rankineovog procesa slabiji je od Carnotovog. Dovedena toplina q u Rankineovom procesu proporcionalna je površini c – 5 – 2 – 3 – b, a odvedena toplina q_0 površini c – 5 – 4 – b te je stupanj djelovanja

$$\eta = 1 - \frac{|q_0|}{q}.$$

Ako se površina c – 5 – 2 – 3 – b zamijeni pravokutnikom jednake površine, ali tako da osnovica bude jednaka razlici entropija $s_4 - s_5$, dobiva se iz visine pravokutnika c – 5' – 3' – b srednja temperatura $T_{\text{sr.}}$ dovoda topline te će termički stupanj djelovanja Rankineovog procesa biti

$$\eta = 1 - \frac{T_0}{T_{\text{sr.}}}.$$

Budući da je $T_{\text{sr.}} < T$, termički stupanj Rankinovog procesa manji je od stupnja djelovanja Carnotova procesa.

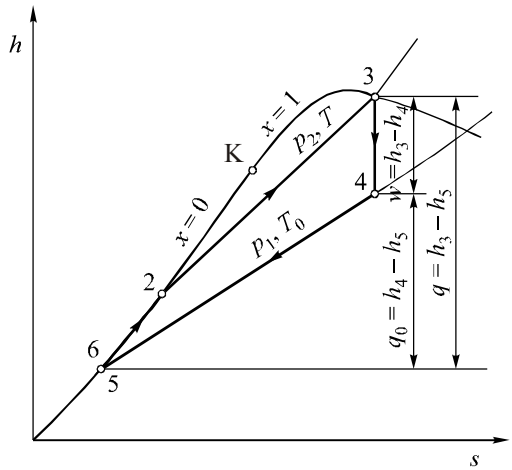
Kako je već spomenuto, uporaba h, s – dijagrama ima znatne prednosti jer su u njemu entalpije prikazane kao dužine. Na slici 71. predočen je proces mokrom parom u h, s – dijagramu. Stanja su označena isto kao u T, s – dijagramu i p, v – dijagramu prethodnih slika. Kao u T, s – dijagramu tako i u h, s – dijagramu točke 5 i 6 padaju praktički zajedno jer su izobare vrlo guste u području tekućeg agregatnog stanja (lijevo od donje granične krivulje).

Ako se uvrste razlike entalpija, termički stupanj djelovanja procesa je

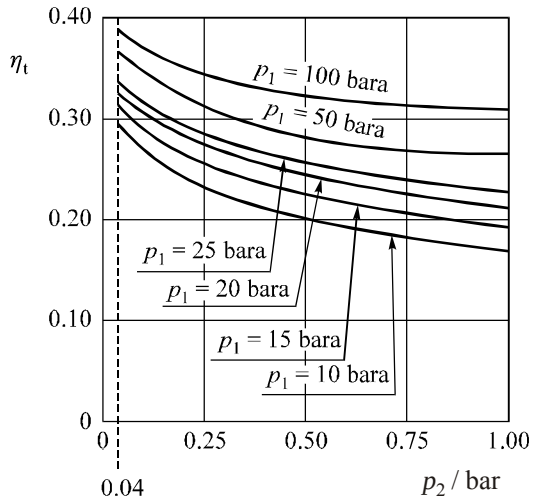
$$\eta = 1 - \frac{h_4 - h_5}{h_3 - h_5} = \frac{h_3 - h_4}{h_3 - h_5}$$

jer je razlika entalpija $h_3 - h_4$ upravo jednaka mehaničkoj energiji koja se dobiva iz procesa ako ekspanzija teče po adijabati. Termički stupanj djelovanja procesa s mokrom parom ovisi o tlaku svježe pare p_1 i tlaku p_2 na kraju procesa, što je prikazano na dijagramu na slici 72. U ovim slučajevima računalo se da temperatura napojne vode, koja se dovodi crpki, odgovara temperaturi isparavanja pri tlaku p_2. Proces s vlažnom parom radi s niskim stupnjem djelovanja,

koji je niži što je razlika tlakova $p_1 - p_2$ manja, a znatno poraste snizi li se tlak na kraju ekspanzije. To se može ostvariti ugradnjom kondenzatora hlađenog rashladnom vodom ili zrakom.



Slika 71. Proces s mokrom parom u *h*, *s* – dijagramu

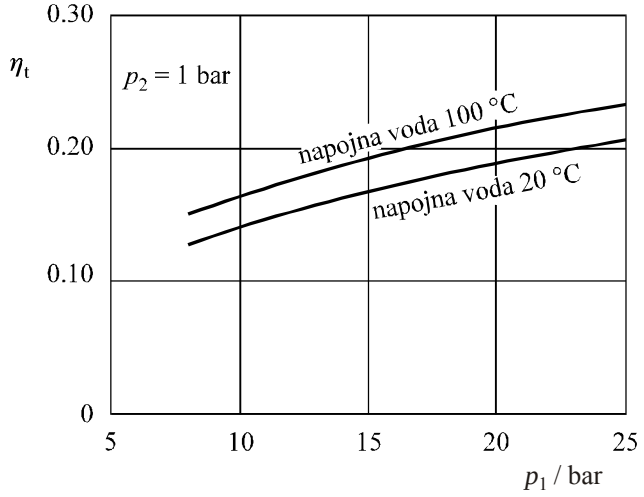


Slika 72. Termički stupanj djelovanja, η procesa s mokrom parom ovisno o tlaku na kraju ekspanzije za različite vrijednosti tlaka svježe pare

Ako se para nakon ekspanzije odvodi neposredno u okolinu, govorimo o ispušnim strojevima. Tada okolina preuzima ulogu kondenzatora. Ispušna para kondenzirat će se negdje u okolini i ohladiti se do temperature okoline. Voda kojom se napaja kotao uzimat će se iz rijeke, potoka ili bunara i pri tome nije bitno vraćaju li se iste molekule vode u proces. Tu je temperatura napojne vode niža od temperature na kraju ekspanzije pa je dio unutarnje energije tekućine izgubljen za proces. Tada se u nazivniku izraza

$$\eta = \frac{h_3 - h_4}{h_3 - h_5}$$

umjesto h_5 pojavljuje entalpija vode koja odgovara temperaturi okoline. Stoga je i termički stupanj djelovanja ispušnog parnog stroja niži nego kad se napaja vodom one temperature koju ima para na kraju ekspanzije, slika 73.



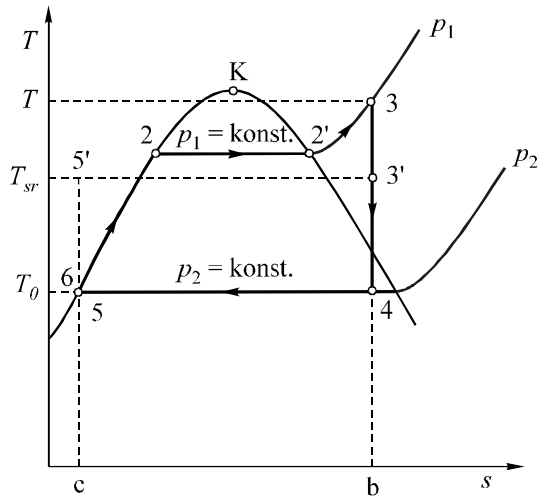
Slika 73. Termički stupanj djelovanja, η procesa s mokrom parom ovisno o tlaku p_1 svježe pare za tlak na kraju ekspanzije od $p_2 = 1$ bar

S porastom tlaka svježe pare povisuje se termički stupanj djelovanja. Taj porast je vrlo malen u usporedbi s povišenjem tlaka, a zbog većeg tlaka stroj se mora čvršće graditi. Relativno mali porast termičkog stupnja djelovanja može se rastumačiti činjenicom da se povišenjem tlaka, doduše, povisuje temperatura

svježe pare , ali srednja temperatura dovođenja topline $T_{sr.}$ sve polaganije raste što je tlak svježe pare viši. Sve se više dolazi u uži dio ispod graničnih krivulja.

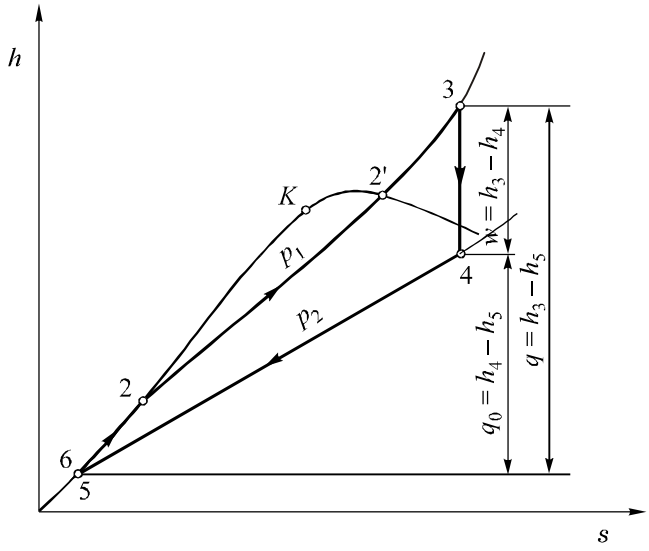
5.4.3. Kružni proces s pregrijanom parom

Kako bi se izbjegli visoki tlakovi, a da se ipak postignu visoke temperature, proces se izvodi s pregrijanom parom koju pregrijavamo u posebnom pregrijaču. Na dijagramima na slikama 74. i 75. prikazan je proces s pregrijanom parom u *T*, *s* – i *h*, *s* – dijagramu. Energija potrebna za crpenje vode može se zanemariti kao i u procesu s mokrom parom.



Slika 74. Proces s pregrijanom parom u *T*, *s* – dijagramu

Termički stupanj djelovanja određuje se iz poznatog izraza uzevši značenje oznaka na dijagramima za pregrijanu paru. U usporedbi s procesom s mokrom parom, proces s pregrijanom parom ima bolji stupanj djelovanja koji je to viši što je temperatura pregrijanja viša. To je posljedica porasta srednje temperature dovođenja topline (vidi *T*, *s* – dijagram procesa s pregrijanom parom). Povećanje termičkog stupnja djelovanja nije znatno budući da neće puno porasti srednja temperatura zbog toga što ni entalpija pregrijavanja nije velika u usporedbi s entalpijom isparavanja.



Slika 75. Proces s pregrijanom parom u *h*, *s* – dijagramu

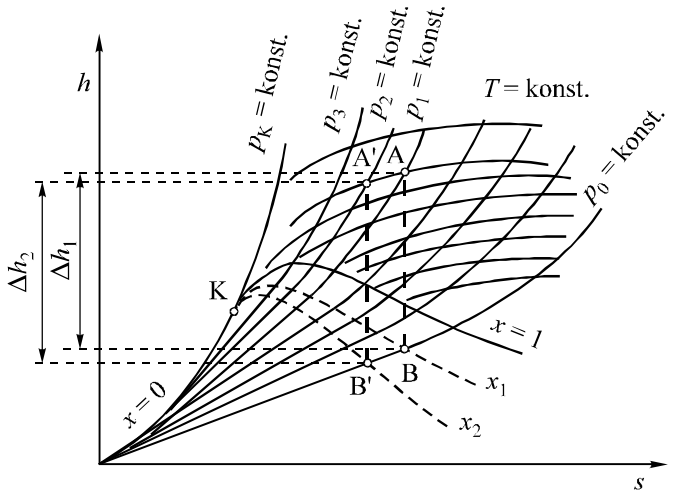
Glavna je prednost uporabe pregrijane pare za pogon stapnih parnih strojeva u tome što se smanjuju gubici nepovrativih procesa pri ulasku pare u cilindar parnog stroja (tzv. gubici punjenja i gubici na stijenkama). Kod parnih turbina prednost je u tome što para prilikom ekspanzije ostaje pretežno suha te puno manje nagriza lopatice turbine nego li mokra para svojim kapljicama koje pri velikim brzinama strujanja nagrizaju i uništavaju lopatice kao pješčani mlaz.

5.4.4. Načini poboljšanja stupnja iskorištenja procesa u parnim postrojenjima

Teorijski kružni proces u parnim postrojenjima je poznati Clausius-Rankineov kružni proces čiji je stupanj iskorištenja toliko viši koliko je veći toplinski pad u parnom stroju, odnosno parnoj turbini, tj. koliko su viši tlak i temperatura dovedene pare u stroju i koliko je niži tlak odvedene (izmorene) pare iz stroja. Prednosti i nedostaci Clausius-Rankineovog kružnog procesa već su analizirani. Ovdje će se ukazati na još neke mjere za poboljšanje procesa, tj. za povišenje stupnja iskorištenja.

5.4.4.1. *Povišenje tlaka pregrijanoj pari*

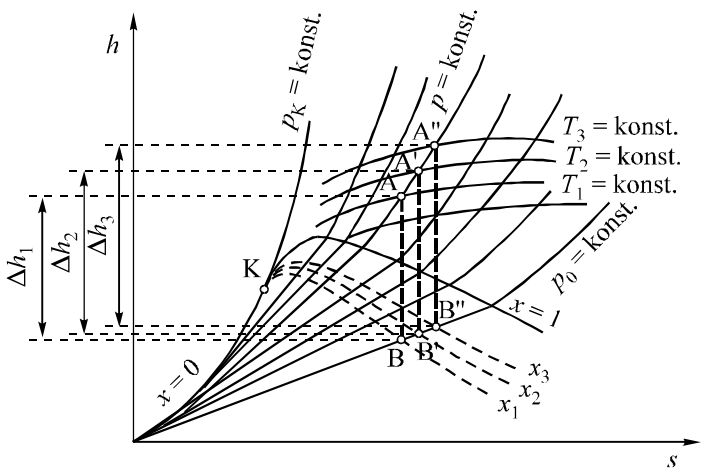
Povišenje tlaka pregrijanoj pari dovedenoj u stroj pri T = konst. (slika 76.) za isti krajnji tlak p_0 dovodi do povećanja toplinskog pada ($h_2 > h_1$) pa prema tome i do povišenja stupnja iskorištenja. Međutim, povećanjem toplinskog pada u ovom slučaju dolazi do znatne kondenzacije izlazne pare, smanjuje se njen stupanj suhoće ($x_2 < x_1$) što se štetno odražava, npr. na materijal turbinskih lopatica.



Slika 76. Povećanje toplinskog pada u parnoj turbini povišenjem tlaka pregrijanoj pari pri T = konst.

5.4.4.2. *Povišenje temperature pregrijanoj pari*

Povišenje temperature pregrijanoj pari dovedenoj u stroj pri p = konst. (slika 77.) za isti krajnji tlak p_0 dovodi također do povećanja toplinskog pada ($h_3 > h_2 > h_1$) pa i do povišenja stupnja iskorištenja, ali u manjoj mjeri nego u prethodnom slučaju. Međutim, u ovom slučaju istovremeno dolazi i do povišenja stupnja suhoće, odnosno smanjenja kondenzacije ($x_3 > x_2 > x_1$) izlazne pare, što opet predstavlja prednost u odnosu na prethodni slučaj.



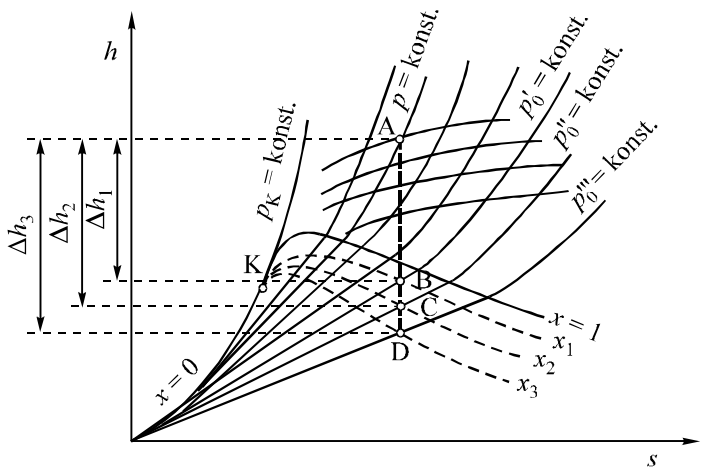
Slika 77. Povećanje toplinskog pada u parnoj turbini povišenjem tempe–rature pregrijanoj pari pri p = konst.

5.4.4.3. *Sniženje tlaka izlazne vlažne pare*

Sniženje tlaka izlazne vlažne pare za dano početno stanje (slika 78.) uzrokuje također i povećanje toplinskog pada u stroju ($h_3 > h_2 > h_1$), odnosno povišenje termodinamičkog stupnja iskorištenja, ali i istovremeno štetno smanjenje stupnja suhoće ($x_3 < x_2 < x_1$) izlazne pare. Prema tome, da bismo postigli povišenje stupnja iskorištenja u parnim postrojenjima nužno je istovremeno povisiti i tlak i temperaturu ulazne pare u stroj, odnosno radni tlak u parnom kotlu i temperaturu pregrijanja u pregrijaču pare. Potrebno je i dovoljno sniziti tlak izlazne pare iz stroja, odnosno osigurati potreban vakuum u kondenzatoru, ako je postrojenje s kondenzacijom, tj. ako se para ne ispušta u atmosferu niti se iskorištava u termičke svrhe (u industriji ili za zagrijavanje).

U suvremenim parnim postrojenjima tlak pregrijane pare ide i preko 100 bar, a temperatura i preko 550 °C, dok se tlak izlazne pare u parnim turbinama spušta do 0.04 bar (vakuum do 96 %), a u parnim strojevima do 0.1 bar (vakuum do 90 %). Povišenjem tlaka pregrijane pare od 20 do 100 bar, pri temperaturi od 400 °C i za tlak u kondenzatoru od 0.04 bar, termodinamički stupanj iskorištenja povisuje se od oko 35 % na oko 40 %, tj. za oko 5 %, dok za tlak pregrijane pare od 25 bar, a izlazne pare od 0.04 bar, povišenjem temperature pregrijane pare od 300 na 550 °C, termodinamički stupanj iskorištenja povisuje se od oko 35 % na oko 38 %, tj. za oko 3 %. Iako na prvi pogled nije

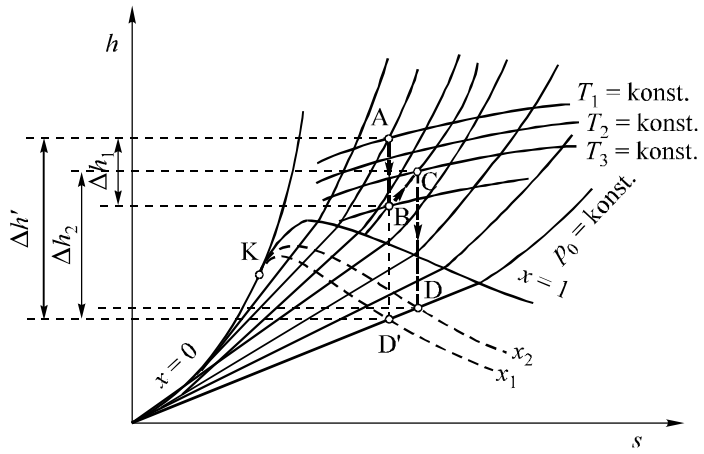
tako izrazito povišenje termodinamičkog stupnja iskorištenja, ono ipak osigurava uštede u energiji, osobito u suvremenim postrojenjima velikih snaga.



Slika 78. Povećanje toplinskog pada u parnoj turbini sniženjem tlaka izlaznoj pari

5.4.4.4. *Ponovno pregrijavanje pare*

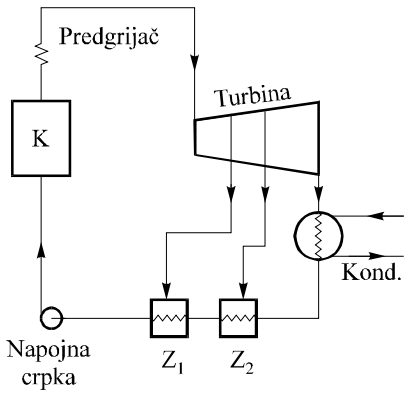
Ponovno pregrijavanje pare nakon njene djelomične ekspanzije u stroju (slika 79.) predstavlja mjeru koja dovodi do povišenja termodinamičkog stupnja iskorištenja jer se time povećava korisni toplinski pad u stroju ($h = h_1 + h_2 > h'$) pored toga što se povećava i stupanj suhoće ($x_2 > x_1$).



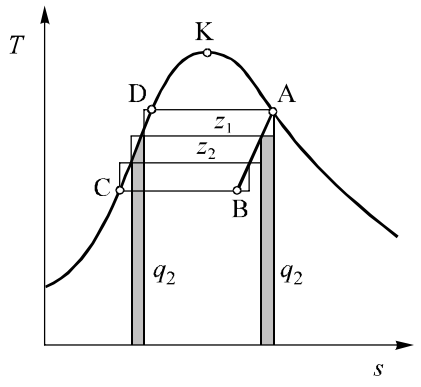
Slika 79. Povećanje toplinskog pada u parnoj turbini ponovnim pregrija–vanjem pare tijekom ekspanzije

5.4.4.5. *Regenerativno zagrijavanje vode*

Regenerativno zagrijavanje (predgrijavanje) vode (kondenzata) za napajanje kotlova oduzimanjem pare tijekom njene ekspanzije u parnoj turbini poznato je kao mjera koja dovodi do smanjivanja nepovrativosti u parnom postrojenju, tj. do približavanja procesa Carrnotovom, do tzv. "karnotiziranja" procesa. Na slici 80. prikazana je shema parnog postrojenja s oduzimanjem pare za regenerativno zagrijavanje u dva stupnja (u predgrijačima Z_1 i Z_2).



Slika 80. Shema postrojenja sa oduzimanjem pare za regenerativno zagri–javanje napojne vode



Slika 81. "Karnotiziranje" procesa u parnom postrojenju regenerativnim zagrijavanjem napojne vode

Poznato nam je da je glavni nedostatak Rankine-Clausiusovog procesa za vodenu paru u tome što kod njega postoji nepovrativo zagrijavanje vode, odnosno kondenzata dovedenog u parni kotao, uzrokovano znatnom razlikom temperature napojne vode od temperature dimnih plinova u parnom kotlu. Na slici 81. prikazano je u *T*, *s* – dijagramu, kako se regenerativnim zagrijavanjem (predgrijavanjem) Rankine-Clausiusov kružni proces dijeli na više približno Carnotovih kružnih procesa. Toplina koja se odvodi od pare u jednom predgrijaču (zagrijaču) dovodi se kondenzatu za njegovo zagrijavanje, u istom predgrijaču. Što je veći broj stupnjeva, odnosno predgrijača, to će biti manje temperaturne razlike za prijelaz topline u pojedinim predgrijačima pa prema tome i manji gubici te je kružni proces (ciklus) približniji Carnotovom, tako da se u graničnom slučaju, tj. uz beskonačan broj stupnjeva, u potpunosti i ostvaruje. Crta ekspanzije pare (AB) u tom slučaju ekvidistantna je donjoj graničnoj krivulji, odnosno crti zagrijavanja dovedenog kondenzata u parni kotao (CD). U tome je i veliki termodinamički značaj regenerativnog zagrijavanja napojne kotlovne vode (kondenzata), odnosno "karnotiziranja" procesa i pored toga što se oduzimanjem pare smanjuje toplinski pad u stroju.

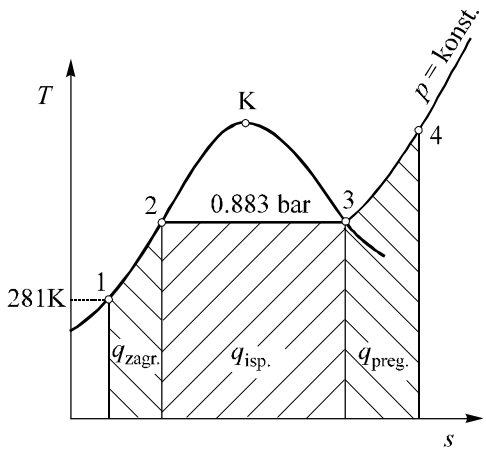
U pogonu parnih turbina vrlo bi se nepovoljno očitovalo zalaženje ekspanzijom duboko u zasićeno područje jer mnoštvo kapljica pri velikim brzinama strujanja razara mehanički i najotporniji lopatični čelik. Zato se regenerativno predgrijavanje u praksi modificira tako da se kroz predgrijače ne provodi čitava radna para, već se iza svakog stupnja odvaja samo onoliki dio pare koji će pri svojoj potpunoj kondenzaciji upravo namiriti potrebu topline dotičnih predgrijača. Ovako nastali kondenzati odvode se s glavnim kondenzatom u skupni vod

napojne crpke i vraćaju u kotao. Na taj se način vlaga pare ne vodi kroz turbine. Ako je para još i pregrijana, može se postići da pri ekspanziji u turbinama ostaje izvan područja zasićenja pare. Katkada se uključuje i međupredgrijanje pare iza drugog ili trećeg stupnja turbine.

Primjer 5.1.

Koliko je topline potrebno da se 10 dm^3 H_2O temperature 8 °C ugrije do vrelišta, zatim potpuno ispari i pregrije na 180 °C ako je barometarsko stanje 88.260 kPa? Koliko se pri tome topline utrošilo na zagrijavanje vode, koliko na isparavanje, a koliko na pregrijavanje? Pretpostaviti da se sva toplina preda vodi.

Rješenje



Slika P5.1.

$$q_{zagr.} = h_2 - h_1 = h'_{0.883} - h'_{8\,°C} = 403.0 - 33.6 = 369.4 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$\text{za 10 kg vode} \rightarrow 3694 \text{ kJ}$$

$$q_{isp.} = r = h_3 - h_2 = h''_{0.883} - h'_{0.883} = 2266 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$\text{za 10 kg vode} \rightarrow 22660 \text{ kJ}$$

$$q_{\text{pregr.}} = h_4 - h_3 = h_{\text{pregr.}} - h''_{0.883} = 2835 - 2670 = 165 \text{ kJ kg}^{-1}$$

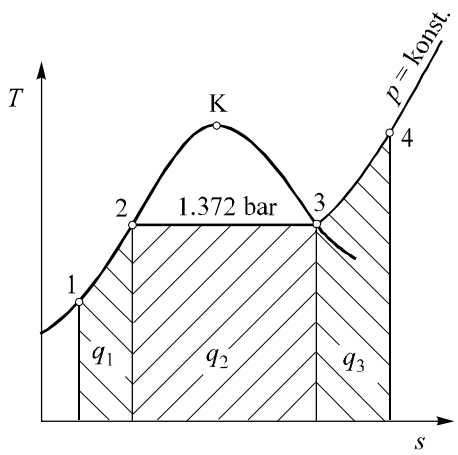
$$\text{za 10 kg vode} \rightarrow 1650 \text{ kJ}$$

$$\text{ukupno } 28004 \text{ kJ}$$

Primjer 5.2.

Koliko je topline potrebno da se 50 dm^3 H_2O temperature 25 °C ugrije do vrelišta, zatim potpuno ispari i pregrije na 250 °C ako je tlak 1.372 bar? Skica u *T*, *s* – dijagramu!

Rješenje



Slika P5.2.

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3$$

$$q_1 = h_2 - h_1 = 456.0 - 104.5 = 351.5 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$q_2 = h_3 - h_2 = h'' - h' = r = 2233 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$q_3 = h_4 - h_3 = 2972 - 2689 = 283\ \text{kJ kg}^{-1}$$

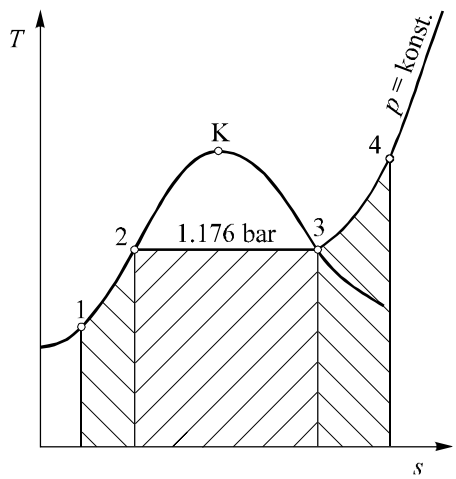
$$q = 2867.5\ \text{kJ kg}^{-1}$$

$$Q = 2867.5 \cdot 50 = 143375\ \text{kJ}$$

Primjer 5.3.

Koliko je topline potrebno da se 20 dm^3 H_2O temperature 20 °C ugrije do vrelišta, potpuno ispari i pregrije na 220 °C ako je tlak 1.176 bar?

Rješenje



Slika P5.3.

$$q_{1,2} = h_2 - h_1 = h'_{1.176\ \text{bar}} - h'_{20\ °\text{C}} = 437 - 83.9 = 353.1\ \text{kJ kg}^{-1}$$

$$q_{2,3} = h'' - h' = 2245\ \text{kJ kg}^{-1}$$

$$q_{3,3} = h_4 - h'' = 2914 - 2682 = 232\ \text{kJ kg}^{-1}$$

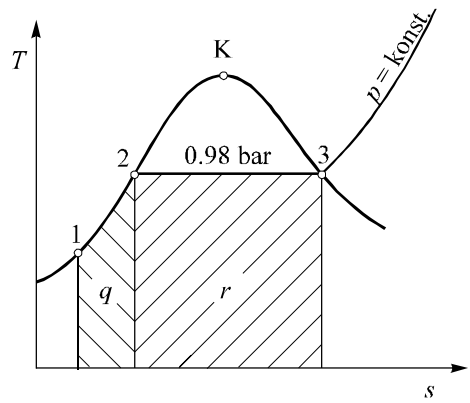
$$q_{1,4} = q_{1,2} + q_{2,3} + q_{3,4} = 2830.1\,\text{kJ kg}^{-1}$$

$$Q = 2830.1 \cdot 20 = 56602\,\text{kJ}$$

Primjer 5.4.

Za koje vrijeme će provrijeti 3000 kg vode od 15 °C u izoliranom električnom kotlu kod 0.98 bar ako kotao grijemo grijalicom snage N = 2000 kW? Nakon kojeg vremena će ispariti 1000 kg vode?

Rješenje



Slika P5.4.

$$q_{1,2} = h_2 - h_1 = h_2' - h_1' = 415.3 - 63.0 = 352.3\,\text{kJ kg}^{-1}$$

$$m \cdot q_{1,2} = N \cdot \tau \cdot 3600$$

$$\tau = \frac{m \cdot q_{1,2}}{N \cdot 3600} = \frac{3000 \cdot 352.3}{2000 \cdot 3600} = 0.1468\,\text{sat} = 8.8\,\text{min}$$

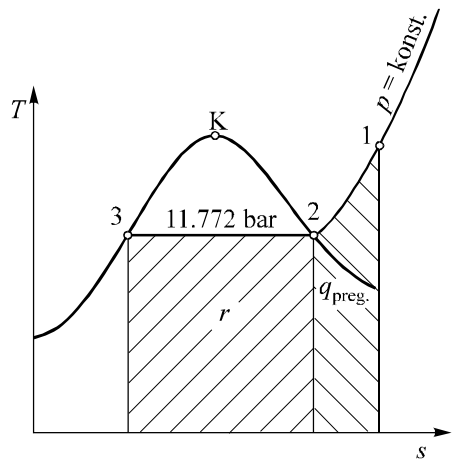
$$r = h_3 - h_{21} = h'' - h' = 2259\,\text{kJ kg}^{-1}$$

$$\tau = \frac{1000 \cdot 2259}{2000 \cdot 3600} = 0.314\,\text{sat} = 19\,\text{min}$$

Primjer 5.5.

Pregrijanu paru od 11.772 bar i 350 °C treba uštrcavanjem vrele vode od 11.772 bar prevesti u suhozasićeno stanje kod istog tlaka. Koliko vrele vode moramo uštrcati za svaki kilogram pregrijane pare?

Rješenje



Slika P5.5.

$$m_{\text{vr.voda}} \cdot r = m_{\text{pregr.para}} \cdot q_{\text{preg.}}$$

$$\frac{m_{\text{vr.voda}}}{m_{\text{pregr.para}}} = \frac{q_{\text{preg.}}}{r} = \frac{h_1 - h_2}{r} = \frac{h_{\text{pr.}} - h''}{r} = \frac{3152 - 2784}{1989} = 0.185\ \text{kJ kg}^{-1}$$

Primjer 5.6.

U spremniku se nalazi 0.0066 m^3 vode i 5.3438 m^3 vodene pare pri tlaku 4.9 bar. Zagrijavanjem temperatura u spremniku poraste na 182 °C.

a) odrediti veličine (v, h, s) početnog i konačnog stanja;

b) Odrediti izmijenjenu toplinu.

Rješenje

$$m_p = \frac{V_p}{v''_{4.9\,\mathrm{bar}}} = \frac{5.3438}{0.3817} = 14\ \mathrm{kg}$$

$$m_{\mathrm{H_2O}} = \frac{V_{\mathrm{H_2O}}}{v'_{4.9\,\mathrm{bar}}} = \frac{0.0066}{0.0010918} = 6.045\ \mathrm{kg}$$

$$v_1 = v'_1 + x_1 \cdot \left(v''_1 - v'_1\right) = 0.0010918 + x_1 \cdot \left(0.3817 - 0.0010918\right)$$

$$x_1 = \frac{m_p}{m_p + m_{\mathrm{H_2O}}} = \frac{14}{14 + 6.045} = 0.6984$$

$$v_1 = 0.0010918 + 0.6984 \cdot \left(0.3817 - 0.0010918\right) = 0.2669\ \mathrm{m^3\ kg^{-1}}$$

$$h_1 = h'_1 + x_1 \cdot r_1 = 636.8 + 0.6984 \cdot 2111 = 2111.12\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}}$$

$$s_1 = s'_1 + x_1 \cdot \left(s''_1 - s'_1\right) = 1.8531 + 0.6984 \cdot \left(6.8283 - 1.8531\right) = 5.33\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}\ K^{-1}}$$

$v = \mathrm{konst.}$

$$v_2 = v_1 = 0.2669\ \mathrm{m^3\ kg^{-1}}$$

$t_2 = 182\ °\mathrm{C}$, tj. $T_2 = 455\,\mathrm{K}$

T K 455	v'' $\mathrm{m^3\ kg^{-1}}$ 0.1856	
$x = 1$	$v_2 = v''_{455\,\mathrm{K}}$	$0.2669 \neq 0.1856$
$x > 1$	$v_2 > v''_{455\,\mathrm{K}}$	$0.2669 > 0.1856$
$0 < x < 1$	$v_2 < v''_{455\,\mathrm{K}}$	$0.2669 < 0.1856$

Vidljivo je da je $v_2 > v''_{455\,\mathrm{K}}$, tj. konačno stanje je u području pregrijane pare.

t_2 °C	$p_2 = 6.86$ bar v_2 $m^3\ kg^{-1}$	$p_2 = 7.85$ bar v_2 $m^3\ kg^{-1}$
180	0.2906	0.2524
182		
200	0.3059	0.2662

Interpolacijom unutar navedenog područja slijedi

$$\text{Za } t_2 = 182\ °C,\ p_2 = 6.86 \text{ bar i } v_2 = 0.2921\ m^3\ kg^{-1}$$

$$\text{Za } t_2 = 182\ °C,\ p_2 = 7.85 \text{ bar i } v_2 = 0.2538\ m^3\ kg^{-1}$$

t_2 °C	p_2 bar	v_2 $m^3\ kg^{-1}$
182	6.86	0.2921
182		0.2669
182	7.85	0.2538

Za zadanu temperaturu i specifični volumen u stanju 2 inerpolacijom se dobiva vrijednost pripadajućeg tlaka, tj. $p_2 = 7.51$ bar. Na isti način određene su i ostale tražene veličine.

t_2 °C	$p_2 = 6.86$ bar s_2 $kJ\ kg^{-1}\ K^{-1}$	$p_2 = 7.85$ bar s_2 $kJ\ kg^{-1}\ K^{-1}$
180	6.7973	6.7253
182		
200	6.8944	6.8245

Interpolacijom unutar navedenog područja slijedi

$$\text{Za } t_2 = 182\ °C,\ p_2 = 6.86 \text{ bar i } s_2 = 6.8070\ kJ\ kg^{-1}\ K^{-1}$$

$$\text{Za } t_2 = 182\ °\text{C},\ p_2 = 7.85 \text{ bar i } s_2 = 6.7352\ \text{kJ kg}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

t_2 °C	$p_2 = 6.86$ bar h_2 kJ kg^{-1}	$p_2 = 7.85$ bar h_2 kJ kg^{-1}
180	2800	2794
182		
200	2844	2839

Interpolacijom unutar navedenog područja slijedi

$$\text{Za } t_2 = 182\ °\text{C},\ p_2 = 6.86 \text{ bar i } h_2 = 2804.4\ \text{kJ kg}^{-1}$$

$$\text{Za } t_2 = 182\ °\text{C},\ p_2 = 7.85 \text{ bar i } h_2 = 2798.5\ \text{kJ kg}^{-1}$$

Za zadanu temperaturu i pripadajući tlak u točki 2, tj. $p_2 = 7.51$ bar i $t_2 = 182$ °C dobivaju se tražene vrijednosti za entropiju i entalpiju u točki 2.

t_2 °C	p_2 bar	s_2 kJ kg^{-1} K^{-1}	h_2 kJ kg^{-1}
182	6.86	6.8070	2804.4
182	7.51		
182	7.85	6.7352	2798.5

Tražene vrijednosti iznose

$$s_2 = 6.7598\ \text{kJ kg}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

$$h_2 = 2800.53\ \text{kJ kg}^{-1}$$

b)

$$q_{1,2} = u_2 - u_1 = h_2 - p_2 \cdot v_2 - (h_1 - p_1 \cdot v_1)$$

$$q_{1,2} = 2800.53 - 7.51 \cdot 10^2 \cdot 0.2669 - \left(2111.12 - 4.91 \cdot 10^2 \cdot 0.2669\right)$$

$$q_{1,2} = 2600 - 1980 = 620\ \text{kJ kg}^{-1}$$

Primjer 5.7.

U zatvorenoj posudi nalazi se 3 kg vode i 2 kg vodene pare pri tlaku 2.94 bar. Zagrijavanjem temperatura u posudi poraste na 160 °C. Odrediti veličine (*v*, *h*, *s*) početnog i konačnog stanja. Skicirati proces u *p*, *v* – dijagramu.

Rješenje

$$x_1 = \frac{m_p}{m_p + m_{\mathrm{H_2O}}} = \frac{2}{2+3} = 0.4$$

$p_1 = 2.94$ bar,

iz tablica za vodenu paru $T_z = 406.1\,\mathrm{K}$

$$v_1 = v_1' + x_1 \cdot (v_1'' - v_1') = 0.0010736 + 0.4 \cdot (0.6166 - 0.0010726)$$

$$v_1 = 0.247\ \mathrm{m^3\ kg^{-1}}$$

$$h_1 = h_1' + x_1 \cdot r_1 = 558.5 + 0.4 \cdot 2165 = 1424.5\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}}$$

$$s_1 = s_1' + x_1 \cdot (s_1'' - s_1') = 1.6647 + 0.4 \cdot (6.9991 - 1.6647) = 3.798\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}\ K^{-1}}$$

stanje 2

$v_2 = v_1 = 0.247\ \mathrm{m^3\ kg^{-1}}$

$t_2 = 160\,°\mathrm{C}$, tj. $T_2 = 433\,\mathrm{K}$

T K 433	v'' $\mathrm{m^3\ kg^{-1}}$ 0.30746	
$x = 1$	$v_2 = v''_{433\,\mathrm{K}}$	$0.247 \neq 0.30746$
$x > 1$	$v_2 > v''_{433\,\mathrm{K}}$	$0.247 > 0.30746$
$0 < x < 1$	$v_2 < v''_{433\,\mathrm{K}}$	$0.247 < 0.30746$

Vidljivo je da je $v_2 < v''_{433\,\mathrm{K}}$, tj. konačno stanje je u području mokre pare. Obzirom da se $T_2 = 433\,\mathrm{K}$ ne nalazi u tablicama za vodenu paru, potrebno je obaviti interpolaciju unutar vrijednosti 430 K i 435 K koje se nalaze u tablicama.

T	*v'*	*v''*	*h'*	*r*	*s'*	*s''*
430	0.0010986	0.3299	662.1	2092	1.9125	6.7768
433						
435	0.0011044	0.2925	684.1	2076	1.9628	6.7336

Nakon izvršene interpolacije dobivene su sljedeće vrijednosti

$$v'_2 = 0.001102\ \mathrm{m^3\ kg^{-1}}$$

$$v''_2 = 0.30746\ \mathrm{m^3\ kg^{-1}}$$

$$h'_2 = 679.7\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}}$$

$$r_2 = 2082.4\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}}$$

$$s'_2 = 1.94268\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}\ K^{-1}}$$

$$s''_2 = 6.75088\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}\ K^{-1}}$$

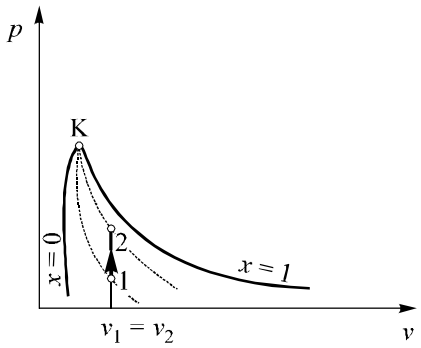
$$v_2 = v'_2 + x_2 \cdot \left(v''_2 - v'_2\right)$$

$$x_2 = \frac{v_2 - v'_2}{v''_2 - v'_2} = \frac{0.247 - 0.001102}{0.30746 - 0.001102} = 0.803$$

$$h_2 = h'_2 + x_2 \cdot r_2 = 679.7 + 0.803 \cdot 2082.4 = 2351.87\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}}$$

$$s_2 = s'_2 + x_2 \cdot \left(s''_2 - s'_2\right) = 1.94268 + 0.803 \cdot \left(6.75088 - 1.94268\right)$$

$$s_2 = 5.8037\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}\ K^{-1}}$$



Slika P5.7.

Primjer 5.8.

Pregrijana para tlaka 15.7 bar i temperature 260 °C adijabatski ekspandira do tlaka 1.08 bar.

a) Odrediti veličine (v, h, s, x) početnog i konačnog stanja.

b) Skicirati proces u p, v – i T, s – dijagramu.

c) Na kojem tlaku pri ekspanziji će se dobiti suhozasićena para?

d) Koliki je dobiveni rad za slučaj a)?

Rješenje

a)

Iz tablica za pregrijanu paru pri tlaku $p_1 = 15.7$ bar i $t_1 = 260\,°\text{C}$ slijedi

$$v_1 = 0.1482\ \text{m}^3\ \text{kg}^{-1}$$

$$h_1 = 2941\ \text{kJ kg}^{-1}$$

$$s_1 = 6.7223\ \text{kJ kg}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

$$s_2 = s_1 = 6.7223\ \text{kJ kg}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

$$p_2 = 1.08\ \text{bar}$$

$$s_2 = s_2' + x_2 \cdot \left(s_2'' - s_1'\right)$$

$$6.7223 = 1.3268 + x_2 \cdot \left(7.3340 - 1.3268\right)$$

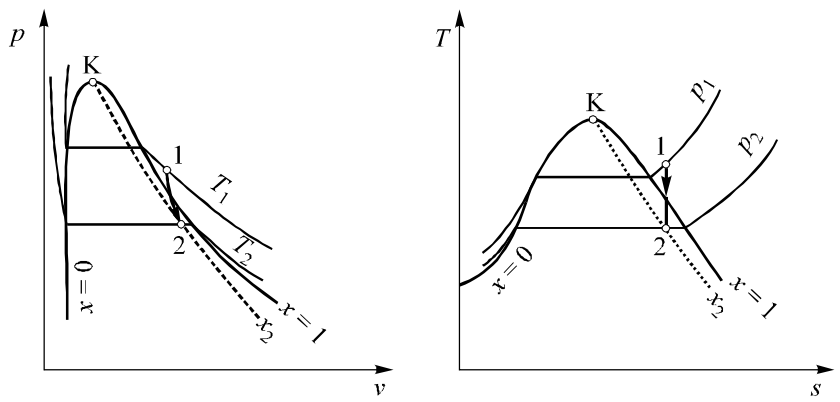
$$x_2 = 0.898$$

$$h_2 = h_2' + x_2 \cdot r_2 = 426.5 + 0.898 \cdot 2252 = 2449 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$v_2 = v_2' + x_2 \cdot \left(v_2'' - v_1'\right) = 0.0010448 + 0.898 \cdot \left(1.578 - 0.0010448\right)$$

$$v_2 = 1.4173 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$$

b)



Slika P5.8.

c)

$$s_1 = s_3 = s''_{3,\,p_3=?} = 6.7223 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Iz tablica toj vrijednosti entropije odgovara

p bar	s'' kJ kg^{-1} K^{-1}
5.88	6.7675
	6.7223

6.86	6.7152

Nakon izvršene interpolacije slijedi

$$p_3 = 6.73\,\text{bar}$$

d)

$$w_{1,2} = u_1 - u_2 = (h_1 - p_1 \cdot v_1) - (h_2 - p_2 \cdot v_2)$$

$$w_{1,2} = \left(2941 - 15.7 \cdot 10^2 \cdot 0.1482\right) - \left(2449 - 1.08 \cdot 10^2 \cdot 1.4173\right)$$

$$w_{1,2} = 397\ \text{kJ kg}^{-1}$$

Primjer 5.9.

15 kg vodene pare stanja $p_1 = 9.81\,\text{bar}$ i $t_1 = 220\,°\text{C}$ komprimira se izotermno do stanja 2 $\left(v_2 = \frac{v_1}{3}\right)$.

a) Odredi odvedenu količinu topline i gustoću vodene pare u točki2.

b) Skiciraj proces u p, v – i T, s – dijagramu.

Rješenje

a)

Za $p_1 = 9.81\,\text{bar}$ i $t_1 = 220\,°\text{C}$ iz tablica za pregrijanu paru slijedi

$$v_1 = 0.2214\ \text{m}^3\ \text{kg}^{-1}$$

$$h_1 = 2875\ \text{kJ kg}^{-1}$$

$$s_1 = 6.7977\ \text{kJ kg}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

$$v_2 = \frac{v_1}{3} = \frac{0.2214}{3} = 0.0738\ \text{m}^3\ \text{kg}^{-1}$$

$$\rho_2 = \frac{1}{v_2} = \frac{1}{0.0738} = 13.55\ \text{kg m}^{-3}$$

$$q_{1,2} = T \cdot (s_2 - s_1)$$

$$t_2 = t_1 = 220\,°\mathrm{C}$$

Iz tablica vrela voda i zasićena vodena para (s promjenom temperature) slijedi

$$t_2 = t_1 = 222\,°\mathrm{C}$$

$$p_2 = 24.1\,\mathrm{bar}$$

$$v_2 = v_2' + x_2 \cdot (v_2'' - v_2')$$

$$0.0738 = 0.0011937 + x_2 \cdot (0.08288 - 0.0011937)$$

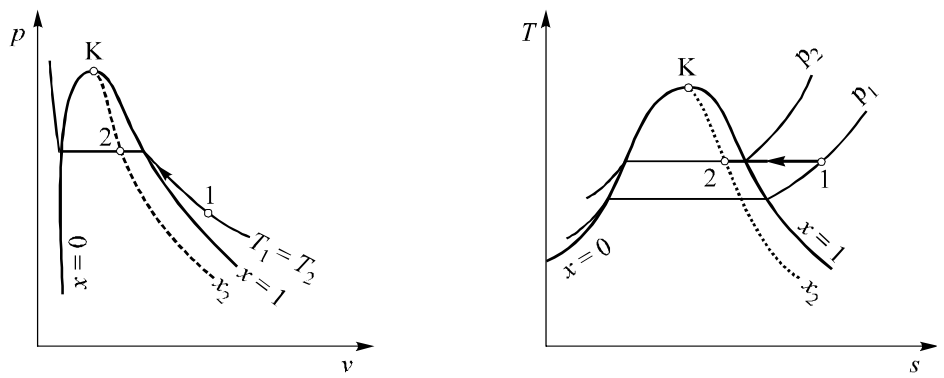
$$x_2 = 0.888$$

$$s_2 = s_2' + x_2 \cdot (s_2'' - s_2') = 2.5364 + 0.888(6.2706 - 2.5364) = 5.8524\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}\ K^{-1}}$$

$$q_{1.2} = 493 \cdot (5.8524 - 6.7977) = -466\,\mathrm{kJ}$$

$$Q_{1,2} = q_{1,2} = -466 \cdot 15 = -6990\,\mathrm{kJ}$$

b)



Slika P5.9.

Primjer 5.10.

Pri konstantnom tlaku od 10 bar suhozasićena para se hladi dok se cjelokupna para ne pretvori u tekućinu.

a) Koliki je rad potreban za ovaj proces?

b) Koliko se topline odvede tijekom procesa i kolika je promjena unutarnje energije?

c) Skicirati proces u p, v – i T, s – dijagramu.

Rješenje

a)

Interpolacijom vrijednosti iz tablica vrela voda i zasićena vodena para (s promjenom tlaka) unutar intervala p = 9.81 bar i p = 10.8 bar slijedi

za $p_1 = 10\,\text{bar}$

$t_z = 180\,°\text{C}$

$$v_1 = v'' = 0.1947\ \mathrm{m}^3\ \mathrm{kg}^{-1}$$

$$h_1 = h'' = 2778\ \mathrm{kJ\ kg}^{-1}$$

p = konst.

$$p_2 = p_1 = 10\ \mathrm{bar}$$

$$v_2 = v' = 0.001127\ \mathrm{m}^3\ \mathrm{kg}^{-1}$$

$$h_2 = h' = 763\ \mathrm{kJ\ kg}^{-1}.$$

$$w_{1,2} = p \cdot (v_2 - v_1) = 1000 \cdot (0.001127 - 0.1947) = -195\ \mathrm{kJ\ kg}^{-1}$$

b)

$$q_{1,2} = h_2 - h_1 = 763 - 2778 = -2015\ \mathrm{kJ\ kg}^{-1}$$

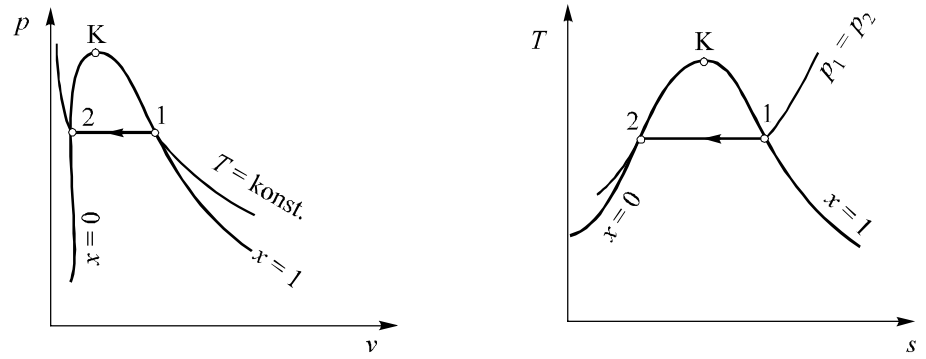
$$\Delta u = u_2 - u_1 = u' - u''$$

$$\Delta u = (h_2 - p_2 \cdot v_2) - (h_1 - p_1 \cdot v_1) = (h' - p_2 \cdot v') - (h'' - p_1 \cdot v'')$$

$$\Delta u = h' - h'' - p \cdot (v' - v'') = 763 - 2778 - 1000 \cdot (0.001127 - 0.1947)$$

$$\Delta u = -2209\ \mathrm{kJ\ kg}^{-1}$$

c)



Slika P5.10.

Primjer 5.11.

Parni kotao sadrži 5 m^3 vode i 3 m^3 suhozasićene pare na tlaku 80.4 bar i pri temperaturi zasićenja. Hlađenjem tlak opadne na polovinu prvobitne vrijednosti. Odrediti koliko je topline odvedeno iz bubnja i kakav je odnos volumena vode i pare pri tom smanjenom tlaku.

Rješenje

5 m^3 vode

3 m^3 suhozasićene pare

$$x_1 = \frac{m_p}{m_p + m_v} = \frac{\dfrac{V_p}{v_1''}}{\dfrac{V_p}{v_1''} + \dfrac{V_v}{v_1'}} = \frac{\dfrac{3}{0.02405}}{\dfrac{3}{0.02405} + \dfrac{5}{0.0013852}} = 0.0334$$

$$v_1 = v_1' + x_1 \cdot (v_1' - v_1'')$$

$$v_1 = 0.0013852 + 0.0334 \cdot (0.02405 - 0.0013852) = 0.00214 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$$

$$m = m_p + m_v = \frac{V_p}{v_1''} + \frac{V_v}{v_1'} = \frac{3}{0.02405} + \frac{5}{0.0013852} = 3734 \text{ kg}$$

v = konst.

$$v_2 = v_1 = 0.00214 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$$

$$p_2 = \frac{p_1}{2} = \frac{80.4}{2} = 40.2 \text{ bar}$$

$$q_{1,2} = u_2 - u_1 = (h_2 - p_2 \cdot v_2) - (h_1 - p_1 \cdot v_1) = h_2 - h_1 - v \cdot (p_2 - p_1)$$

$$h_1 = h_1' + x_1 \cdot r_1 = 1319 + 0.0334 \cdot 1439 = 1367 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Interpolacijom vrijednosti iz tablica vrela voda i zasićena vodena para (s promjenom tlaka) unutar intervala p = 39.2 bar i p = 41.2 bar slijedi

za $p_2 = 40.2 \text{ bar}$

$$t_z = 251\,°\text{C}$$

$v_2' = 0.001253\ \mathrm{m}^3\ \mathrm{kg}^{-1}$

$v_2'' = 0.04953\ \mathrm{m}^3\ \mathrm{kg}^{-1}$

$h_2' = 1088\ \mathrm{kJ\ kg}^{-1}$

$r_2 = 1712\ \mathrm{kJ\ kg}^{-1}$.

$$v_2 = v_2' + x_2 \cdot \left(v_2'' - v_2'\right)$$

$$0.00214 = 0.001253 + x_2 \cdot \left(0.04953 - 0.001253\right)$$

$$x_2 = 0.0184$$

$$h_2 = h_2' + x_2 \cdot r_2 = 1088 + 0.0184 \cdot 1712 = 1119.5\ \mathrm{kJ\ kg}^{-1}$$

$$q_{1,2} = 1119.5 - 1367 + 0.00214 \cdot \left(80.4 \cdot 10^2 - 40.2 \cdot 10^2\right) = -239\ \mathrm{kJ\ kg}^{-1}$$

$$Q_{1,2} = m \cdot q_{1,2} = 3734 \cdot \left(-239\right) = -892426\,\mathrm{kJ}$$

$$x_2 = \frac{m_{p,2}}{m}$$

$$0.0184 = \frac{m_{p,2}}{3734}$$

$$m_{p,2} = 0.0184 \cdot 3734 = 68.71\,\mathrm{kg}$$

$$V_{p,2} = m_{p,2} \cdot v_2'' = 68.71 \cdot 0.04953 = 3.4032\ \mathrm{m}^3$$

$$m_{v,2} = m - m_{p,2} = 3734 - 68.71 = 3665.29\ \mathrm{kg}$$

$$V_{v,2} = m_{v,2} \cdot v_2' = 3665.29 \cdot 0.001253 = 4.5926\ \mathrm{m}^3$$

$$\frac{V_{v,2}}{V_{p,2}} = \frac{4.5926\ \mathrm{m}^3}{3.4032\ \mathrm{m}^3} = 1.35$$

Primjer 5.12.

Ravnotežni tlak vodene pare pri 145 °C iznosi 4.14 bar, a pri 155 °C iznosi 5.44 bar. Kolika je toplina isparavanja vode kod 150 °C ako pri toj temperaturi volumen 1 kg suhozasićene pare iznosi 0.39346 $\mathrm{m^3\ kg^{-1}}$, a vrele vode 0.0010906 $\mathrm{m^3\ kg^{-1}}$? Pri proračunu koristiti Clausius-Clapeyronovu jednadžbu!

Rješenje

$$r = T \cdot (v'' - v') \cdot \frac{dp}{dT}$$

$$\frac{dp}{r} = \frac{1}{(v'' - v')} \cdot \frac{dT}{T}$$

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{r} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{(v'' - v')} \cdot \frac{dT}{T}$$

$$\frac{1}{r}(p_2 - p_1) = \frac{1}{(v'' - v')} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$r = \frac{(p_2 - p_1) \cdot (v'' - v')}{\ln \frac{T_2}{T_1}} = \frac{\left(5.44 \cdot 10^2 - 4.14 \cdot 10^2\right) \cdot (0.39346 - 0.0010906)}{\ln \frac{428}{418}}$$

$$r = 2158\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}}$$

Primjer 5.13.

Koliki je specifični volumen pregrijane vodene pare pri tlaku 4.9 bar i temperaturi 230 °C? Pri proračunu koristiti Mollierovu jednadžbu! Usporediti s podacima iz tablica!

Rješenje

$$p \cdot v = 0.426 \cdot T - \frac{2p}{\left(\frac{T}{100}\right)^{\frac{10}{3}}} - \frac{190 \cdot \left(\frac{p}{100}\right)^3}{\left(\frac{T}{100}\right)^{14}}$$

$$4.9 \cdot 10^2 \cdot v = 0.426 \cdot 503 - \frac{2 \cdot 4.9 \cdot 10^2}{\left(\frac{503}{100}\right)^{\frac{10}{3}}} - \frac{190 \cdot \left(\frac{4.9 \cdot 10^2}{100}\right)^3}{\left(\frac{503}{100}\right)^{14}}$$

$$v = 0.4651\ \mathrm{m}^3\ \mathrm{kg}^{-1}$$

Iz tablica za pregrijanu vodenu paru, interpolacijom unutar vrijednosti t = 220 °C i t = 240 °C, slijedi za t = 230 °C $\rightarrow$ $v = 0.4636\ \mathrm{m}^3\ \mathrm{kg}^{-1}$.

Primjer 5.14.

Mokra para tlaka 0.2 bar i stupnja suhoće 0.3 izohorno se zagrijava do stanja suhozasićene pare. Nakon toga para adijabatski ekspandira do početnog tlaka, a zatim se izobarno hladi u početno stanje.

a) Odrediti p, v, h, s, x pare u karakterističnim točkama procesa.

b) Izračunati promjenu entropije za proces zagrijavanja.

c) Odrediti potrebnu količinu topline za zagrijavanje pare.

d) Odrediti koristan rad navedenog kružnog procesa.

e) Skicirati proces u T, s – dijagramu.

Rješenje

a)

Stanje	p bar	t °C	v $m^3\ kg^{-1}$	h $kJ\ kg^{-1}$	s $kJ\ kg^{-1}\ K^{-1}$	x
1	0.2	60.09	2.3014	958.11	2.9546	0.3
2	0.7206	90.67	2.3014	2661	7.4694	1
3	0.2	60.09	7.2088	2467.23	7.4694	0.94

Interpolacijom podataka iz tablica vrela voda i zasićena vodena para (s promjenom tlaka) unutar intervala p = 0.196 bar i p = 0.245 bar, za traženi tlak p = 0.2 bar slijedi

$$t_z = 60.09\ °C$$

$$v' = 0.001017\ m^3\ kg^{-1}$$

$$v'' = 7.6689\ m^3\ kg^{-1}$$

$$h' = 250.71\ kJ\ kg^{-1}$$

$$r = 2358\ kJ\ kg^{-1}$$

$$s' = 0.8319\ kJ\ kg^{-1}\ K^{-1}$$

$$s'' = 7.9076\ kJ\ kg^{-1}\ K^{-1}.$$

$$v_1 = v_1' + x_1 \cdot (v_1'' - v_1')$$

$$v_1 = 0.001017 + 0.3 \cdot (7.6689 - 0.001017) = 2.3014\ m^3\ kg^{-1}$$

$$h_1 = h_1' + x_1 \cdot r_1 = 250.71 + 0.3 \cdot 2358 = 958.11\ kJ\ kg^{-1}$$

$$s_1 = s_1' + x_1 \cdot (s_1'' - s_1') = 0.8319 + 0.3 \cdot (7.9076 - 0.8319) = 2.9546\ kJ\ kg^{-1}\ K^{-1}$$

$$v_2 = v_1 = v'' = 2.3014\ m^3\ kg^{-1}$$

Iz tablica ovom volumenu odgovaraju sljedeće vrijednosti p_2, t_2, h_2, s_2 dobivene interpolacijom unutar područja $v'' = 2.408\ \mathrm{m^3\ kg^{-1}}$ i $v'' = 2.257\ \mathrm{m^3\ kg^{-1}}$. Dakle, u stanju 2 imamo

$$p_2 = 0.7206\,\mathrm{bar}$$

$$t_2 = t_z = 90.76\ ^\circ\mathrm{C}$$

$$h_2 = h'' = 2661\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}}$$

$$s_2 = s'' = 7.4694\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}\ K^{-1}}$$

$$p_3 = p_1 = 0.2\ \mathrm{bar}$$

$$s_3 = s_2 = 7.4694\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}\ K^{-1}}.$$

$$s_3 = s_3' + x_3 \cdot \left(s_3'' - s_3'\right)$$

$$7.4694 = 0.8319 + x_3 \cdot \left(7.9076 - 0.8319\right)$$

$$x_3 = 0.94$$

$$v_3 = v_3' + x_3 \cdot \left(v_3'' - v_3'\right)$$

$$v_3 = 0.001017 + 0.94 \cdot \left(7.6689 - 0.001017\right) = 7.2088\ \mathrm{m^3\ kg^{-1}}$$

$$h_3 = h_3' + x_3 \cdot r_3 = 250.71 + 0.94 \cdot 2358 = 2467.23\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}}$$

b)

$$\Delta s_{1,2} = s_2 - s_1 = 7.4694 - 2.9546 = 4.5148\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}\ K^{-1}}$$

c)

$$q_{1,2} = u_2 - u_1$$

$$u_2 = h_2 - p_2 \cdot v_2 = 2661 - 0.7206 \cdot 10^2 \cdot 2.3014 = 2495.16\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}}$$

$$u_1 = h_1 - p_1 \cdot v_1 = 958.11 - 0.2 \cdot 10^2 \cdot 2.3014 = 912.08\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}}$$

$$q_{1,2} = 2495.16 - 912.08 = 1583.07\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}}$$

d)

$$w_k = w_{2,3} + w_{3,1}$$

$$w_{2,3} = u_2 - u_3 = 2495.16 - u_3$$

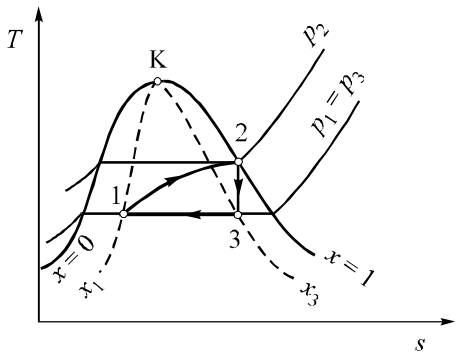
$$u_3 = h_3 - p_3 \cdot v_3 = 2467.23 - 0.2 \cdot 10^2 \cdot 7.2088 = 2323.05 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$w_{2,3} = u_2 - u_3 = 2495.16 - 2323.05 = 172.106 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$w_{3,1} = p \cdot (v_1 - v_3) = 0.2 \cdot 10^2 \cdot (2.3014 - 7.2088) = -98.15 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$w_k = 172.106 - 98.15 = 73.956 \text{ kJ kg}^{-1}$$

e)



Slika P5.14.e

Primjer 5.15.

Mokra para koju sačinjava 5.8 dm^3 vrele vode i 10 kg suhe pare na tlaku 15.7 bar zagrijava se pri konstantnom tlaku dok ne postigne temperaturu 300 °C. Ovako pregrijana para ekspandira adijabatski na 0.196 bar.

a) Izračunaj ukupnu količinu dovedene topline.

b) Izračunaj izvršeni rad.

c) Skiciraj proces u p, v – i T, s – dijagramu.

d) Do kojeg tlaka bi trebalo adijabatski ekspandirati pregrijanu paru da se dobije suhozasićena para?

Rješenje

a)

$$x_1 = \frac{m_p}{m_p + m_v} = \frac{10}{10 + \frac{V_v}{v'}} = \frac{10}{10 + \frac{5.8 \cdot 10^{-3}}{0.0011572}} = 0.666$$

$$q_{1,2} = h_2 - h_1$$

$$h_1 = h_1' + x_1 \cdot r_1 = 854.1 + 0.666 \cdot 1939 = 2145 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Za $p_2 = 15.7$ bar i $t_2 = 300\,°\text{C}$ iz tablica za pregrijanu paru slijedi

$h_2 = 3032 \text{ kJ kg}^{-1}$.

$$q_{1,2} = 3032 - 2145 = 887 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$q_{2,3} = 0$

$$q_{\text{uk.}} = q_{1,2} + q_{2,3} = q_{1,2} = 887 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$Q_{\text{uk.}} = q_{\text{uk.}} \cdot m$$

$$m = m_p + m_v = 10 + \frac{5.8 \cdot 10^{-3}}{0.0011572} = 15 \text{ kg}$$

$$Q_{\text{uk.}} = 887 \cdot 15 = 13305 \text{ kJ}$$

b)

$$w_{\text{uk.}} = w_{1,2} + w_{2,3}$$

$$w_{1,2} = p \cdot (v_2 - v_1) = 15.7 \cdot 10^2 \cdot (0.1618 - 0.0843) = 122 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$v_1 = v_1' + x_1 \cdot (v_1'' - v_1') = 0.0011572 + 0.666 \cdot (0.1261 - 0.0011572)$$

$$v_1 = 0.0843 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$$

Za $p_2 = 15.7$ bar i $t_2 = 300\,°\text{C}$ iz tablica za pregrijanu paru slijedi

$v_2 = 0.1618 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$.

$$w_{2,3} = u_2 - u_3$$

$$u_2 = h_2 - p_2 \cdot v_2 = 3032 - 15.7 \cdot 10^2 \cdot 0.1618 = 2778 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Za stanje 3 slijedi

$$s_3 = s_2 = 6.886 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$p_3 = 0.196 \text{ bar.}$$

$$s_3 = s_3' + x_3\left(s_3'' - s_3'\right) = 0.8269 + x_3\left(7.9139 - 0.8269\right) = 6.886$$

$$x_3 = 0.855$$

$$v_3 = v_3' + x_3 \cdot \left(v_3'' - v_3'\right) = 0.0010169 + 0.855 \cdot \left(7.789 - 0.0010169\right)$$

$$v_3 = 6.659 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$$

$$h_3 = h_3' + x_3 \cdot r_3 = 249.2 + 0.855 \cdot 2359 = 2266 \text{ kJ kg}^{-1}$$

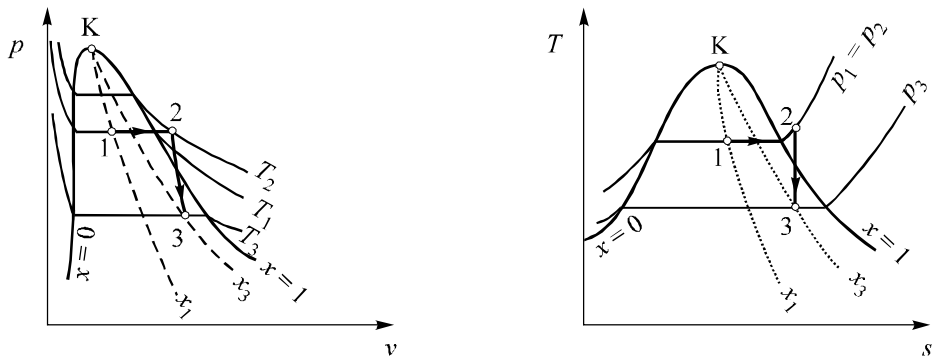
$$u_3 = h_3 - p_3 \cdot v_3 = 2266 - 0.196 \cdot 10^2 \cdot 6.659 = 2133 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$w_{2,3} = 2778 - 2133 = 645 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$w_{\text{uk.}} = 122 + 645 = 767 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$W_{\text{uk.}} = m \cdot w_{\text{uk.}} = 15 \cdot 767 = 11505 \text{ kJ}$$

c)



Slika P5.15.c

d)

$$p_4 = ?$$

$$s_4 = s''_{p_4} = s_3 = 6.886\ \text{kJ kg}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

Iz tablica, interpolacijom unutar područja

$$s'' = 6.8638\ \text{kJ kg}^{-1}\ \text{K}^{-1}\ \text{ i }\ s'' = 6.9032\ \text{kJ kg}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

slijedi da je traženi tlak do kojeg bi trebalo adijabatski ekspandirati pregrijanu paru da se dobije suhozasićena para

$$p_4 = 4.134\ \text{bar}.$$

Primjer 5.16.

1 kg vodene pare obavlja sljedeći kružni proces: Voda je u početku u stanju vrenja pri temperaturi 252 °C i izotermno se širi do tlaka 4.41 bar. Zatim se hladi pri konstantnom volumenu do tlaka 2.16 bar. Dalje se hladi pri konstantnom tlaku do stanja iz kojeg se adijabatskom kompresijom vraća u početno stanje.

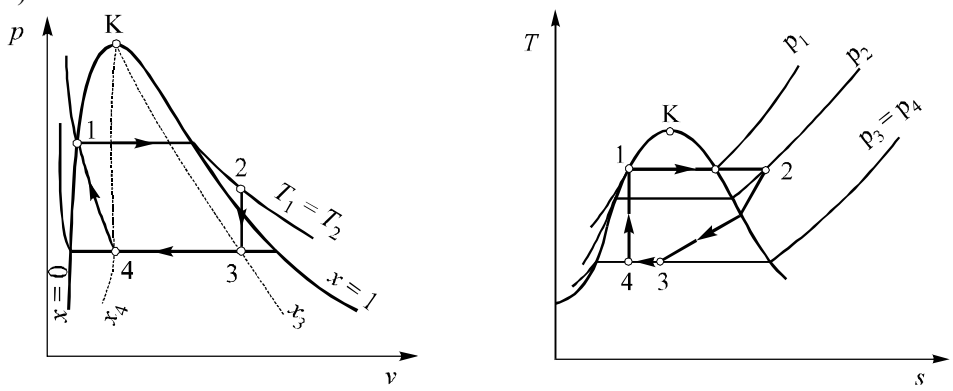
a) Skicirati proces u p, v – i T, s – dijagramu.

b) Izračunati termički stupanj iskorištenja.

c) Odrediti promjenu entropije pri izotermnom zagrijavanju.

Rješenje

a)



Slika P5.16.

b)

$$q_{1,2} = T \cdot (s_2 - s_1)$$

$$s_1 = s'_{t_1=252^\circ\mathrm{C}} = 2.8119\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}\ K^{-1}}$$

Stanje 2, $p_2 = 4.41$ bar i $t_2 = 252$ °C odgovara stanju pregrijane pare, tj.

$$s_2 = 7.3312\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}\ K^{-1}}$$

$$v_2 = 0.5408\ \mathrm{m^3\ kg^{-1}}$$

$$h_2 = 2985\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}\ K^{-1}}.$$

$$q_{1,2} = 525 \cdot (7.3312 - 2.8119) = 2373\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}}$$

$$q_{2,3} = u_3 - u_2$$

Stanje 3, $v_3 = v_2 = 0.5408\ \mathrm{m^3\ kg^{-1}}$ i $p_3 = 2.16$ bar odgovara stanju mokre pare jer je $v_3 < v''_{p_3=2.16\ \mathrm{bar}}$.

$$v_3 = v'_3 + x_3 \cdot (v''_3 - v'_3) = 0.0010627 + x_3 \cdot (0.8248 - 0.0010627) = 0.5408$$

$$x_3 = 0.655$$

$$h_3 = h'_3 + x_3 \cdot r_3 = 515 + 0.655 \cdot 2195 = 1953\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}}$$

$$q_{2,3} = (h_3 - p_3 \cdot v_3) - (h_2 - p_2 \cdot v_2)$$

$$q_{2,3} = \left(1953 - 2.16 \cdot 10^2 \cdot 0.5408\right) - \left(2985 - 4.41 \cdot 10^2 \cdot 0.5408\right) = -910\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}}$$

$$q_{3,4} = h_3 - h_4 = 1953 - h_4$$

Stanje 4, $s_4 = s_1 = 2.8119\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}\ K^{-1}}$ i $p_4 = p_3 = 2.16$ bar odgovara stanju mokre pare jer je $s_4 < s''_{p_4=2.16\ \mathrm{bar}}$.

$$s_4 = s'_4 + x_4 \cdot (s''_4 - s'_4) = 1.5562 + x_4 \cdot (7.1021 - 1.5562) = 2.8119$$

$$x_4 = 0.226$$

$$h_4 = h'_4 + x_4 \cdot r_4 = 515 + 0.226 \cdot 2195 = 1011\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}}$$

$$q_{3,4} = h_4 - h_3 = 1011 - 1953 = -942 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$q_{4,1} = 0$$

$$\eta = \frac{q_{1,2} - q_{2,3} - q_{3,4}}{q_{1,2}} = \frac{2373 - 910 - 942}{2373} = 0.22 \rightarrow 22\ \%$$

c)

$$s_2 - s_1 = 7.3312 - 2.8119 = 45193 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Primjer 5.17.

U kotlu isparava voda pri tlaku 19.6 bar. Suha para odvodi se u parni stroj gdje adijabatski ekspandira do tlaka 0.0981 bar. Nakon toga para se kondenzira pri konstantnom tlaku, a onda kondenzat crpkom prebacuje u kotao.

a) Koliki su entalpija i stupanj suhoće nakon adijabatske ekspanzije?

b) Koliki je termički stupanj iskorištenja (zanemariti rad crpke za prebacivanje kondenzata)?

c) Skicirati proces u *p*, *v* – i *T*, *s* – dijagramu!

Rješenje

a)

Stanje 2, $p_2 = 19.6 \text{ bar}$ i $s_2 = s''_{p_2 = 19.6 \text{ bar}} = 6.3476 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Stanje 3, $p_3 = 0.0981 \text{ bar}$ i $s_3 = s_2 = 6.3476 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

$$s_3 = s'_3 + x_3 \cdot \left(s''_3 - s'_3\right)$$

$$x_3 = \frac{\left(s_3 - s'_3\right)}{\left(s''_3 - s'_3\right)} = \frac{6.3476 - 0.6443}{8.1559 - 0.6443} = 0.759$$

$$h_3 = h'_3 + x_3 \cdot r_3 = 190.3 + 0.759 \cdot 2393 = 2007 \text{ kJ kg}^{-1}$$

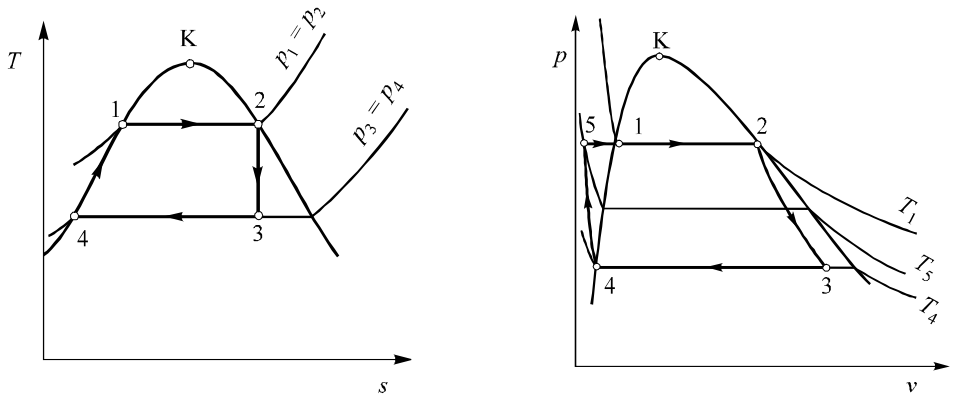
b)

$$h_2 = h''_{p_2=19.6\,\text{bar}} = 2799\ \text{kJ kg}^{-1}$$

$$h_4 = h'_{p_4=0.0981\,\text{bar}} = 190.3\ \text{kJ kg}^{-1}$$

$$\eta = \frac{h_2 - h_3}{h_2 - h_4} = \frac{2799 - 2007}{2799 - 190.3} = 0.304$$

c)

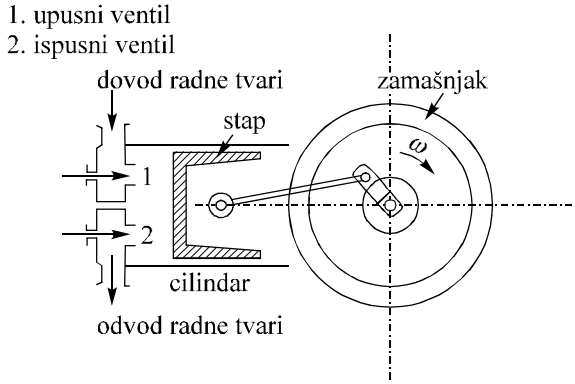


Slika P5.17.c

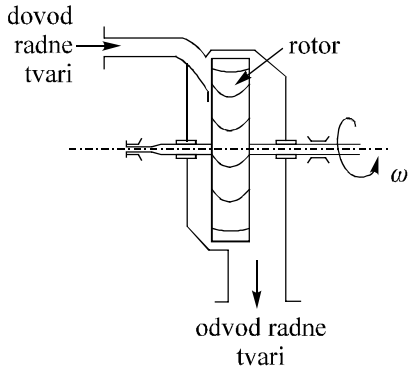
6. TEHNIČKA POSTROJENJA ZA PROVEDBU KRUŽNIH PROCESA

Za pretvorbu unutarnje energije u mehaničku energiju potreban je kružni proces, koji se ostvaruje u toplinskim strojevima pomoću radne tvari koja uz snižavanje temperature ekspandira od višeg na niži tlak. Obavljeni rad radne tvari prenosi se na pokretne dijelove stroja s kojima je radna tvar u neposrednom dodiru.

Toplinske strojeve možemo podijeliti prema radnoj tvari i njihovu tipu. Radna tvar može biti plin ili para. Para za vrijeme kružnog procesa prelazi iz jednog u drugo agregatno stanje, a plinovi su stalno u plinovitom agregatnom stanju. S obzirom na tip razlikujemo stapne strojeve, slika 82. i turbostrojeve, slika 83 (strojeve pokretane strujanjem). U stapnim strojevima stap je pokretni dio stroja na koji se prenosi rad radne tvari, a kod turbostrojeva to su rotorske lopatice.



Slika 82. Skica stapnog stroja



Slika 83. Skica turbostroja

Stapni stroj radi periodički. Pomoću upusnog ventila radna tvar se uvodi u cilindar, a nakon ekspanzije se iz cilindra odvodi kroz ispusni ventil. Zamašnjak, postavljen na osovinu stroja, osigurava da se osovina jednoliko okreće. Pokretni dijelovi stroja izvrgnuti su znatnim naprezanjima zbog promjene smjera kretanja te ubrzavanja i usporavanja koja se vrlo brzo smjenjuju. Takve promjene naprezanja skraćuju i ograničuju vijek trajanja stapnih strojeva.

Nasuprot tome, mehaničko naprezanje pokretnih dijelova turbostrojeva je jednoliko. Radna tvar struji kroz sapnice i okreće rotor na kojemu su lopatice. Rotor se jednoliko okreće te nema dijelova koji su izvrgnuti promjeni smjera gibanja. To je glavna prednost turbostrojeva pred stapnim strojevima. Nedostatak im je u tome što su dijelovi s lopaticama skuplji od cilindra, stapa i ventila. To osobito vrijedi za strojeve male snage (do reda veličine oko 1000 kW) te se oni danas normalno grade kao stapni strojevi. Iznad te granice najčešće se rabe turbostrojevi, a oni su to ekonomičniji što im je snaga veća. Naravno da se ponekad zbog posebnih zahtjeva izrađuju i turbostrojevi vrlo malih snaga.

Za oba tipa strojeva moguće je kao radnu tvar uporabiti i plinove i pare. Svakako da izvedba postrojenja ovisi o radnoj tvari, a to utječe i na način izvedbe kružnog procesa. Prije nego prijeđemo na razmatranje procesa u pojedinim tipovima strojeva upoznat ćemo se s gubicima u strojevima.

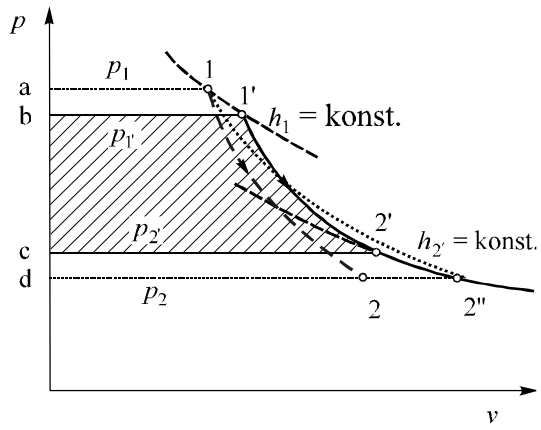
6.1. NEPOVRATIVOSTI I GUBICI KRUŽNOG PROCESA

Gubici u kružnom procesu nastaju zbog nepovrativosti njegovog cijelog toka ili samo jednog dijela. Razlikujemo dvije vrste takvih nepovrativosti: primarne i sekundarne. Primarne nepovrativosti posljedica su samog procesa ili njegovog dijela pa su s njim nužno povezane. Tako, kada se u nekom kružnom procesu pojavljuje prigušivanje, proces ima primarnu nepovrativost. U kružnim procesima kojima je svrha pretvorba unutarnje energije u mehaničku energiju, nema primarnih nepovrativosti jer su takvi kružni procesi sastavljeni od povrativih promjena stanja.

Nasuprot tome, tu se ne mogu izbjeći sekundarne nepovrativosti Detaljnije ćemo ih razmotriti za tipične promjene stanja. Kada će se promatrati pojedini kružni procesi pretvorbe unutarnje energije u mehaničku energiju, polazit ćemo uvijek od kružnih procesa bez sekundarnih nepovrativosti, dakle s pretpostavkom da se radi o povrativim kružnim procesima. Uz poznavanje pojava sekundarne nepovrativosti tada neće biti teško odrediti stvarne tehničke procese na temelju idealiziranih povrativih kružnih procesa.

6.1.1. Ekspanzija i kompresija u stapnim strojevima

Na ulazu u cilindar stapnog stroja, slika 84. radna tvar je pod tlakom p_1, a na izlazu joj je tlak p_2. Da bi se radna tvar dovela u cilindar i mogla djelovati na stap, mora proći kroz dovodne kanale i upusni ventil. Dovod je relativno malog presjeka pa je brzina strujanja radne tvari velika. Zbog toga se u dovodu pojavljuje prigušenje pa radna tvar dolazi u cilindar s tlakom $p_{1'}$ koji je manji od tlaka p_1. U p, v – dijagramu točka 1 odgovara stanju radne tvari pred cilindrom, a točka 1' stanju u cilindru. Promjena stanja između 1 i 1' odvija se po krivulji h_1 = konst. jer se radi o prigušenju. Točka 1' je na presjecištu izobare $p_{1'}$ = konst. i krivulje h_1 = konst. Ekspanzija radne tvari u cilindru odvija se po adijabati (q = 0) između 1' i 2'. Točka 2' je na izobari $p_{2'}$ = konst. jer je razlika između tlaka $p_{2'}$ i p_2 potrebna da bi radna tvar istjecala iz cilindra. Tlak p_2 vlada na kraju odvoda iz stroja. U ispusnom ventilu i odvodu opet nastaje prigušenje pa promjena stanja između točaka 2' i 2'' teče po krivulji $h_{2'}$ = konst.



Slika 84. Ekspanzija u stapnom stroju s gubicima u dovodu i odvodu radne tvari u *p*, *v* – dijagramu

Kada ne bi bilo prigušenja u dovodu i odvodu, ekspanzija bi tekla po adijabati 1 – 2 pa bi proizvedeni mehanički rad bio proporcionalan površini a – 1 – 2 – d. Uz prigušenje stap obavlja mehanički rad proporcionalan površini b – 1' – 2' – c. Treba istaknuti da su gubici tlaka na slici 84. znatno povećani prema njihovom iznosu u stvarnosti. To je učinjeno da se bolje prikažu posljedice nepovrativosti. Ekspanzija između točaka 1''i 2''ne odvija se točno po adijabati jer se za vrijeme ekspanzije pojavljuje prijelaz topline između radne tvari i cilindra pa nastaju vrtlozi i trenje u radnoj tvari. Svi ti utjecaji mogu se u prvoj aproksimaciji zanemariti. Ako opisani proces prikažemo u *h*, *s* – dijagramu, dobiva se slika 85., a pri tome oznake stanja odgovaraju oznakama u *p*, *v* – dijagramu.

Polazeći od stanja 1 radne tvari i tlaka p_2 koji vlada na kraju odvoda, mehanički rad bi mogao iznositi

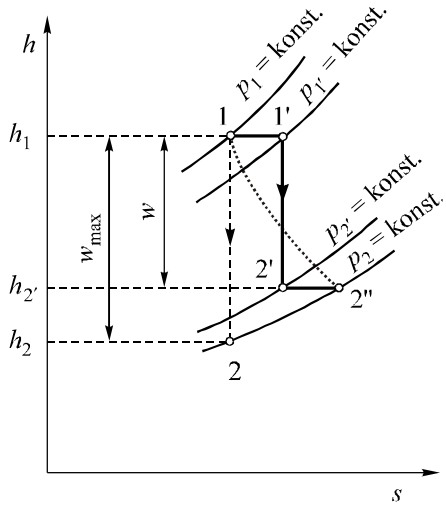
$$w_{\max.} = h_1 - h_2$$

kada ne bi bilo nepovrativosti u dovodu i odvodu. Stvarno je mehanički rad radne tvari za vrijeme ekspanzije

$$w = h_1 - h_{2'}$$

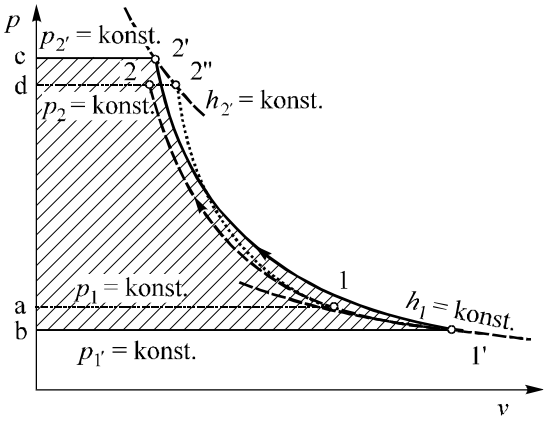
jer je $h_{1'} = h_1$.

Znamo li samo stanja radne tvari na ulazu u dovod (stanje 1) i na izlazu iz odvoda (stanje 2''), promjena između ta dva krajnja stanja može se aproksimirati "prividnom" crtom ekspanzije (označena točkasto u *p*, *v* – i *h*, *s* – dijagramu).

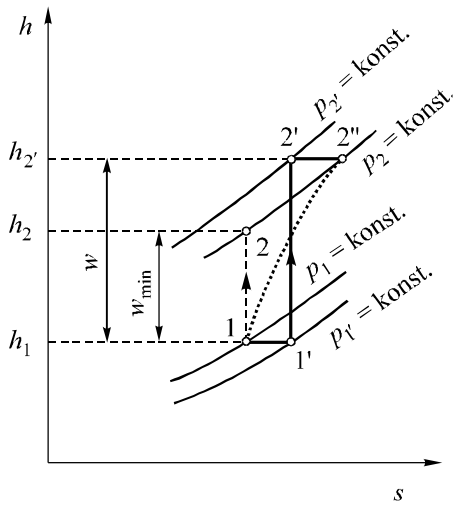


Slika 85. Ekspanzija u stapnom stroju s gubicima u dovodu i odvodu radne tvari u *h*, *s* – dijagramu

Promjene za vrijeme kompresije analogne su promjenama koje se javljaju za vrijeme ekspanzije. Zbog prigušenja u dovodu, kompresija u cilindru započinje od tlaka $p_{1'}$ koji je niži od tlaka p_1 što ga radna tvar ima prije ulaska u stroj, vidi dijagram na slici 86. Promjena od stanja 1 s tlakom p_1 do stanja 1' koje odgovara tlaku $p_{1'}$, odvija se po krivulji h_1 = konst. Nakon toga započinje adijabatska kompresija do stanja 2' i tlaka $p_{2'}$ koji je veći od tlaka p_2 što vlada na kraju odvoda. U odvodu nastaje prigušenje pa radna tvar napušta stroj sa stanjem 2'' i uz tlak p_2. Kada ne bi bilo prigušenja u dovodu i odvodu, kompresiju bi predočavala adijabata 1 – 2. Na slici 87. isti je proces prikazan u *h*, *s* – dijagramu.



Slika 86. Kompresija u stapnom stroju s gubicima u dovodu i odvodu radne tvari u *p*, *v* – dijagramu



Slika 87. Kompresija u stapnom stroju s gubicima u dovodu i odvodu radne tvari u *h*, *s* – dijagramu

Bez prigušenja, za komprimiranje bila bi potrebna mehanička energija proporcionalna površini a – 1 – 2 – d u *p*, *v* – dijagramu. To je minimalan iznos za kompresiju od tlaka p_1 na tlak p_2 pa je prema *h*, *s* – dijagramu

$$w_{\text{min.}} = h_2 - h_1 .$$

Stvarno potrebna mehanička energija bit će veća i proporcionalna je površini b – 1' – 2' – c u *p*, *v* – dijagramu ili

$$w = h_{2'} - h_1$$

prema *h*, *s* – dijagramu. Prividna krivulja kompresije predočena je također točkasto na slikama 86. i 87. između stanja 1 i 2''.

6.1.2. Ekspanzija i kompresija u turbostrojevima

Kroz turbostrojeve radna tvar struji neprekidno pa se njezino stanje ne mijenja periodički kao u stapnim strojevima, već se ta promjena zbiva kontinuirano uzduž puta kroz turbostroj. Na pojedinim mjestima stroja stanje radne tvari je točno definirano i nepromjenjivo. Zbog relativno velikih površina presjeka dovoda i odvoda, mogu se zanemariti prigušenja u njima, ali se mora računati na utjecaj trenja jer radna tvar struji velikom brzinom kroz turbostroj. Toplina proizvedene trenjem ostaje u radnoj tvari pa joj se povećava specifični volumen, a posljedica će biti pomak ekspanzijske krivulje u desno.

U *p*, *v* – dijagramu na slici 88.a, ekspanzija bez trenja prikazana je adijabatom 1 – 2, a krivuljom 1 – 2' ekspanzija s trenjem. Taj proces predočen je na slici 88.b i u *h*, *s* – dijagramu. Prividna krivulja ekspanzije u stapnim strojevima jednaka je stvarnoj krivulji u turbostrojevima.

Za maksimalan mehanički rad vrijedi izraz

$$w_{\text{max.}} = h_1 - h_2 ,$$

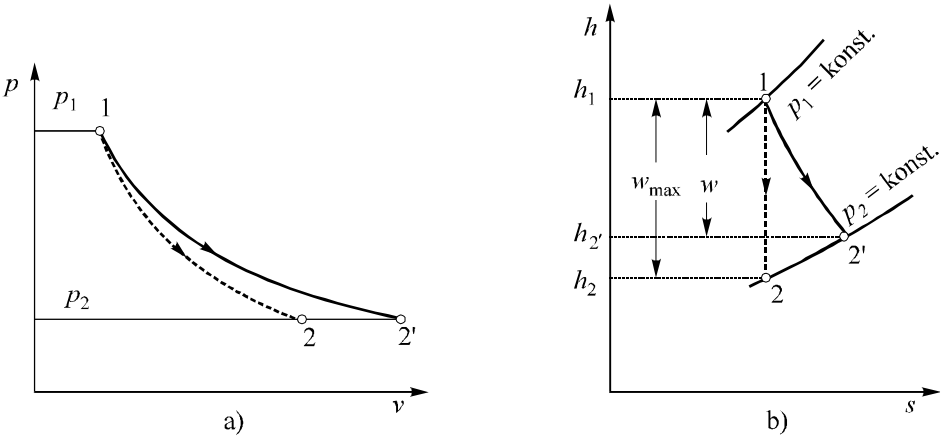
a za stvarni mehanički rad

$$w = h_1 - h_{2'} .$$

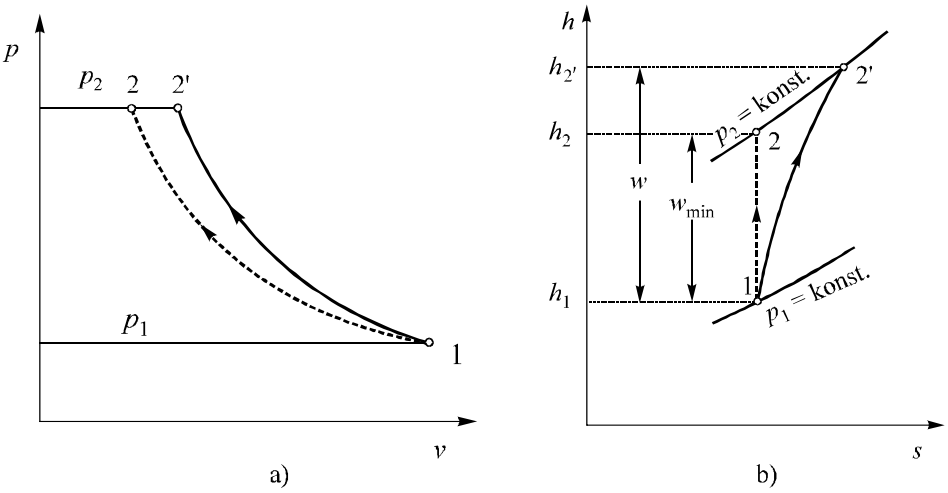
Analogno tome bit će i za kompresiju u turbostrojevima, slika 89. Minimalna potrebna energija za kompresiju određena je izrazom

$$w_{\text{min.}} = h_2 - h_1 ,$$

a stvarno potrebna relacijom $w = h_{2'} - h_1$.



Slika 88. Ekspanzija u turbostrojevima s gubicima zbog trenja u *p*, *v* – dijagramu i *h*, *s* – dijagramu



Slika 89. Kompresija u turbostrojevima s gubicima zbog trenja u *p*, *v* – dijagramu i *h*, *s* – dijagramu

6.1.3. Unutarnji stupanj djelovanja

Unutarnji stupanj djelovanja uzima u obzir sekundarne nepovrativosti pa prema tome ovisi o kvaliteti izvedenih strojeva. Za ekspanziju je definiran kao omjer između stvarno izvršenog mehaničkog rada i maksimalno mogućeg pa je

$$\eta_{\text{u.eks.}} = \frac{w}{w_{\text{max.}}} = \frac{h_1 - h_{2'}}{h_1 - h_2}.$$

Unutarnji stupanj djelovanja kompresije definiran je kao omjer između minimalno potrebne mehaničke energije i stvarno potrebne mehaničke energije

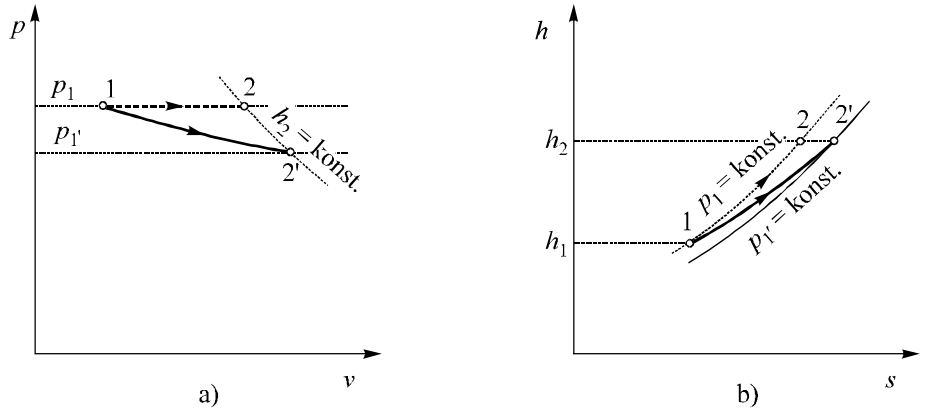
$$\eta_{\text{u.komp.}} = \frac{w_{\text{min.}}}{w} = \frac{h_2 - h_1}{h_{2'} - h_1}.$$

U navedenim jednadžbama uporabljene su oznake iz prethodnih dijagrama. Unutarnji stupanj djelovanja iznosi od 0.80 do 0.90 što ne ovisi samo o kvaliteti izvedbe stroja nego i o njegovu tipu.

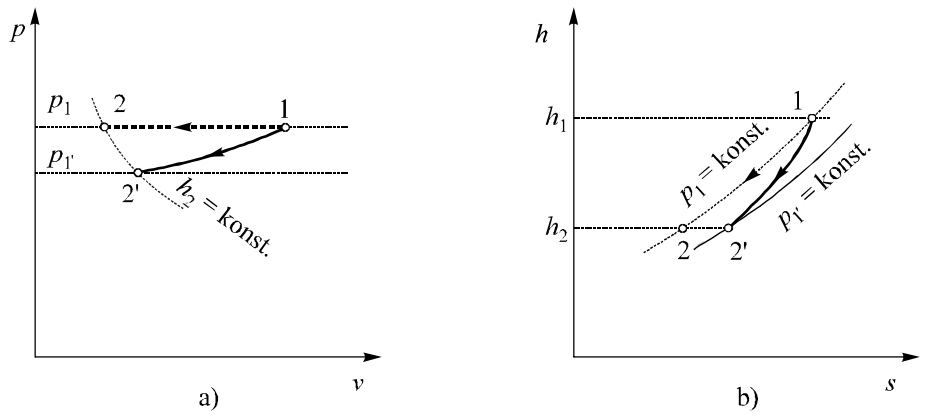
6.1.4. Dovod i odvod topline

Najčešće se toplina dovodi i odvodi uz konstantan tlak, npr. Jouleov kružni proces. Budući da se dovod i odvod topline provodi pomoću izmjenjivača topline kroz koji struji radna tvar, a za njezin tok potrebna je razlika tlakova, stvarni dovod i odvod topline se ne ostvaruje po izobari. Da bi se osiguralo strujanje, tlak mora opadati u smjeru strujanja. Budući da toplina pri tome ostaje nepromijenjena i neovisna o gubitku tlaka, entalpija je na kraju procesa dovoda i odvoda topline nepromijenjena bez obzira koliko se je smanjio tlak u izmjenjivaču topline.

Na slici 90. prikazane su promjene stanja tijekom dovoda topline i to u *p*, *v* – dijagramu i *h*, *s* – dijagramu. Kada ne bi bilo gubitka tlaka, promjena stanja tekla bi po izobari 1 – 2. Zbog gubitka tlaka proces završava u točki 2' na krivulji h_2 = konst. na kojoj je i točka 2. Analogno tome vrijedi i za odvod topline. Promjene stanja vide se na dijagramima na slici 91.



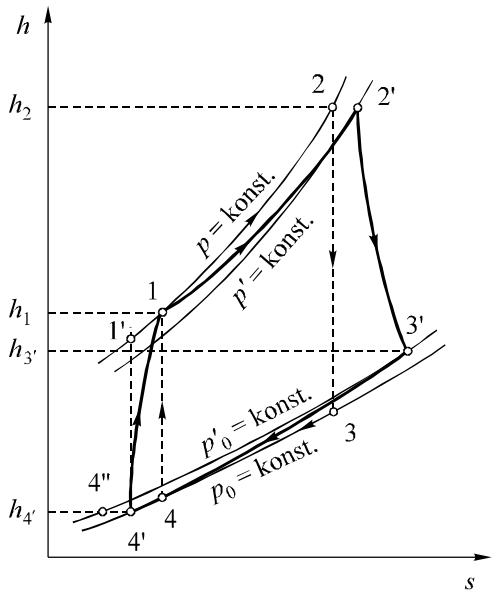
Slika 90. Dovod topline s gubicima tlaka u *p*, *v* – dijagramu i *h*, *s* – dijagramu



Slika 91. Odvod topline s gubicima tlaka u *p*, *v* – dijagramu i *h*, *s* – dijagramu

6.1.5. Kružni procesi sa sekundarnim nepovrativostima

Za proces među konstantnim tlakovima na raspolaganju je razlika tlakova p i p_0, slika 92. Pri tome je p najviši tlak u kružnom procesu i postiže se nakon kompresije, stanje 1. Toplina se dovodi uz gubitak tlaka od stanja 1 do stanja 2' pa ekspanzija započinje s tlakom p' koji je niži od p. Zbog gubitka trenja ekspanzija ne teče po adijabati, već po krivulji 2' – 3' i to samo do tlaka p'_0, nešto višeg od minimalnog tlaka p_0. Zbog odvoda topline promjena stanja se odvija od 3' do 4' kada počinje kompresija, opet uz gubitak trenja, do stanja 1.



Slika 92. Kružni proces među konstantnim tlakovima sa sekundarnim nepovrativostima u h, s – dijagramu

Dovedena toplina određena je razlikom entalpija pa je

$$q = h_{2'} - h_1 = h_2 - h_1,$$

a za vrijeme ekspanzije izvršen je rad

$$w_{\text{eks.}} = h_{2'} - h_{3'} = h_2 - h_{3'}.$$

Odvedena toplina izražena je također razlikom entalpija pa je

$$|q_0| = h_{3'} - h_{4'},$$

a potreban rad za kompresiju bit će

$$w_{\text{komp.}} = h_1 - h_{4'}.$$

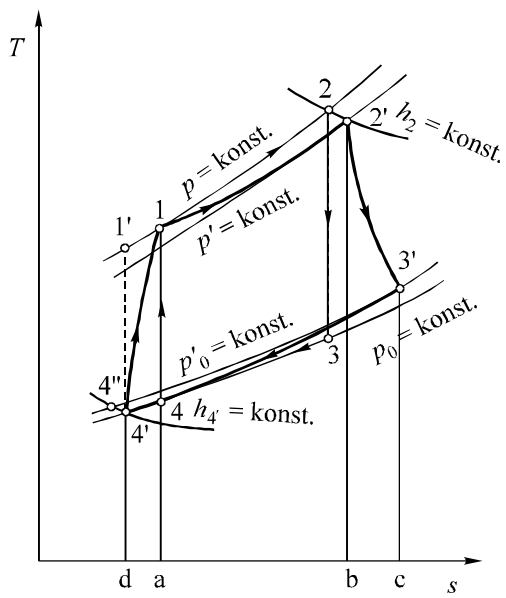
Mehanička energija (rad) dobivena iz kružnog procesa jednaka je razlici izvršenog rada za vrijeme ekspanzije i rada potrebnog za kompresiju pa je

$$w = w_{\text{eks.}} - w_{\text{komp.}} = h_2 + h_{4'} - h_1 - h_{3'}.$$

Razlika dovedene i odvedene topline jednaka je također mehaničkoj energiji (radu) što se vidi iz sljedećeg izraza

$$w = q - q_0 = h_2 + h_{4'} - h_1 - h_{3'}.$$

Analogno tome dolazi se do kružnog procesa u *T*, *s* – dijagramu, slika 93.



Slika 93. Kružni proces među konstantnim tlakovima sa sekundarnim nepovrativostima u *T*, *s* – dijagramu

Na prikazani način moguće je za svaki idealni proces nacrtati i promjene stanja za realni kružni proces, unijevši pri tome sekundarne nepovrativosti, ako su poznati odgovarajući podaci o gubicima tlaka i o unutarnjem stupnju djelovanja. Tada se može odrediti i utjecaj tih nepovrativosti.

Gubici tlaka u izmjenjivačima topline većinom su tako mali da se mogu zanemariti pa se u dijagramima promjena stanja crtaju krivulje dovoda i odvoda topline točno po izobarama, ali uzimajući u obzir nepovrativosti za vrijeme ekspanzije i kompresije.

6.2. TERMODINAMIČKI PROCESI U TOPLINSKIM STROJEVIMA

Pogonskim toplinskim strojevima (motorima) pretvara se toplinska energija sadržana u gorivu u mehaničku energiju. Temeljni uvjet za to postavlja II. zakon termodinamike koji govori da moraju postojati dva toplinska spremnika i odgovarajuće radno tijelo.

Maksimalan rad u svakom toplinskom stroju dobio bi se kada bi radno tijelo obavljalo povratni Carnotov proces čiji je termodinamički stupanj iskorištenja

$$\eta_{\mathrm{tc}} = 1 - \frac{T_0}{T}$$

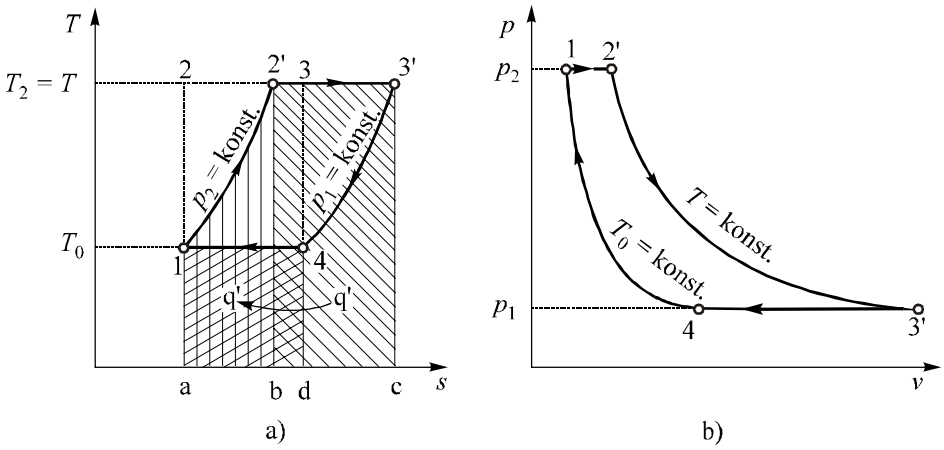
te se nastoji da se termodinamički procesi u toplinskim strojevima što je moguće više, u svim svojim dijelovima, približe Carnotovom. Iako na temelju izraza za stupanj iskorištenja Carnotovog kružnog procesa ni jedno radno tijelo nema prednosti nad drugim, ipak u toplinskim strojevima gotovo isključivu primjenu imaju plinovita tijela (plinovi i pare). Razumljiv razlog za to je u činjenici da plinovita tijela lako mijenjaju svoj volumen pa stoga i u mnogo lakšem konstrukcijskom rješenju odgovarajućeg stroja u kojem se pretvaranje toplinske energije u mehaničku i obratno vrši širenjem, odnosno sabijanjem (kompresijom) radnog tijela.

Temeljna razlika između idealnih kružnih procesa u toplinskim strojevima i Carnotovog leži u tome što se dovođenje topline od toplinskog spremnika (grijača) i odvođenje topline rashladnom spremniku (hladnjaku) kod njih ne događa pri izotermnoj već pri izohornoj ili izobarnoj promjeni stanja. Dovođenje topline radnom tijelu od grijača, odnosno odvođenje jednog dijela te topline hladnjaku, u stvarnosti se odigrava pri promjeni temperature ne samo radnog tijela, već i izvora topline. Carnotov kružni proces nije praktički izvediv; potreban je vrlo visoki tlak kompresije. Da se izbjegne porast tlaka potreban za

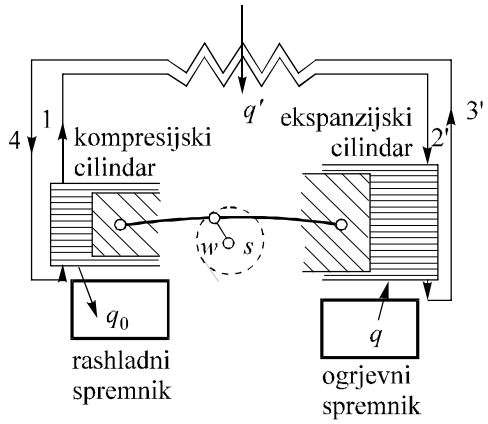
Carnotov proces, pokušalo se naći rješenje zamjenom adijabata izobarama, slika 94. Tako Carnotov proces 1 – 2 – 3 – 4 (*T*, *s* – dijagram) prelazi u Ackeret-Kellerov proces 1 – 2' – 3' – 4 koji bi se mogao ostvariti postrojenjem shematski prikazanim na slici 95.

6.2.1. Ackeret-Kellerov proces

Komprimirani plin temperature T_0, stanje 1, iz kopresijskog cilindra dolazi u izmjenjivač topline gdje preuzima toplinu *Q'* (do stanja 2') uz nepromijenjen tlak p_2 i uz porast temperature od T_0 do *T*. Plin se nakon toga dovodi u ekspanzijski cilindar u kojem uz ekspanziju potiskuje stap. Da se ostvari izotermna promjena stanja, plinu se dovodi toplina *Q*. Proizvedena mehanička energija prenosi se djelomično na kompresijski cilindar, a dijelom na pogonsku osovinu S stroja. Kada je plin ekspandirao od tlaka p_1, točka 3', odvodi se preko izmjenjivača topline u kojem predaje toplinu *Q'* plinu što dolazi iz kompresijskog cilindra. Ekspandirani plin tako se ohladi do temperature T_0 te ulazi u kompresijski cilindar u kojem se komprimira od tlaka p_1 na p_2, uz održavanje konstantne temperature T_0. Da bi se osigurala izotermna promjena stanja za vrijeme kompresije, plinu se odvodi toplina. Mehanički rad, koji se prenosi na osovinu stroja, proporcionalan je površini 1 – 2' – 3' – 4 (*T*, *s* – i *p*, *v* – dijagram na slici 94.)



Slika 94. Ackeret-Kellerov proces u *T*, *s* – i *p*, *v* – dijagramu



Slika 95. Skica stroja za Ackeret-Kellerov proces

U proces se dovodi toplina *q* proporcionalna površini 2' – 3' – c – b (vidi *T*, *s* – dijagram), a iz procesa se odvodi toplina q_0 proporcionalna površini 1 – 4 – d – a pa će stupanj djelovanja biti

$$\eta_{\mathrm{AK}} = 1 - \frac{|q_0|}{q}.$$

Budući da se prema izrazu za izotermu

$$q_{1,2} = p_1 \cdot v_1 \cdot \ln\frac{v_2}{v_1} = p_1 \cdot v_1 \cdot \ln\frac{p_1}{p_2},$$

a polazeći od izraza $p \cdot v = R \cdot T$ dobiva

$$q = R \cdot T \cdot \ln\frac{p_1}{p_2}$$

$$q_0 = -R \cdot T_0 \cdot \ln\frac{p_1}{p_2}.$$

Stupanj djelovanja Ackeret-Kellerovog procesa je

$$\eta_{\mathrm{AK}} = 1 - \frac{T_0}{T}.$$

Dakle, termički stupanj djelovanja tog procesa jednak je stupnju djelovanja Carnotovog procesa. Pri tome treba istaknuti da je toplina

$$q' = c_p \left(T - T_0\right)$$

koja se dovodi za vrijeme promjene uz $p_2 =$ konst. jednaka toplini što se odvodi uz $p_1 =$ konst.

Takav proces ne može se u praksi izvesti jer bi ogrjevni spremnik morao imati neizmjerno veliki toplinski kapacitet da bi se trajno održavala konstantna temperatura *T*. Zbog toga Ackeret-Kellerov proces ima samo teorijsko značenje. U praksi je moguće približiti se Ackeret-Kellerovom postupku ako se ekspanzija i kompresija podijele na veći broj stupnjeva. Tada se izoterme 2' – 3' i 4 – 1 aproksimiraju adijabatama i izobarama uz postupan dovod i odvod topline. Takav stroj može se izvesti kao stapni stroj s većim brojem ekspanzijskih i kompresijskih cilindara spojenih u seriju. Prije nego što se uvede u svaki ekspanzijski cilindar plinu se dovodi toplina, a odvodi prije uvođenja u svaki kompresijski cilindar. U cilindrima plin adijabatski ekspandira ili se adijabatski komprimira.

6.2.2. Procesi u stapnim strojevima s unutarnjim izgaranjem

Za razliku od parnih kod kojih gorivo izgara izvan stroja, tj. u ložištu parnog kotla, kod motora s unutarnjim izgaranjem gorivo izgara u samom cilindru motora. Plinoviti produkti izgaranja su radno tijelo koje je po svojim svojstvima vrlo blisko idealnom plinu; mogu se smatrati idealnim plinom. Zbog toga se kod teoretskih razmatranja kao posrednik u pretvaranju toplinske energije u mehanički rad u motorima s unutarnjim izgaranjem pretpostavlja idealni plin.

Dakle, stapni motori kojima je plin radna tvar nazivaju se motori s unutarnjim izgaranjem ili eksplozivni motori. Za njihov pogon rabe se ponajviše tekuća goriva, tj. nije riječ o strojevima na plinovita goriva iako se ponekad susreću i takva rješenja. Ipak je u svim slučajevima plin radna tvar u obliku smjese zraka i plinova izgaranja. Prema vrsti radnog procesa dijele se na:

a) motori s izgaranjem pri konstantnom volumenu (Ottov proces), za koje se goriva smjesa (gorivo i zrak) priprema izvan cilindra, a pali se u njemu

električnom iskrom; gorivo su lako hlapljivi naftni derivati (benzin), alkohol i gorivi plinovi (gradski, generatorski, zemni i sl.);

b) motori s izgaranjem pri konstantnom tlaku (dizelski proces), za koje se goriva smjesa stvara u radnom cilindru raspršivanjem goriva u zraku koji je komprimiran u cilindru, a gorivo se pali bez vanjskog djelovanja zbog visoke temperature komprimiranog zraka; gorivo su teži naftni derivati (dizelsko gorivo);

c) motori s mješovitim izgaranjem, u kojima je izgaranje dijelom pri konstantnom volumenu, a dijelom pri konstantnom tlaku (Sabatheov ili Seiligerov proces); prema vrsti goriva, načinu njegovog dovođenja i paljenja ne razlikuju se od motora s izgaranjem pri konstantnom tlaku.

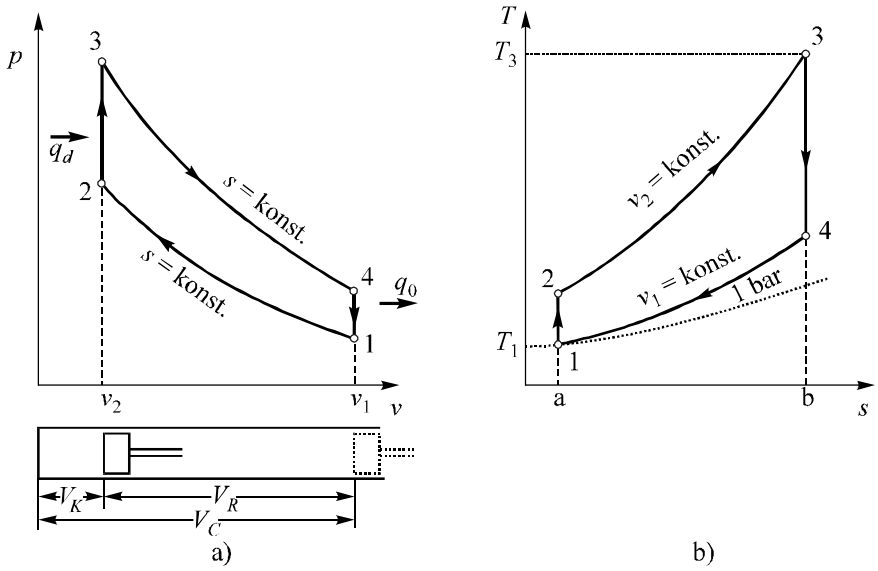
Teorijski procesi u motorima s unutarnjim izgaranjem

Sada ćemo analizirati teorijski proces u motorima s unutarnjim izgaranjem. Pri tome se pretpostavlja da je izgaranje goriva potpuno, da se cilindar vlada kao adijabatski sustav, da je na početku kompresije cilindar napunjen gorivom smjesom ili zrakom bez primjese zaostalih plinova izgaranja, da je radna tvar idealni plin s konstantnim specifičnim toplinskim kapacitetom te da nema prigušenja za vrijeme strujanja kroz dovod i odvod. Uz takve pretpostavke nema razlike između procesa u dvotaktnim i četverotaktnim motorima pa će svi dijagrami biti crtani kao da su to dvotaktni motori uz napomenu da energetski odnosi vrijede za oba tipa motora.

6.2.2.1. *Ottov proces*

Na slici 96.a prikazan je Ottov proces u p, v – dijagramu. U stanju 1 cilindar je napunjen gorivom smjesom. Kompresija nakon toga teče po adijabati sve dok stap stigne do krajnjeg položaj (stanje 2) kojim je određen i kompresijski volumen cilindra V_K . Goriva smjesa pali se električnom iskrom kada je stap u krajnjem položaju. Izgaranje je trenutno. Toplina proizvedena izgaranjem povećava tlak (do stanja 3) uz konstantan volumen. U stanju 3 dostignuta je najviša temperatura i najveći tlak, a izgaranje i dovod topline su dovršeni. Nakon toga plinovi adijabatski ekspandiraju do stanja 4 kada se otvara ispušni ventil i stap dostiže drugi krajnji položaj. Plinovi izgaranja odvode se u okolinu uz konstantan volumen. U četverotaktnom motoru bit će ostatak plinova izgaranja istisnut

za vrijeme jednog takta, a u dvotaktnome će se to postići ispuhavanjem uz istovremeni dovod svježe gorive smjese.



Slika 96. Ottov proces u p, v – i T, s – dijagramu

Opisani proces dade se prikazati i u T, s – dijagramu, slika 96.b. Dovedena toplina q proporcionalna je površini a – 2 – 3 – b, a odvedena toplina q_0 površini a – 1 – 4 – b u T, s – dijagramu. Budući da se toplina dovodi i odvodi uz konstantan volumen, može se toplina po kilogramu radne tvari odrediti iz relacija

$$q = c_v(T_3 - T_2)$$

$$|q_0| = c_v(T_4 - T_1),$$

a budući da je to kružni proces, termički stupanj djelovanja bit će

$$\eta_t = 1 - \frac{|q_0|}{q} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_4}{T_3} \cdot \frac{1 - \frac{T_1}{T_4}}{1 - \frac{T_2}{T_3}} .$$

Pođe li se od izraza koji vrijedi za adijabatsku promjenu stanja, za adijabatsku kompresiju od stanja 1 do 2 dobiva se izraz

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{\kappa-1} ,$$

a za adijabatsku ekspanziju vrijedi omjer

$$\frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{\kappa-1} .$$

Iz prethodna dva izraza izlazi da je

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{T_4}{T_3} \rightarrow \frac{T_1}{T_4} = \frac{T_2}{T_3} .$$

Ako te izraze uvrstimo u relaciju za η_t, dobiva se

$$\eta_t = 1 - \frac{1}{\left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\kappa-1}} .$$

Prema tome, osim o svojstvima radne tvari (eksponent κ), termički stupanj djelovanja ovisi samo o omjeru volumena koji je određen konstrukcijom cilindra. Omjer volumena može se prikazati i kao omjer između ukupnog volumena cilindra i kompresijskog volumena koji je jednak volumenu između stijenki cilindra i stapa kada je stap u krajnjem položaju. Ako omjer volumena, koji možemo nazvati **kompresijskim omjerom**, označimo s ε, vrijedi da je

$$\varepsilon = \frac{v_1}{v_2} = \frac{V_C}{V_K}$$

pa je termički stupanj djelovanja

$$\eta_t = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\kappa-1}} .$$

Na slici 97. prikazana je ovisnost termičkog stupnja djelovanja o kompresijskom omjeru za tri vrijednosti eksponenta κ. Kao što se vidi, s porastom kompresijskog omjera ε raste termički stupanj djelovanja, ali se s omjerom kompresije ne smije ići previsoko jer se komprimira goriva smjesa pa bi se mogla zapaliti. Danas se motori s Ottovim procesom izvode sa sljedećim kompresijskim omjerima:

avionski motori $\varepsilon = 7.5 - 9$,

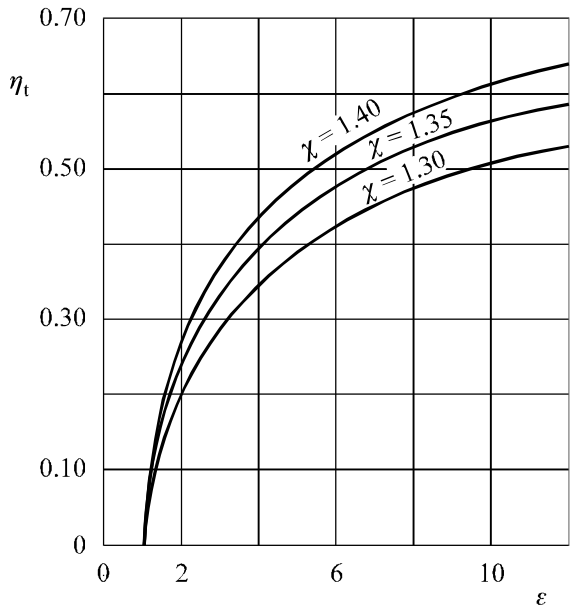
motori za osobne automobile $\varepsilon = 6 - 9$,

motori za trkaće automobile $\varepsilon =$ do 12,

motori za motocikle $\varepsilon = 6 - 8.5$,

motori za trkaće motocikle $\varepsilon =$ do 12.

Do sada nisu građeni motori u kojima se komprimira smjesa uz kompresijski omjer veći od 12.



Slika 97. Ovisnost termičkog stupnja djelovanja η_t Ottovog procesa o kompresijskom omjeru ε.

Stanje 1 odgovara stanju okoline pa se mogu odrediti temperature i tlakovi za sve karakteristične točke prikazanih dijagrama. Za adijabatsku kompresiju vrijedi relacija

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{\kappa-1}$$

pa je temperatura na kraju kompresije

$$T_2 = T_1\left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{\kappa-1} = T_1 \cdot \varepsilon^{\kappa-1},$$

a tlak na završetku kompresije

$$p_2 = p_1\left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{\kappa} = p_1 \cdot \varepsilon^{\kappa}$$

što se izvodi iz jednadžbe adijabate.

Stanje 4 karakterizirano je tlakom p_4 i temperaturom T_4 pa se uz zadani tlak p_4, a znajući stanje 1, temperatura T_4 određuje iz izraza

$$T_4 = T_1 \frac{p_4}{p_1}$$

jer je to izohorna promjena. Budući da je promjena stanja između 3 i 4 adijabatska, vrijedi

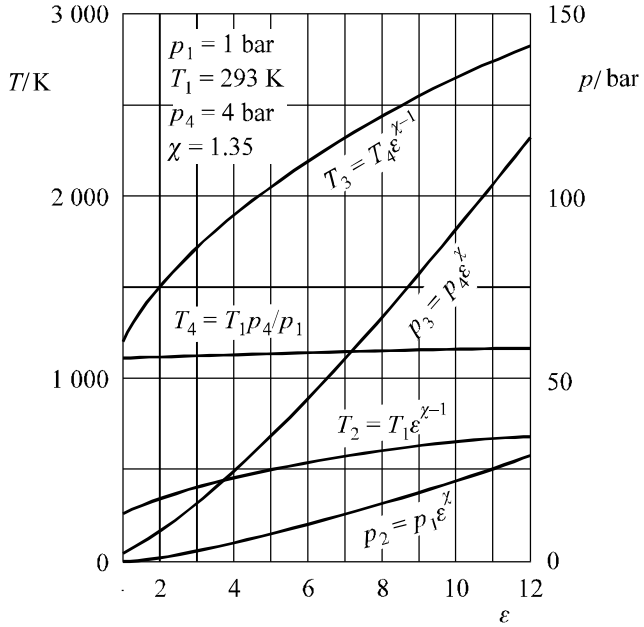
$$T_3 = T_4 \cdot \varepsilon^{\kappa-1} = T_1\left(\frac{p_4}{p_1}\right) \cdot \varepsilon^{\kappa-1}$$

$$p_3 = p_4 \cdot \varepsilon^{\kappa}$$

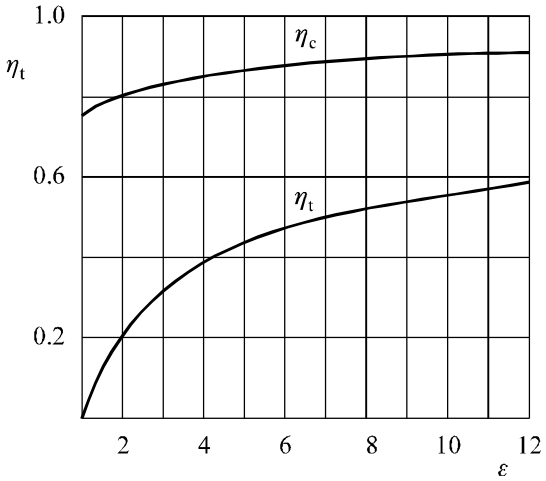
što je analogno prethodnim jednadžbama za T_2 i p_2.

Na slici 98. prikazana je ovisnost tlakova i temperatura o kompresijskom omjeru ε (za κ = 1.35) uz pretpostavku da je $p_1 = 1$ bar, $T_1 = 293$ K i $p_4 = 4$ bar. Kao što se vidi, postižu se visoke temperature i na kraju izgaranja (T_3) i na

kraju ekspanzije (T_4), a to znači da plinovi izgaranja izlaze iz cilindra zagrijani do visokih temperatura. Srednja temperatura znatno je niža pa je termički stupanj djelovanja motora s Ottovim procesom znatno niži od stupnja djelovanja Carnotovog procesa, ako je maksimalna temperatura Carnotovog procesa jednaka maksimalnoj temperaturi Ottovog procesa, slika 99.



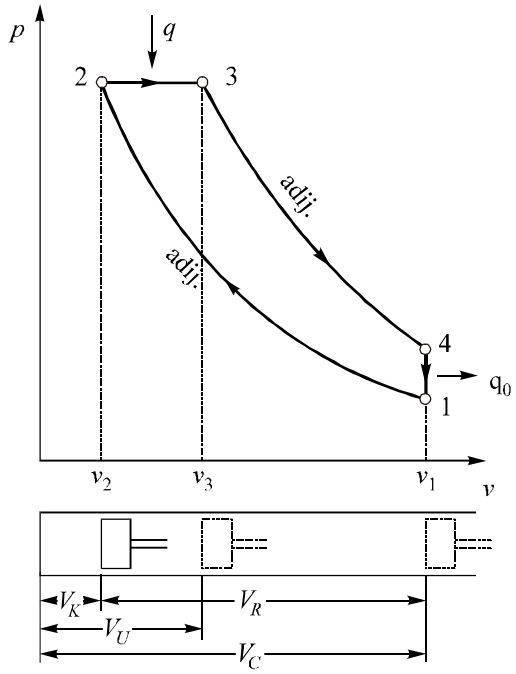
Slika 98. Ovisnost temperatura i tlakova radne tvari u Ottovom procesu o kompresijskom omjeru



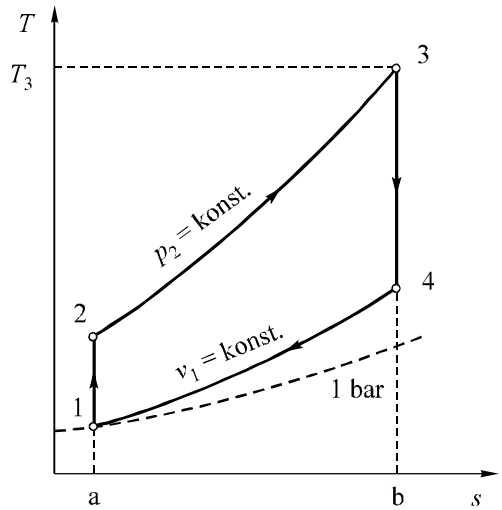
Slika 99. Termički stupanj djelovanja η_t Ottovog procesa i stupanj djelovanja η_c Carnotovog procesa uz istu maksimalnu temperaturu

6.2.2.2. *Dizelski proces*

Na slikama 100. i 101. predočen je dizelski proces u *p*, *v* – i *T*, *s* – dijagramu. Stanje 1 odgovara kraju usisavanja zraka u cilindar, odnosno kraju ispuhivanja. Nakon toga nastaje kompresija do stanja 2 za koju nema ograničenja u svezi opasnosti od samozapaljenja jer se komprimira čisti zrak. Kada je stap u krajnjem položaju, stanje 2, počinje se ubrizgavati gorivo. Gorivo se samo pali jer je zrak visoko komprimiran i ugrijan. Ubrizgavanje goriva tako je dozirano da se pri kretanju stapa od krajnjeg položaja u cilindru održava konstantan tlak. U točki 3 završeno je izgaranje i tada se postiže maksimalna temperatura u procesu. Nakon toga vrši se adijabatska ekspanzija do stanja 4 kada počinje ispuh plinova izgaranja uz konstantan volumen do stanja 1.



Slika 100. Dizelski proces u u *p*, *v* – dijagramu



Slika 101. Dizelski proces u *T*, *s* – dijagramu

Dovedena toplina q proporcionalna je površini a – 2 – 3 – b, a odvedena toplina q_0 površini a – 1 – 4 – b u *T*, *s* – dijagramu. Toplina se dovodi uz konstantan tlak, a odvodi se uz konstantan volumen pa je

$$q = c_p (T_3 - T_2)$$

$$|q_0| = c_v (T_4 - T_1).$$

Termički stupanj djelovanja bit će

$$\eta_t = 1 - \frac{|q_0|}{q} = 1 - \frac{c_v}{c_p} \cdot \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{T_4}{T_3} \cdot \frac{1 - \frac{T_1}{T_4}}{1 - \frac{T_2}{T_3}}.$$

Osim kompresijskog omjera ε potrebno je definirati i omjer ubrizgavanja (omjer opterećenja) φ koji je određen relacijom

$$\varphi = \frac{v_3}{v_2} = \frac{V_U}{V_K},$$

a prema oznakama na prikazanoj slici.

Za adijabatsku ekspanziju između stanja 3 i 4 slijedi

$$\frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{v_3}{v_4}\right)^{\kappa-1} = \left(\frac{v_3}{v_1}\right)^{\kappa-1}$$

jer je $v_4 = v_1$. Proširivanjem s v_2 i uz uporabu izraza za ε i φ dobiva se

$$\frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{v_3 v_2}{v_2 v_1}\right)^{\kappa-1} = \left(\frac{\varphi}{\varepsilon}\right)^{\kappa-1}.$$

Omjer temperatura za vrijeme dovođenja topline, zbog toga što je to izobarna promjena stanja, može se odrediti prema izrazu

$$\frac{T_2}{T_3} = \frac{v_2}{v_3} = \frac{1}{\varphi}.$$

Ako se dobivene relacije uvrste u izraz za η_t, slijedi

$$\eta_t = 1 - \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{1}{\varepsilon^{\kappa-1}} \cdot \frac{\varphi^{\kappa} - 1}{\varphi - 1}.$$

Iz relacije za η_t se vidi da s povećanim kompresijskim omjerom raste stupanj djelovanja, ali pada s porastom omjera ubrizgavanja. Iako u motorima s dizelskim procesom nema opasnosti od samozapaljenja jer se ne komprimira smjesa goriva i zraka, nego čisti zrak, ipak se motori ne konstruiraju za vrlo visoke kompresijske omjere da ne bi kompresori zraka za ubrizgavanje goriva trošili previše snage.

Ako je poznato stanje okoline (p_1, T_1), mogu se ustanoviti tlakovi i temperature za sve karakteristične točke prikazanih dijagrama.

Navest ćemo izraze za temperaturu i tlak na kraju ekspanzije uz napomenu da se promjena stanja između 4 i 1 provodi uz $v_1 = \text{konst.}$

$$T_4 = T_1 \cdot \varphi^{\kappa}$$

$$p_4 = p_1 \cdot \frac{T_4}{T_1} = p_1 \cdot \varphi^{\kappa}.$$

Temperatura na kraju izgaranja je

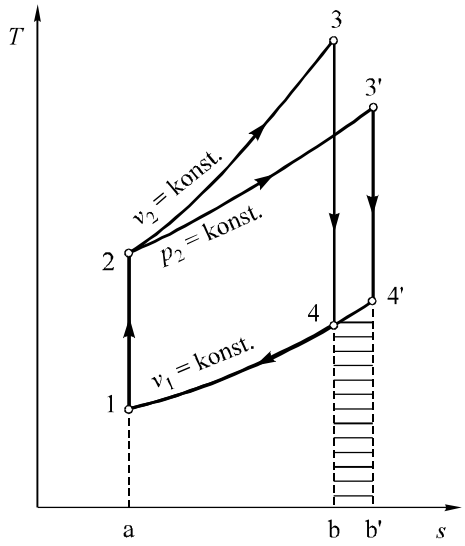
$$T_3 = T_1 \cdot \varphi \cdot \varepsilon^{\kappa-1}.$$

Kod prikaza ovisnosti temperatura i tlakova o omjeru ubrizgavanja φ, za pojedine vrijednosti omjera kompresije, vidljivo je da se radi o vrlo visokim maksimalnim temperaturama procesa koje su to više što su veći omjer ubrizgavanja i omjer kompresije. Temperature plinova izgaranja na izlazu iz cilindra također su vrlo visoke, a ovise samo o omjeru ubrizgavanja pa rastu s njegovim povećanjem. Zbog toga se smanjuje termički stupanj djelovanja s porastom omjera uštrcavanja.

6.2.2.3. *Usporedba Ottovog i dizelskog procesa*

Prikazane procese promatrat ćemo u *T*, *s* – dijagramu, slika 102. uz uvjet da se jednom i drugom procesu dovodi jednaka količina topline i da su omjeri kompresije jednaki. Budući da su dovedene topline jednake, moraju površine a – 2 – 3 – b (za Ottov proces) i a – 2 – 3’ – b’ (za dizelski proces) biti

međusobno jednake, a kako je omjer kompresija jednak, mora adijabata kompresije 1 – 2 biti zajednička za oba promatrana procesa. Odvedena toplina veća je u dizelskom procesu (površina a – 1 – 4' – b'), a manja u Ottovom procesu (površina a – 1 – 4 – b) pa je i termički stupanj djelovanja Ottovog procesa povoljniji.



Slika 102. Usporedba Ottovog procesa i dizelskog procesa u motorima s unutarnjim izgaranjem uz jednaku dovedenu toplinu i jednak omjer kompresije

6.2.2.4. *Stvarni proces motora s unutarnjim izgaranjem*

Indikatorski dijagram

Stvarni proces u motorima s unutarnjim izgaranjem odvija se samo približno prema dijagramima za teorijske procese. Odstupanja nastaju iz više razloga pa stvarni *p*, *v* – dijagrami izgledaju kao na slikama 103. i 104. Proces se odvija u blagim prijelazima iz jednog stanja u drugo, eliminiraju se kutovi u dijagramu, a površina unutar kružnog dijagrama postaje manja. Za izgaranje, za usisavanje i za ispuhivanje potrebno je neko konačno vrijeme u kojemu stap nije u krajnjem položaju. Osim toga krivulja usisavanja je ispod izobare koja predočuje tlak okoline, a krivulja ispuhivanja iznad nje. Zbog toga se u stvarnom *p*, *v* – dijagramu pojavljuje petlja koja pokazuje potrebnu snagu za proces usisavanja i ispuhivanja. Ta se snaga naziva gubitak crpenja. Prijelaz topline od radne tvari

na stijenke cilindra, a odatle u okolinu (bilo da je riječ o njegovom hlađenju vodom ili zrakom) bit će znatan jer su razlike u temperaturi velike. Može se grubo računati da se jedna trećina koju donosi gorivo u proces, predaje rashladnom sredstvu oko cilindra. Stoga ni ekspanzija ni kompresija ne teku po adijabatama, nego po politropama. Osim toga u teorijskim procesima ne računa se s disocijacijom plinova izgaranja zbog koje se snizuje temperatura, ne računa se s promjenom specifičnog toplinskog kapaciteta s temperaturom, ni s promjenom sastava plinova prije i nakon izgaranja goriva.

Sve to smanjuje površinu kružnog dijagrama, a to znači opadanje mehaničke energije koja se proizvodi u procesu. Planimetrirajući stvarni p, v – dijagram nazvan još i indikatorski dijagram, određuje se površina proporcionalna mehaničkoj energiji koja je dobivena za vrijeme jednog radnog ciklusa. Indicirana energija u jednom radnom ciklusu bit će

$$W_i = \oint p \cdot dV \quad .$$

Kada se određuje površina indikatorskog dijagrama, ne uzima se površina petlje koja je proporcionalna gubitku crpenja. Na temelju indicirane energije definira se **indicirani stupanj djelovanja** (unutarnji stupanj djelovanja)

$$\eta_i = \frac{W_i}{Q_{\text{dov.}}}$$

gdje je $Q_{\text{dov.}}$ dovedena toplina u gorivu za vrijeme jednog radnog ciklusa. Indicirani stupanj djelovanja označuje stupanj iskorištenja unutarnje energije u cilindru motora ubrojivši sve gubitke osim mehaničkih (gubici zbog trenja stapa, gubici u ležajevima i sl.).

Znajući indiciranu energiju, dade se izračunati stupanj povrativosti (stupanj valjanosti) stvarnog procesa koji pokazuje koliko stvarni proces odstupa od teorijskog. Stupanj povrativosti η_g definiran je kao omjer mehaničke energije dobivene stvarnim procesom W_i i mehaničke energije koja bi se dobila teorijskim procesom

$$W_t = \eta_t \cdot Q_{\text{dov.}}$$

pa je

$$\eta_g = \frac{W_i}{W_t} = \frac{W_i}{\eta_t \cdot Q_{\text{dov.}}} = \frac{\eta_i}{\eta_t} .$$

Prema tome, indicirani stupanj djelovanja jednak je produktu teorijskog stupnja djelovanja i stupnja povrativosti

$$\eta_i = \eta_t \cdot \eta_g \,.$$

Stupanj povrativosti iznosi od 0.75 do 0.9, a indicirani stupanj djelovanja kreće se u ovim granicama:

Ottovi motori $\eta_i = 0.26 - 0.32$,

dizelski motori $\eta_i = 0.40 - 0.50$.

Efektivna snaga motora P_e je snaga koju motor daje na spojci osovine. Ona je manja od indicirane snage P_i za mehaničke gubitke. Mehanički gubici su određeni mehaničkim stupnjem djelovanja η_m koji je definiran

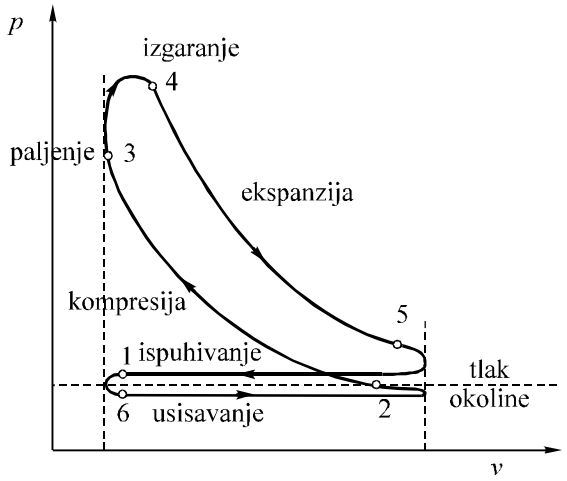
$$\eta_m = \frac{P_e}{P_i} \,.$$

Mehanički stupanj djelovanja Ottovih motora iznosi od 0.82 do 0.92, a dizelskih motora od 0.75 do 0.92. Motori manje snage imaju manji mehanički stupanj djelovanja, a motori veće snage veći.

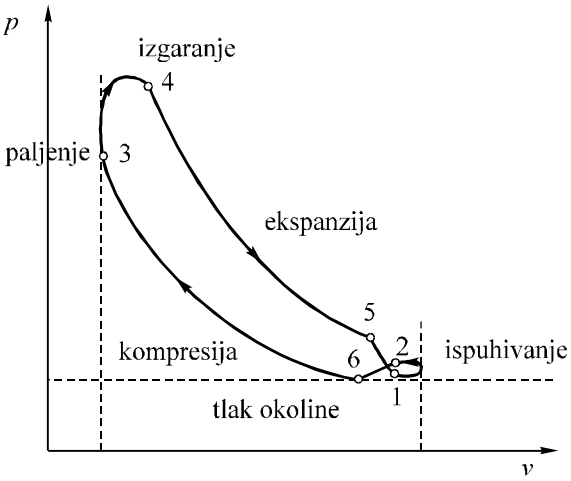
Efektivni stupanj djelovanja η_e definira se kao omjer efektivne snage i dovedene topline gorivu pa je

$$\eta_e = \frac{P_e}{Q_{\text{dov.}}} = \eta_t \cdot \eta_g \cdot \eta_m = \eta_i \cdot \eta_m \,.$$

Efektivni stupanj djelovanja Ottovih motora iznosi od 0.20 do 0.32. Četverotaktnim motorima nešto je viši efektivni stupanj djelovanja, a dizelskim se kreće od 0.35 do 0.44 za motore snage veće od 10 kW po cilindru, a od 0.29 do 0. 37 za motore manje snage.



Slika 103. Stvarni *p*, *v* – dijagram za četverotaktni motor s unutarnjim izgaranjem



Slika 104. Stvarni *p*, *v* – dijagram za dvotaktni motor s unutarnjim izgaranjem

6.2.2.5. *Uporaba motora s unutarnjim izgaranjem*

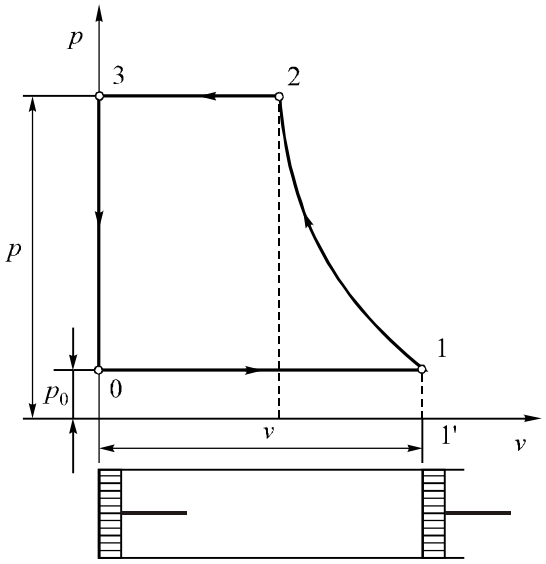
Motori s unutarnjim izgaranjem danas su najčešći strojevi za proizvodnje mehaničke energije (pogonski strojevi). Ocjenjuje se da njima pripada više od 90 % ukupne snage svih pogonskih strojeva koji energiju goriva i potencijalnu energiju vode transformiraju u mehaničku energiju. Uzrok tako širokoj primjeni treba tražiti u činjenici što se mogu ekonomično izgraditi motori u širokom rasponu snage i što je vrlo jednostavno osigurati opskrbu pogonskim gorivom, bez posebnih vodova i priključaka.

Motori s unutarnjim izgaranjem danas se u prvom redu ugrađuju u prometna sredstva (u osobne i teretne automobile, motocikle, zrakoplove, brodove, lokomotive), ali je njihova uporaba znatna i u poljoprivredi (pokreću traktore, vršilice i sl.), u građevinarstvu (pokreću rovokopače, miješalice, dizalice i sl.) i u vojsci (pokreću tenkove, zrakoplove, prijevozna sredstva na kopnu i moru). Motori s unutarnjim izgaranjem izvode se danas do snage od oko 34 do 40 MW.

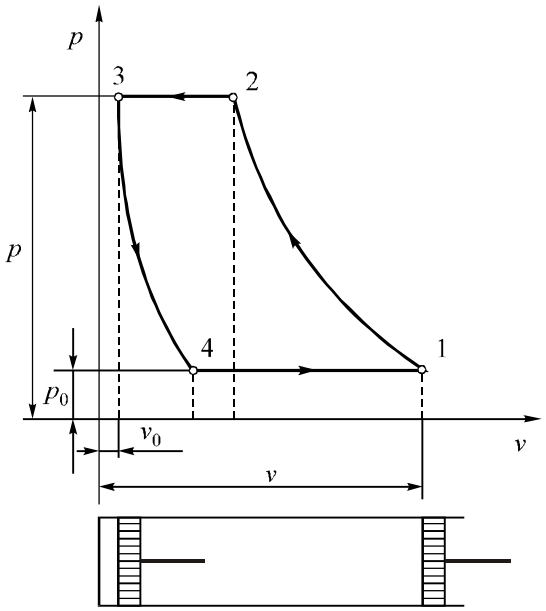
6.2.3. Procesi u kompresoru

U kompresoru se tlači zrak ili neki drugi plin, na što se troši mehanički rad, za razliku od pogonskih strojeva u kojima se ekspanzijom radnog tijela dobiva mehanički rad. Na slici 105. prikazan je teorijski rad jednocilindričnog idealnog klipnog kompresora, tj. takvog kompresora kod kojeg u cilindru ne postoji tzv. štetni prostor i kod kojeg se zanemaruju gubici energije. Međutim, u cilindru stvarnog kompresora postoji štetni prostor, slika 106. gdje uvijek ostaje određena količina stlačenog plina koji se širi (krivulja 3 – 4), miješa se sa svježim plinom i u isto vrijeme dovodi u cilindar. Štetni prostor smanjuje proizvodnost kompresora, a nas zanima teorijski rad idealnog kompresora. Ovdje crte 0 – 1 i 2 – 3 predstavljaju proces punjenja, odnosno pražnjenja kompresora, dok krivulja 1 – 2 predstavlja proces kompresije plina u njemu. Teorijski rad kompresora, odnosno onaj rad koji je teorijski potrebno utrošiti u kompresoru, prikazan je na slici 105. površinom 0 – 1 – 2 – 3; za 1 kg plina i za $v_0 = v_3 = 0$ iznositi će

$$w' = p \cdot v_2 + \int_1^2 p \cdot dv - p_0 \cdot v_1 \, .$$

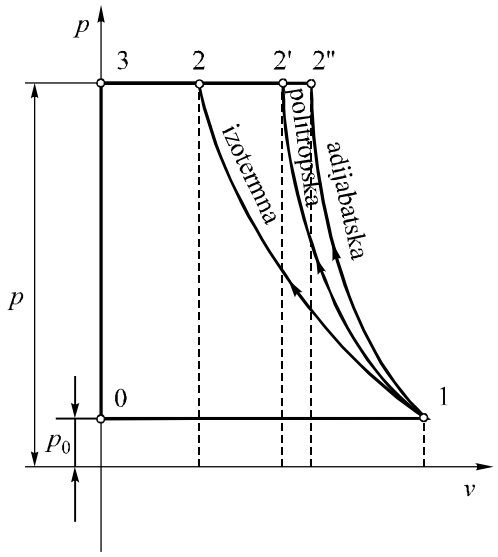


Slika 105. Idealan rad idealnog kompresora (bez štetnog prostora)



Slika 106. Idealni rad stvarnog kompresora (sa štetnim prostorom)

Proces kompresije može se izvoditi po izotermi, po adijabati ili po politropi, slika 107. Ako se pri politropskoj kompresiji toplina odvodi (ako se prostor hladi), tada politropa (1 – 2'') leži između adijabate i izoterme. Kao što se vidi najmanji rad će se trošiti pri izotermnoj kompresiji pa je ona i idealna.



Slika 107. Izotermna (1 – 2), adijabatska (1 – 2') i politropska (1 – 2'') kompresija u kompresoru

6.2.3.1. *Rad pri izotermnoj kompresiji*

Rad pri izotermnoj kompresiji dobiva se iz prethodnog izraza (w') uz uvjet da je

$$p_0 \cdot v_1 = p \cdot v_2 = R \cdot T \ ,$$

tj.

$$w' = w'_{\text{iz.}} = \int_1^2 p \cdot dv = R \cdot T \int_1^2 \frac{dv}{v} = R \cdot T \cdot \ln \frac{v_2}{v_1} = p_0 \cdot v_1 \cdot \ln \frac{p_0}{p} \ .$$

6.2.3.2. *Rad pri adijabatskoj kompresiji*

Rad pri adijabatskoj kompresiji dobiva se na taj način što se u općem izrazu za w' umjesto integrala uvrsti poznati izraz za rad pri adijabatskoj kompresiji pa je

$$w' = w'_a = p \cdot v_2 + \frac{1}{\kappa - 1}\left(p \cdot v_2 - p_0 \cdot v_1\right) - p_0 \cdot v_1 =$$

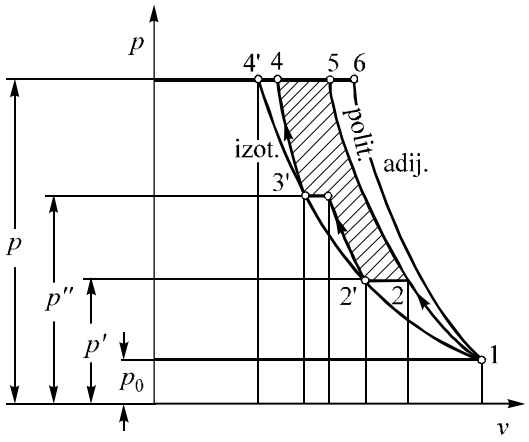
$$= \frac{\kappa}{\kappa - 1}\left(p \cdot v_2 - p_0 \cdot v_1\right) = p_0 \cdot v_1 \frac{\kappa}{\kappa - 1}\left[\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1\right]$$

Rad pri politropskoj kompresiji dobiva se na isti način kao i pri adijabatskoj, samo što je u ovom slučaju $\kappa = n$.

6.2.3.3. *Višestupanjska kompresija s međustupanjskim hlađenjem*

Što je viši krajnji tlak pri kompresiji to je teže ostvariti izotermnu kompresiju u jednom cilindru, odnosno jednostupanjskom kompresijom. Međutim, višestupanjskom kompresijom i međustupanjskim hlađenjem plina, krivulja procesa približava se izotermi (slika 108.) tako da se na kraju kompresije do željenog tlaka *p* (stanje 4) postiže znatno niža temperatura od temperature koja bi se postigla pri jednostupanjskoj politropskoj kompresiji (stanje 5), odnosno jednostupanjskoj adijabatskoj kompresiji (stanje 6). Na slici 108. je prikazan rad kompresora s trostupanjskom kompresijom, gdje krivulja 1 – 2 predstavlja politropsku kompresiju u prvom stupnju, krivulja 2' – 3 u drugom, a krivulja 3' – 4 u trećem stupnju, dok vodoravni odsječci 2 – 2' i 3' – 3 predstavljaju međustupanjsko izobarno hlađenje, 2 – 2' između prvog i drugog stupnja kompresije, a 3 – 3' između drugog i trećeg stupnja. Zasjenjena površina na slici predstavlja rad koji se uštedi trostupanjskom kompresijom s međustupanjskim hlađenjem. U toj je uštedi znatna energetska prednost višestupanjske kompresije nad jednostupanjskom. Međutim, pri višestupanjskoj kompresiji kompresor najčešće ima i više cilindara, snabdjeven je hladnjacima za međustupanjsko hlađenje i zbog toga je skuplji. Ušteda u radu, osobito za više tlakove, kompenzira sve te izdatke. Postizanje dovoljno niskih krajnjih temperatura omogućava kompresiju do tih tlakova, bez bojazni da se ulje za podmazivanje upali ili da dođe do nekih drugih štetnih posljedica u radu kompresora. Zbog svega toga, kompre-

sori se u praksi grade do oko 6 do 9 bar tlaka kao jednostupanjski, a za više tlakove kao višestupanjski.



Slika 108. Proces s trostupanjskom kompresijom

7. RASHLADNI STROJEVI

Termodinamički procesi za postizavanje niskih temperatura rabe se kada niske temperature ne možemo postići hlađenjem vodom ili zrakom. Najstariji način umjetnog hlađenja je uporaba rashladnih smjesa nekih soli s ledom koje daju niske temperature. Npr. 22 %-tna smjesa NaCl i leda daje temperaturu od –21 °C, a 30 %-tna smjesa $CaCl_2$ i leda daje temperaturu od –55 °C. Danas se za postizavanje niskih temperatura rabe rashladni strojevi. U njima se hladnoća postiže na sljedećim principima:

a) Isparavanjem niskohlapivih tekućina, npr. tekućeg amonijaka; što je niži tlak isparavanja tekućine i postignute su temperature niže.
b) Ekspanzijom komprimiranih plinova u ekspanzijskom stroju; kada plin vrši vanjski rad na račun smanjenja svoje unutarnje energije, temperatura se snizuje.
c) Prigušivanjem komprimiranih plinova i para; ovdje se ne vrši vanjski rad, a proces je praćen sniženjem temperature.

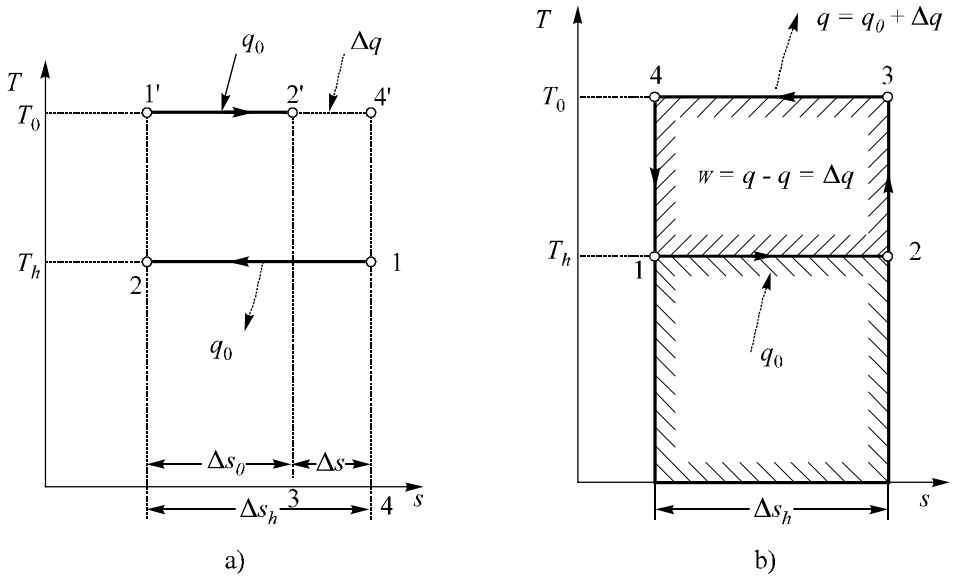
Zadatak rashladnih strojeva je postizavanje i održavanje nižih temperatura od temperatura okoline. Jedan od najvažnijih zadataka rashladnih strojeva je hlađenje nesavršeno izoliranih prostorija u kojima treba održavati temperaturu nižu od okoline. U takve će prostorije prodirati toplina iz toplije okoline. Drugi vrlo česti zadatak je proizvodnja leda od vode. U oba slučaja treba odvoditi toplinu kod pretežno konstantnih temperatura. Od takvog hlađenja razlikuje se zadatak ohlađivanja zadane tvari s okolne temperature na nižu jer se ovdje toplina mora odvoditi kod promjenjivih temperatura. Na to ćemo naići u proizvodnji krutog ugljikovog dioksida poznatog kao “suhi led”, pri ohlađivanju većih količina kapljevina od više temperature na nižu i kod ukapljivanja zraka. Toplina koja se na taj način odvodi rashladnoj prostoriji ili vodi koja se smrzava mora se negdje predati kod više temperature. Konačno se ova toplina mora uvijek predati okolini, odnosno rashladnoj vodi kao predstavniku okoline.

7.1. PROCESI U RASHLADNIM STROJEVIMA

Održavanje potrebne, dovoljno niske temperature u nekoj sredini – hlađenje – moguće je uključivanjem lijevokretnog kružnog procesa, npr. Carnotovog, odnosno utroškom određenog mehaničkog rada. Bez utroška toga rada ne bi bilo moguće toplinu odvesti, tj. podignuti od sredine s nižom temperaturom sredini s višom temperaturom. Ako bi bilo moguće, to bi bilo protivno II. zakonu termodinamike, toplina bi sama od sebe prelazila s hladnijeg na toplije tijelo. Ukupni porast entropije bio bi negativan ($\Delta s < 0$) jer bi promjena entropije sredine kojoj se odvodi toplina q_0 pri T_h bila veća od promjene entropije toplije okoline kojoj se dovodi isto tolika količina topline q_0 pri temperaturi T_0, slika 109.a, tj. bilo bi

$$\Delta s = -\Delta s_h + \Delta s_0 = -\frac{q_0}{T_h} + \frac{q_0}{T_0} = q_0\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_h}\right) = \frac{q_0}{T_0 \cdot T_h}\left(T_h - T_0\right) < 0$$

pošto je $T_h < T_0$.



Slika 109. Lijevokretni Carnotov kružni proces

Međutim, u našim uvjetima su nemogući procesi pri kojima bi porast entropije cijelog sustava bio manji od nule, a nemoguće je da se neki proces, u promatranom slučaju rashladni proces, odvija od stanja veće vjerojatnosti k stanju manje vjerojatnosti. To bi bilo moguće ako bi se paralelno s njim odvijao i neki kompenzacijski proces čiji bi smjer protjecanja bio suprotan, tj. od stanja manje vjerojatnosti k stanju veće vjerojatnosti i kojim bi se upravo kompenzirao negativni porast entropije. Takvim kompenzacijskim procesom postiglo bi se da ukupna entropija, a to znači i vjerojatnost sustava poraste, tj. da je $\Delta s > 0$ ili u da u najmanju ruku, u graničnom slučaju, ostane stalna, tj. $\Delta s = 0$.

Ako bi $\Delta s \to 0$, tada bi i $\Delta s_0 \to \Delta s_h$ pa bi kompenzacijskim procesom trebalo dovesti okolini, prema slici 109.a, toplinu

$$\Delta q = 2' - 4' - 4 - 3' - 2' = T_0 \cdot \Delta s .$$

To znači da bi se od neke sredine odvodila određena količina topline q_0 s ciljem da se u njoj održi, dok je god to potrebno. Temperaturu T_h, koja je niža od temperature okoline T_0, bilo bi potrebno dovoditi okolini u najpovoljnijem slučaju (za $\Delta s = 0$) toplinu

$$q = q_0 + \Delta q .$$

Površina 1 – 2 – 1’ – 4’ – 1 $\equiv \Delta q = (q_0 + \Delta q) - q_0 = q - q_0 = w$. To pak znači da bi, za utrošak najmanjeg kompenzacijskog rada (za $\Delta s = 0$), bilo potrebno između rashladne sredine temperature T_h i temperature okoline T_0 uključiti suprotni (lijevokretni) kružni proces, npr. Carnotov. Prema slici 109.a izgleda da bi to trebao biti desnokretni ciklus, ali se pri tome ne smije izgubiti iz vida da se promjene stanja 1 – 2 i 1’ – 4’ na toj slici odnose na izvore topline, promjena stanja 1 – 2 na rashladnu sredinu od koje se odvodi toplina q_0, a 1’ – 4’ na okolinu kojoj se dovodi toplina $q = q_0 + \Delta q$. Međutim, kružni proces obavlja radno tijelo, slika 109.b, kojem se dovodi toplina q_0 od sredine koja se hladi, proces 1 – 2, odnosno od kojeg se okolini predaje toplina $q = q_0 + \Delta q$, proces 3 – 4.

Koeficijenti hlađenja ili stupanj rashladnog učina, tj. odnos odvedene topline od hladnijeg tijela i utrošenog rada lijevokretnog Carnotovog kružnog procesa ima vrijednost, prema oznakama na slici 109.b

$$\varepsilon_{hC} = \frac{q_0}{w} = \frac{T_h \cdot \Delta s_h}{(T_0 - T_h) \cdot \Delta s_h} = \frac{T_h}{(T_0 - T_h)}.$$

Vidi se da će koeficijent hlađenja biti toliko veći koliko su temperature T_0 i T_h više i koliko je njihova razlika manja. Odatle izvodimo temeljno načelo rashladne tehnike: Ne hladi niže nego što je bezuvjetno potrebno! Isto tako, temperaturu okoline treba premašiti što je moguće manje.

Ako se ovog načela ne pridržavamo, trošit ćemo nepotrebno snagu. Ova razlika temperatura ($T_h - T_0$) obično je malena pa se svako odstupanje od zadanih temperatura odrazuje vrlo nepovoljno. Npr. u proizvodnji leda ($t_0 = 0$ °C) i pri zadanoj temperaturi rashladne vode t = +10 °C bit će

$$\varepsilon_{hC} = \frac{q_0}{w} = \frac{T_h}{(T_0 - T_h)} = \frac{273}{10} = 27.3\,.$$

Premašimo li u procesu, s obzirom na bolji prijelaz topline, zadane krajnje temperature samo za 5 °C prema gore i prema dolje, dobivamo

$$\varepsilon_{hC} = \frac{q_0}{w} = \frac{T_h}{(T_0 - T_h)} = \frac{268}{20} = 13.4\,.$$

Dakle, zato što smo primijenili male razlike temperature od 5 °C za prijelaz topline u svakom od izmjenjivača, potrošak snage je za isti rashladni učin porastao za 100 % prema prvom slučaju.

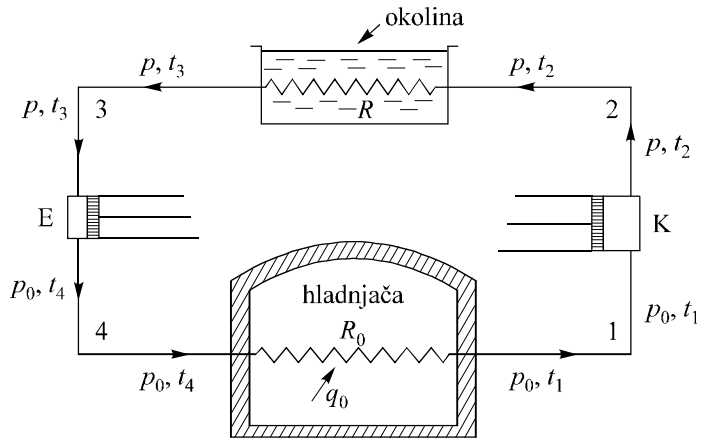
Pored pretvaranja mehaničke energije w u toplinu Δq, o čemu je već bilo riječi, poznati su još neki kompenzacijski procesi. Hlađenje se u praksi ostvaruje uglavnom uporabom triju vrsta rashladnih strojeva: **kompresorskih** (u kojima se pomoću kompresora mehanički rad pretvara u toplinu), **apsorpcijskih** (u kojima se koristi svojstvo nekih tijela da apsorbiraju druga tijela koja se otapaju i oduzimaju toplinu) i **ejektorskih**. Prema vrsti radnog tijela, kompresorski rashladni strojevi dijele se na zračne i parne.

7.1.1. Kompresijski zračni rashladni stroj

Od kompresijskih rashladnih strojeva, zračni rashladni stroj bio je prvi konstruktivno tako razrađen da je uspješno prodro u praktičnu primjenu sedamdesetih godina prošlog stoljeća. Zračni rashladni proces termodinamički je obrat procesa vrućim zrakom. Realizacija Carnotovog kružnog procesa s idealnim plinom pa prema tome i sa zrakom, zahtijevala bi vrlo složen mehanizam koji bi potisnuo sve prednosti ovog inače idealnog kružnog procesa. Prednost zraka kao

radnog tijela u rashladnim strojevima prije svega je u tome što ga ima gotovo u neograničenim količinama i nije otrovan. On ima i svoje nedostatke o kojima ćemo govoriti kasnije.

Na slikama 110. i 111. prikazana je shema zračnog rashladnog stroja i termodinamički proces u *p*, *v* – dijagramu. To je suprotni (lijevokretni) Jouleov kružni proces. Kompresor K usisava zrak tlaka p_0 i temperature t_1 te ga komprimira adijabatski (proces 1 – 2) do tlaka *p* i temperature t_2. Komprimirani zrak se zatim hladi u izmjenjivaču topline R (pri *p* = konst., proces 2 – 3) gdje mu se oduzima i predaje okolini (npr. vodi za hlađenje) toplina *q*. Odatle se zrak vodi u ekspanzijski stroj E gdje se adijabatski širi (ekspandira)(proces 3 – 4) do početnog tlaka p_0 i temperature t_4. Na kraju se zrak stanja p_0, t_4 vodi u izmjenjivač topline R_0 gdje pri *p* = konst. prima iz hladnjače toplinu q_0 (hladeći tijela u hladnjači) i zagrijava se do početne temperature t_1 (proces 4 – 1). Na taj način se zrak vraća u početno stanje, tj. kružni proces se završava, odnosno prema potrebi, ponavlja.



Slika 110. Shema zračnog rashladnog stroja

Kao što se vidi na slici 110., iz hladnjače se odvodi

$$q_0 = c_p (T_1 - T_4)$$

dok se okolini dovodi

$$q = c_p (T_2 - T_3)$$

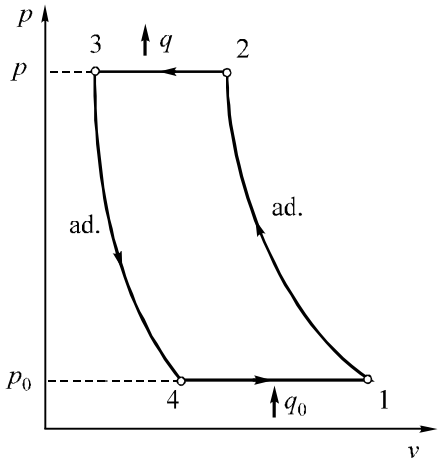
pa je koeficijent hlađenja (stupanj rashladnog učina) Jouleovog (kružnog procesa) ciklusa zračnog rashladnog stroja

$$\varepsilon_h = \frac{q_0}{w} = \frac{q_0}{q - q_0} .$$

U procesu je potrošen rad

$$w = w_K - w_E$$

gdje w_E označuje rad koji se dobiva u ekspanzijskom cilindru.



Slika 111. Kružni proces zračnog rashladnog stroja u *p*, *v* – dijagramu

Izmijenjene količine topline prikazane su u *T*, *s* – dijagramu, slika 112. T_0 je temperatura rashladne vode (okoline), a T_h temperatura hladionice. Tlakove p_0 i *p* možemo odabrati po volji, ali moraju biti barem tako razmaknuti da se adijabatskom kompresijom može svladati temperaturna razlika ($T_0 - T_h$). Sve temperature od 2 do 3 moraju biti više od T_0, dok one između 4 i 1 moraju biti niže od T_h da bi te topline mogle prelaziti u željenom smjeru. Zato mora biti

$$\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} > \frac{T_0}{T_h}.$$

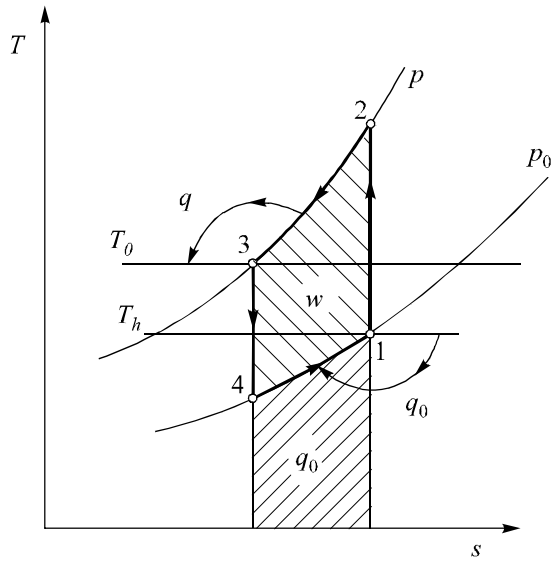
Rashladni je učin

$$q_0 = c_p\left(T_1 - T_4\right),$$

a kako je

$$T_4 = T_0 \cdot \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}$$

i rashladni učin ovisit će o izboru tlakova.



Slika 112. Zračni rashladni proces, prikaz u *T*, *s* – dijagramu

Uočljivo je sa slike 112 da je zračni rashladni proces termodinamički manjkav. Ovdje se naime ogriješilo o osnovno rashladno načelo po kojem bi temperature T_0 i T_h procesom trebalo što manje premašiti. Oba šiljka iznad T_0 i ispod T_h znače razbacivanje rada. Zato je i stupanj rashladnog učina razmjerno loš.

$$\varepsilon_h = \frac{q_0}{w} = \frac{q_0}{q - q_0}$$

Da bismo stupanj rashladnog učina točnije odredili, rastavimo u mislima proces na niz uskih kružnih procesa, slika 113. Jedan od njih prikazan je zasjenjeno. Za ovakav je elementarni kružni proces stupanj rashladnog učina

$$\varepsilon'_{\mathrm{h}} = \frac{\partial q_0}{\partial w} = \frac{T'_h}{T'_0 - T'_h} = \frac{1}{\frac{T'_0}{T'_h} - 1} = \frac{1}{\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1}.$$

Za sve takve elementarne procese između tlakova p_0 i p vrijednost izraza

$$\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}$$

je ista. Zato je i za sveukupni proces 1 – 2 – 3 – 4 stupanj rashladnog učina

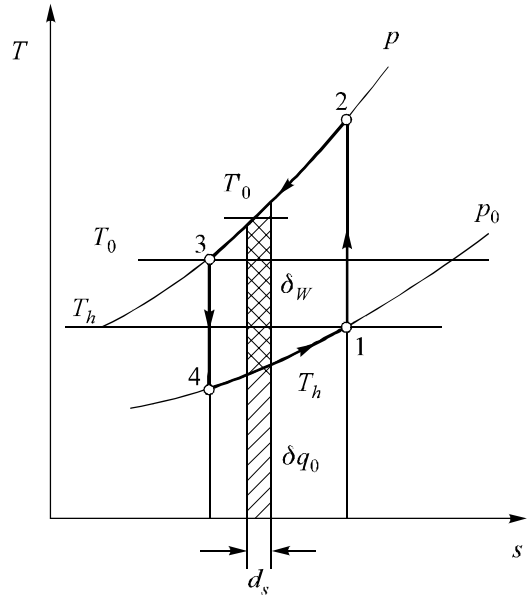
$$\varepsilon_{\mathrm{h}} = \frac{1}{\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1}$$

iz čega vidimo da što je veća razlika p_0 i p to je manji ε_{h}. Najčešće je $p_0 \approx 1\,\mathrm{bar}$ pa treba nastojati da p bude što niži, ali se ipak ne može ići ispod određene granične vrijednosti, kako je ranije prikazano. To uzrokuje previše velike dimenzije cilindra kompresora i jedan je od temeljnih nedostataka zračnog rashladnog stroja. Toplinski kapacitet zraka je malen pa je za određeni rashladni učinak potrebna velika količina zraka. Zato su strojevi glomazni i skupi.

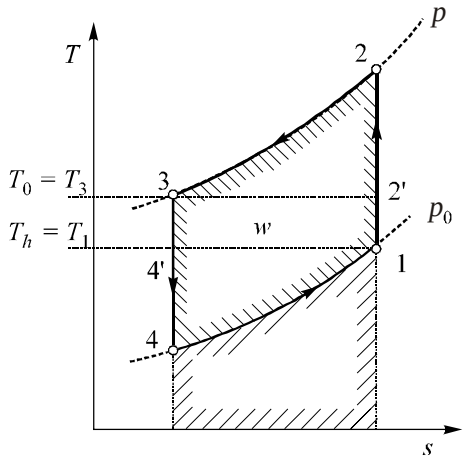
Na slici 114. prikazana je usporedba termodinamičkog procesa zračnog rashladnog stroja s Carnotovim. Kao što se vidi, isti efekt hlađenja postigao bi se Carnotovim ciklusom 1 - -2' – 3 – 4' – 1, tj. kada bi se ostvarilo izotermno hlađenje radnog tijela (proces 2' – 3) i izotermno zagrijavanje (proces 4' – 1). Time bi se izbjeglo beskorisno povišenje temperature radnog tijela do T_2 (proces 2' – 2), odnosno sniženje njegove temperature do T_4 (proces 4 – 4'). Odvedena toplina u lijevokretnom Carnotovom procesu bila bi veća (za površinu 1 – 4' – 4 – 1), dok bi utrošeni rad bio manji (površina 1 – 2' – 3 – 4' – 1 manja od površine 1 – 2 – 3 – 4 – 1) pa je i koeficijent hlađenja (rashladni učin)

zračnog stroja manji od koeficijenta hlađenja lijevokretnog Carnotovog kružnog procesa, tj. $\varepsilon_h < \varepsilon_{hc}$. To je i ranije bilo naglašeno, uz napomenu o praktičnoj neostvarljivosti Carnotovog kružnog procesa sa zrakom ili nekim drugim idealnim plinom kao radnim tijelom.

Zračni rashladni strojevi danas su gotovo potpuno odbačeni i zamijenjeni parnim. Rabe se još sasvim izuzetno za hlađenje rudnika, brodova i u slične svrhe.



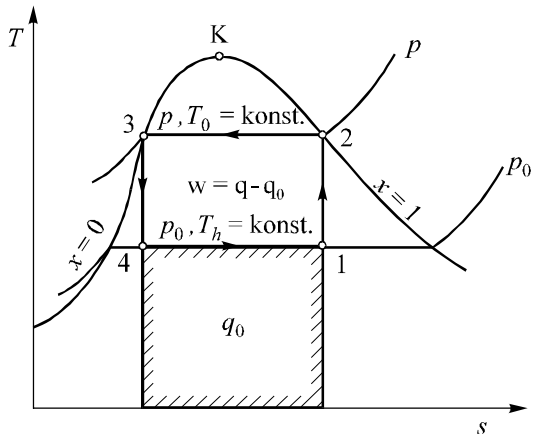
Slika 113. Utjecaj tlačnog omjera na koeficijent hlađenja zračnog rashladnog stroja



Slika 114. Usporedba termodinamičkog procesa zračnog rashladnog stroja s Carnotovim procesom

7.1.2. Kompresijski parni rashladni stroj

U ovom slučaju se kao radno tijelo rabe lako isparljive tekućine, npr. NH_3, CO_2, CH_3Cl, SO_2 i freon (CCl_2F_2). Njihova prednost, u odnosu na zrak i druge "idealne plinove" je u tome što se kod njih za dovođenje, odnosno odvođenje topline koriste procesi isparavanja i kondenzacije, tj. izobarno-izotermni procesi (p, T = konst.). To znači da ciklus (kružni proces) kompresorskog parnog stroja pada u područje vlažne pare čime se stvaraju uvjeti da se on potpuno ili djelomično podudara sa suprotnim (lijevokretnim) Carnotovim ciklusom, slika 115.



Slika 115. Lijevokretni Carnotov kružni proces u području mokre pare

Glavna je prednost primjene parnih rashladnih strojeva u tome što se zadovoljava osnovno rashladno načelo da se ne prekorače zadane temperature. Za suprotni Carnotov kružni proces u području vlažne pare bit će (slika 115.) rad utrošen za adijabatsku kompresiju u kompresoru (proces 1 – 2)

$$w_{1,2} = h_2 - h_1$$

dok je rad koji se dobiva u ekspanzijskom stroju (proces 3 – 4)

$$w_{3,4} = h_3 - h_4 .$$

Ukupan rad za izvođenje kružnog procesa (kompenzacijski rad) bit će

$$w = w_{1,2} - w_{3,4} = (h_2 - h_1) - (h_3 - h_4).$$

Toplina koja se pomoću isparivača odvodi do hladionice (toplina hlađenja) iznosi

$$q_0 = h_1 - h_4 ,$$

a toplina koja se dovodi okolini pomoću kondenzatora je

$$q = h_2 - h_3 ,$$

tj.

$$w = q - q_0 = (h_2 - h_3) - (h_1 - h_4) = (h_2 - h_1) - (h_3 - h_4).$$

Koeficijent hlađenja u ovom slučaju bit će

$$\varepsilon_{hC} = \frac{T_h}{T_0 - T_h} .$$

Shema kompresorskog parnog rashladnog stroja u načelu je ista kao i zračnog, tj. parni rashladni stroj sadrži iste elemente kao i zračni samo što je kod parnog rashladnog stroja izmjenjivač topline R kondenzator, a izmjenjivač topline R_0 isparivač. Iz isparivača kompresorom se trajno siše para pa tekućina isparava. Potrebna toplina isparavanja q_0 oduzima se hladionici kao željeni rashladni učin.

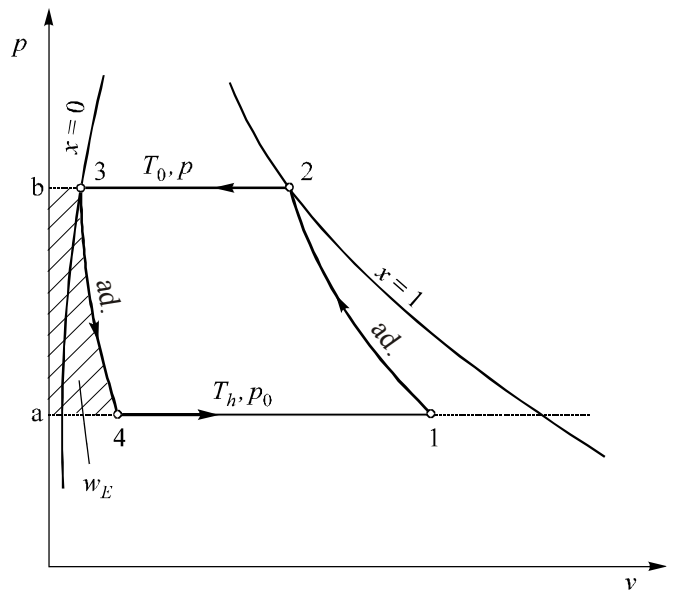
U ekspanzijskom cilindru dio se kompresijskog rada dobiva natrag (slika 116.) i to w_E, predočen površinom b – a – 4 – 3. No, ovdje je w_E vrlo maleno u usporedbi s w_K koje je prikazano površinom 1 – 2 – b – a. Zato se potreban rad $w = w_K - w_E$ ne pojavljuje kao mala razlika dvaju puno većih radnih iznosa, kako je to bilo kod zračnog rashladnog stroja, a to je također prednost parnog rashladnog stroja.

Rashladni učin Carnotova procesa ne pogoršava se ako točke 2 i 3 ne leže točno na graničnim krivuljama, već se pomaknu u unutarnjost zasićenog područja jer je po jednadžbi

$$\varepsilon_{hC} = \frac{q_0}{w} = \frac{q_0}{q - q_0} = \frac{T_h}{T_0 - T_h}$$

stupanj rashladnog učina ovisan samo o temperaturama T_0 i T_h, a ne o razmaku adijabata. Naravno da ćemo težiti prema što potpunijem iskorištavanju zasićenog područja jer se time povećava rashladni učin po kilogramu optočnog medija.

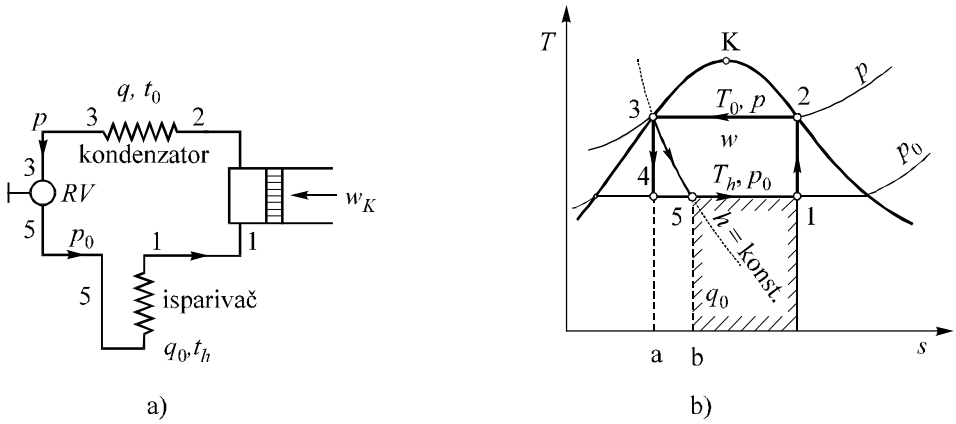
Tlak u isparivaču je obično veći od 1 bar, tako da je specifični volumen isparivača istog reda veličine kao i kod zraka zračnog rashladnog stroja. Zbog velike topline isparavanja bit će rashladni učin jednog kilograma medija velik. Posljedica toga je je da će potrebni volumen cilindra parnog rashladnog stroja biti puno manji od volumena zračnog stroja istog rashladnog učina, a to je također velika prednost parnih rashladnih strojeva.



Slika 116. *p*, *v* – dijagram parnog rashladnog uređaja s kompresorom i ekspanzijskim strojem

Ekspanzijski rad u ekspanzijskom cilindru parnog rashladnog stroja tako je malen da će ga progutati trenje u polužju. Zbog toga se odustaje od uporabe ekspanzijskog cilindra i nadomješta se puno jednostavnijim prigušnim ventilom, tzv. redukcijskim ventilom. Umjesto ekspanzijskog cilindra u ovom slučaju u

shemu kompresorskog parnog rashladnog stroja uvodi se prigušni ventil kao jednostavniji uređaj, tako da se iz čisto praktičnih razloga povratni proces adijabatske ekspanzije zamjenjuje nepovratnim procesom prigušivanja 3 – 5, slika 117.



Slika 117. Shema parnog stroja s redukcijskim ventilom (a) i prikaz u *T*, *s* – dijagramu

Prigušivanje je označeno uvjetom *h* = konst. U *T*, *s* – dijagramu stanje 5 iza prigušnog ventila leži na crti *h* = konst. koja prolazi stanjem 3. Kako točka 5 leži desno od 4, dobivamo manji rashladni učin

$$q_0 = h_1 - h_5 .$$

Prema prijašnjem pogonu rashladni učin smanjio se za površinu 4 – 5 – b – a. Budući da se u kondenzatoru odvodi ista količina topline

$$q = h_2 - h_3$$

kao i prije, sada se troši nešto više rada i to za istu površinu 4 – 5 – b – a. Potreban rad predočen je površinom 1 – 2 – 3 – a – b – 5 – 1. Ovdje je

$$h_3 = h_5$$

(entalpija tijekom prigušivanja ostaje konstantna) pa je i

$$w_{3,5} = h_3 - h_5 = 0 ,$$

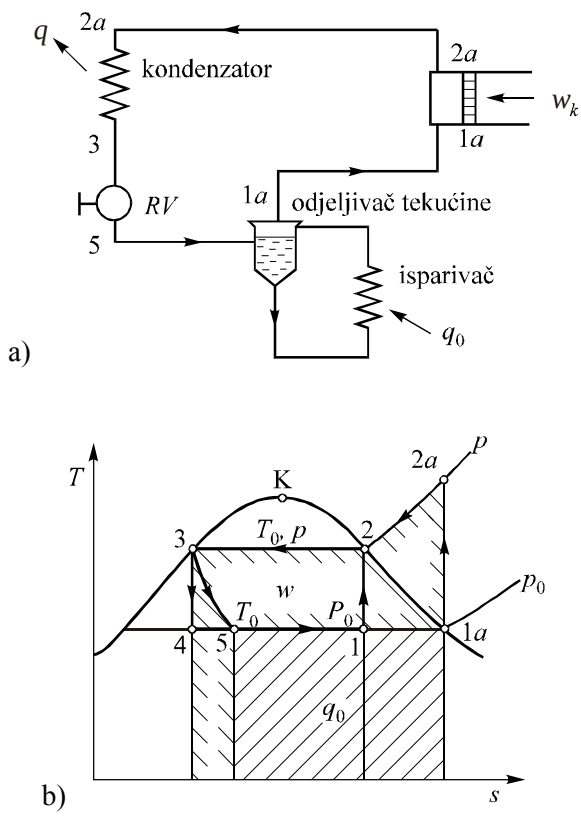
tj. utrošeni kompenzacijski rad u ovom slučaju je veći nego u slučaju postojanja ekspanzijskog stroja i iznosi

$$w = w_{1,2} = h_2 - h_1 \ , \ \text{kJ kg}^{-1}.$$

Višak potrošenog rada je posljedica nepovrativosti procesa prigušivanja. Ovaj gubitak je to veći što je veća temperaturna razlika ($T_0 - T_h$).

Suho usisavanje

Rashladni učin uređaja može se znatno povećati ako se usisava suhozasićena para te na taj način prebaci kompresija u pregrijano područje.



Slika 118. Shema parnog rashladnog stroja s usisavanjem suhozasićene pare (a) i prikaz u *T*, *s* – dijagramu (b)

Iznad isparivača, slika 118.a, smješten je izlučivač vlage. Uloga mu je da izluči kapljice koje para donosi sa sobom iz isparivača. Izlučivanje kapljica postiže se tako da prikladnom izvedbom izlučivača para naglo promijeni smjer strujanja. Kapljice će zbog veće tromosti nastojati zadržati svoj prvobitan smjer, naletjet će na suprotnu stijenku i otjecat će po njoj u cijev spojenu s isparivačem. Tako osušena para stanja 1a skreće u usisnu cijev kompresora. U T, s – dijagramu, slika 118.b, osušena para predočena je točkom 1a. Kompresija na kondenzatorski tlak p do stanja 2a odvija se u pregrijanom području. Tako možemo znatno povećati rashladni učin. Kod kompresije u pregrijanom području prekoračuje se temperatura rashladne vode T_0 čime se ogrješuje o osnovno načelo hlađenja. No, u ovom slučaju, posebno za tvari kod kojih je $T_K \approx T_0$, prednost povećanja učina je veća od pogoršanja zbog prekoračenja zadane temperaturne granice.

7.1.3. Toplinska crpka ili dizalica topline

Temperature T_0 i T_h mogu se kod rashladnog stroja prilagoditi potrebi. Tako možemo podići čitav temperaturni nivo pa za T_h odabrati temperaturu okoline, a za T_0 neku višu temperaturu. Način rada se u tom slučaju ne razlikuje od rada nekog rashladnog stroja, samo što je smještaj temperatura viši, a toplina se ne predaje okolini (rashladnoj vodi), nego se naprotiv oduzima od nje i predaje, npr. prostoriji koju treba grijati. Takav uređaj naziva se toplinska crpka ili dizalica topline.

Toplinska crpka se po svojim osnovnim dijelovima ni po čemu ne razlikuje od rashladnog stroja, ali joj je namjena druga, upravo suprotna, grijanje umjesto hlađenja. Za podizanje topline s niže na višu temperaturu potreban je kompenzacijski rad koji se kod toplinske crpke ostvaruje na potpuno isti način kao i kod rashladnog stroja (i u istom postrojenju).

Umjesto koeficijenta hlađenja, proces u stroju se u ovom slučaju ocjenjuje tzv. grijnim koeficijentom (koeficijentom grijanja), a predstavlja odnos topline grijanja q (odvedene od rashladnog medija k sredini koja se grije) i kompenzacijskog rada, tj.

$$\varepsilon_g = \frac{q}{w}.$$

U teorijskom slučaju pri izvedbi lijevokretnog Carnotovog procesa radom w može se dignuti toplina

$$q = q_0 + w$$

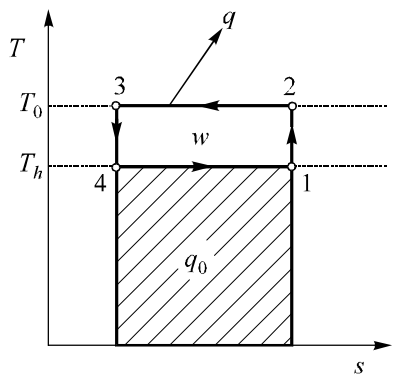
na viši temperaturni nivo T_0 pa je prema slici 119.

$$\varepsilon_{gC} = \frac{q}{w} = \frac{T_0}{T_0 - T_h}$$

što znači da će koeficijent grijanja biti toliko veći ukoliko je T_0 niže i T_h više, tj. koliko je temperaturni skok

$$\Delta T = T_0 - T_h$$

manji, odnosno koliko je kompenzacijski rad manji.



Slika 119. Lijevokretni Carnotov kružni proces

Kod grijanja prostorija zimi je npr. T_h = 275 K (hladna riječna voda), a T_0 = 293 K (temperatura sobe) i teorijski toplinski (grijni) koeficijent je

$$\varepsilon_{gC} = \frac{q}{w} = \frac{293}{293 - 275} = 16.3\,.$$

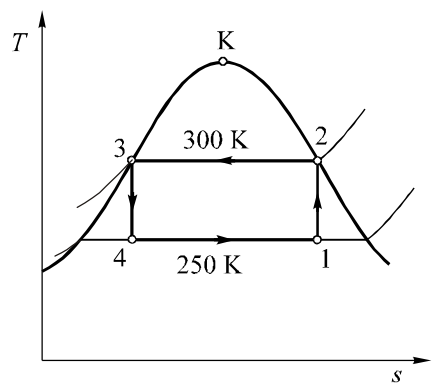
To znači da bismo električnim pogonom uz utrošak od 1 kW mogli dobaviti $16.3 \cdot 3600 = 58680$ kJ h^{-1} kao toplinu za grijanje, dok bismo neposrednim grijanjem električnim otpornikom (električna peć) dobili samo 3600 kJ h^{-1}.

Prema tome izgledi za primjenu toplinske crpke vrlo su privlačni. Treba naći takva tehnička rješenja koja će, uz dovoljno približenje teorijskom slučaju, nabavne troškove takve naprave sniziti na podnošljivu mjeru, u prvom redu za izmjenjivače topline. I u tehničkim pogonima toplinskoj crpki je osigurano široko područje uporabe prije svega tamo gdje se moraju svladati razmjerno male temperaturne razlike.

Primjer 7.1.

Treba odrediti koeficijent hlađenja kompresorskog uređaja za hlađenje koji radi lijevokretnim Carnotovim procesom. Temperatura isparavanja je -23 °C, a temperatura kondenzacije 27 °C.

Rješenje



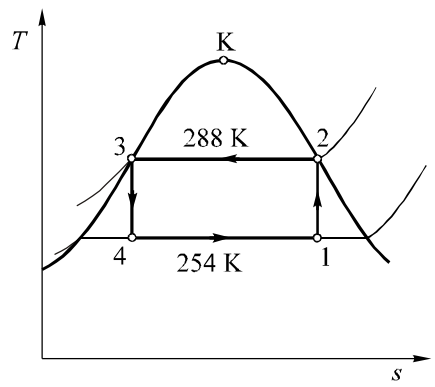
Slika P7.1.

$$\varepsilon_{hC} = \frac{T_h}{T_0 - T_h} = \frac{250}{300 - 250} = 5$$

Primjer 7.2.

Treba izračunati w rashladnog uređaja koji radi po lijevokretnom Carnotovom procesu. Rashladni učin (toplina hlađenja) je 62802 $\mathrm{kJ\,kg^{-1}}$ pri –19 °C (temperatura isparavanja). Temperatura kondenzacije je 15 °C.

Rješenje



Slika P7.2.

$$\varepsilon_{hC} = \frac{T_h}{T_0 - T_h} = \frac{254}{288 - 254} = 7.5$$

$$\varepsilon_{hC} = \frac{q_0}{w}$$

$$w = \frac{q_0}{\varepsilon_{hC}} = \frac{62802}{7.5} = 8373.6\ \mathrm{kJ\,kg^{-1}}$$

Primjer 7.3.

Treba proračunati amonijačni uređaj za proizvodnju leda iz vode temperature 0 °C i to proizvodnju od 500 kg leda po satu.

$t_{\text{isp.NH}_3} = -7\ °\text{C},\ t_{\text{kond.NH}_3} = 20\ °\text{C}$

Odrediti i potrošak vode za hlađenje u kondenzatoru. Voda za hlađenje ulazi u kondenzator s 10 °C, a izlazi s 15 °C.

Rješenje

Rashladni učin

$$Q_0 = 500 \cdot 334.95 = 167475 \text{ kJ h}^{-1}$$

Rad kompresora

$$W = \frac{Q_0}{\varepsilon_{\text{hC}}} = \frac{T_0 - T_h}{T_h} \cdot Q_0 = \frac{293 - 266}{266} \cdot 167475 = 16999 \text{ kJ}$$

Toplina koju rashladna voda prima u kondenzatoru

$$Q = Q_0 + W = 167475 + 16999 = 184474 \text{ kJ h}^{-1}$$

Utrošak rashladne vode

$$\frac{184474}{(15 - 10) \cdot 4.1868} = 8812 \text{ kg h}^{-1} = 8.812 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$$

Primjer 7.4.

Kućni hladnjak učina 465 W radi sa sumpornim dioksidom kao rashladnom tvari. Isparavanje treba teći pri temperaturi od 5 °C, dok se kondenzator hladi okolnim zrakom temperature 30 °C uz $\Delta t = 5$ °C.

a) Koliki je protok rashladne tvari u $\text{m}_\text{n}^3 \text{ h}^{-1}$ kroz elemente stroja ako proces teče u području mokre pare?

b) Kolike su veličine *t*, *p*, *h* i *x* karakterističnih stanja procesa?

c) Koliki je stupanj rashladnog učina?

d) Skicirati proces u *T*, *s* – dijagramu!

Rješenje

a) $Q_0 = 465 \text{ W} = 0.465 \text{ kW} = 0.465 \text{ kJ s}^{-1}$

$$m = \frac{Q_0}{q_0}$$

$$h_1 = h_1' + x_1 \cdot \left(h_1'' - h_1'\right)$$

1 – 2 adijabatska kompresija

$T_0 = 278\,\mathrm{K}$

$t = 30 + \Delta t = 30 + 5 = 35\,°\mathrm{C}$

$T = 273 + 35 = 308\,°\mathrm{C}$

Iz tablica za zasićenu paru SO_2 slijedi

$s_1 = s_2 = s''_{308\,\mathrm{K}} = 1.289\,\mathrm{kJ\,kg^{-1}\,K^{-1}}$

$$s_1 = s_1' + x_1 \cdot \left(s_1'' - s_1'\right)$$

$s_1' = s'_{278\,\mathrm{K}} = 0.0255\,\mathrm{kJ\,kg^{-1}\,K^{-1}}$

$s_1'' = s''_{278\,\mathrm{K}} = 1.372\,\mathrm{kJ\,kg^{-1}\,K^{-1}}$

$$x_1 = \frac{s_1 - s_1'}{s_1'' - s_1'} = \frac{1.289 - 0.0255}{1.372 - 0.0255} = 0.94$$

$h_1' = h'_{278\,\mathrm{K}} = 6.7\,\mathrm{kJ\,kg^{-1}}$

$h_1'' = h''_{278\,\mathrm{K}} = 381\,\mathrm{kJ\,kg^{-1}}$

$$h_1 = 6.7 + 0.94 \cdot (381 - 6.7) = 358.5\,\mathrm{kJ\,kg^{-1}}$$

$h_4 = h_3 = h'_{308\,\mathrm{K}} = 48.1\,\mathrm{kJ\,kg^{-1}}$

$$q_0 = h_1 - h_4 = 358.5 - 48.1 = 310.4\,\mathrm{kJ\,kg^{-1}}$$

$$m = \frac{0.465\,\mathrm{kJ\,s^{-1}}}{310.4\,\mathrm{kJ\,kg^{-1}}} = 1.498 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{kg\,s^{-1}} = 1.498 \cdot 10^{-3} \cdot 3600 = 5.39\,\mathrm{kg\,h^{-1}}$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{5.39}{64} = 0.0842\,\mathrm{kmol\,h^{-1}} \;\Rightarrow\; 0.0842 \cdot 22.414 = 1.88\,\mathrm{m_n^3\,h^{-1}}$$

b)

Stanje 1	Stanje 2
$T_1 = 278\,\mathrm{K}$ $p_1 = 1.897\,\mathrm{bar}$ $h_1 = 358.5\,\mathrm{kJ\,kg^{-1}}$ $x_1 = 0.94$	$T_2 = 308\,\mathrm{K}$ $p_2 = 5.331\,\mathrm{bar}$ $h_2 = h''_{308\,\mathrm{K}} = 392\,\mathrm{kJ\,kg^{-1}}$ $x_2 = 1$

Stanje 3	Stanje 4
$T_3 = 308\,\mathrm{K}$ $p_3 = 5.331\,\mathrm{bar}$ $h_3 = h'_{308\,\mathrm{K}} = 48.1\,\mathrm{kJ\,kg^{-1}}$ $x_3 = 0$	$T_4 = T_0 = 278\,\mathrm{K}$ $p_4 = p_0 = 1.897\,\mathrm{bar}$ $h_4 = h_3 = h'_{308\,\mathrm{K}} = 48.1\,\mathrm{kJ\,kg^{-1}}$ $x_4 = 0.11$

$$h_4 = h'_4 + x_4 \cdot \left(h''_4 - h'_4\right)$$

$$x_4 = \frac{h_4 - h'_4}{h''_4 - h'_4} = \frac{48.1 - 6.7}{381 - 6.7} = 0.11$$

c)

$$\varepsilon_{\mathrm{h}} = \frac{q_0}{|w|} = \frac{310.4}{33.5} = 9.27$$

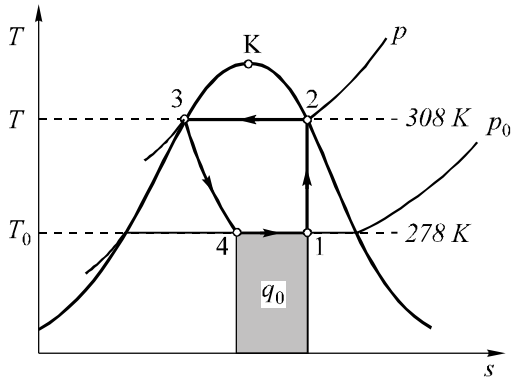
$$w = h_1 - h_2 = 358.5 - 392 = -33.5\,\mathrm{kJ\,kg^{-1}}$$

ili

$$\varepsilon_{\mathrm{h}} = \frac{Q_0}{|W|} = \frac{0.465}{5.018 \cdot 10^{-2}} = 9.27$$

$$W = -33.5\,\mathrm{kJ\,kg^{-1}} \cdot 1.498 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{kg\,s^{-1}} = -5.018 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{kg\,s^{-1}}$$

$$W = -5.018 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{kW}$$

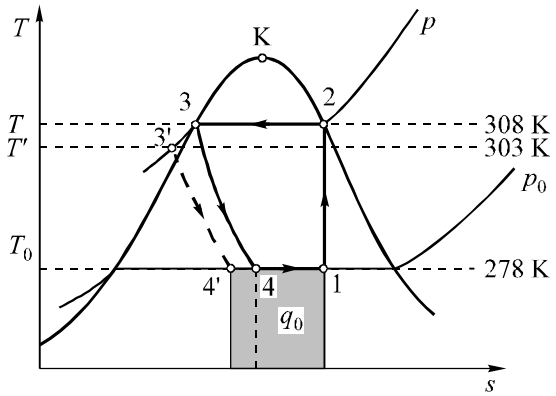


Slika P7.4.

Primjer 7.5.

Za koliko se poveća rashladni učin rashladnog uređaja iz primjera 7.4. ako se u kondenzatoru kondenzat pothlađuje do temperature zraka? Koliki je tada stupanj rashladnog učina? Skicirati proces u *T*, *s* – dijagramu!

Rješenje



Slika P7.5.

$$q_0 = h_1 - h_{4'} = h_1 - h_{3'} = h_1 - h'_{303\,\mathrm{K}} = 358.5 - 41 = 317.5\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}}$$

$$w = h_1 - h_2 = 358.5 - 392 = -33.5\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}}$$

$$\varepsilon_\mathrm{h} = \frac{q_0}{|w|} = \frac{317.5}{33.5} = 9.48$$

$$Q_0 = q_0 \cdot m = 317.5 \cdot 1.498 \cdot 10^{-3} = 0.476\ \mathrm{kW} = 476\ \mathrm{W}$$

Primjer 7.6.

Rashladni stroj iz primjera 7.4. rekonstruira se na suho usisavanje.

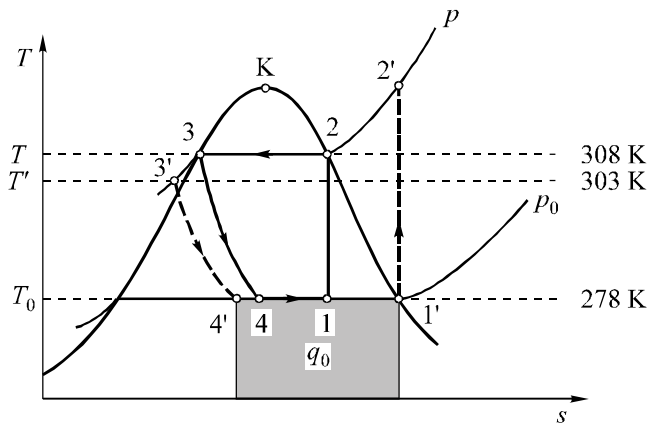
a) Koliki je rashladni učin ako se pri tome kondenzat pothlađuje?

b) Koliki je učin bez pothlađivanja?

c) Skicirati proces u T, s – dijagramu!

Rješenje

a)



Slika P7.6.a

$$q_0 = h_{1'} - h_{4'}$$

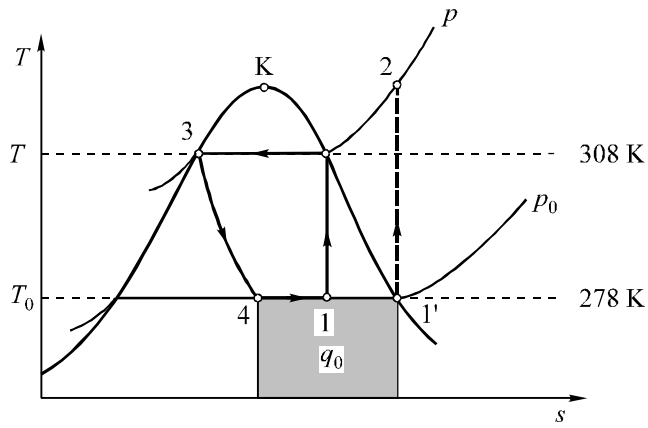
$$h_{1'} = h''_{278\,\mathrm{K}} = 381\,\mathrm{kJ\,kg^{-1}}$$

$$h_{4'} = h_{3'} = h'_{303\,\mathrm{K}} = 41\,\mathrm{kJ\,kg^{-1}}$$

$$q_0 = 381 - 41 = 340\,\mathrm{kJ\,kg^{-1}}$$

$$Q_0 = m \cdot q_0 = 1.498 \cdot 10^{-3} \cdot 340 = 0.509\,\mathrm{kW} = 509\,\mathrm{W}$$

b)



Slika P7.6.b

$$q_0 = h_{1'} - h_4$$

$$h_{1'} = h''_{278\,\mathrm{K}} = 381\,\mathrm{kJ\,kg^{-1}}$$

$$h_{4'} = h_{3'} = h'_{308\,\mathrm{K}} = 48.1\,\mathrm{kJ\,kg^{-1}}$$

$$q_0 = 381 - 48.1 = 332.9\,\mathrm{kJ\,kg^{-1}}$$

$$Q_0 = m \cdot q_0 = 1.498 \cdot 10^{-3} \cdot 332.9 = 0.500\,\mathrm{kW} = 500\,\mathrm{W}$$

Primjer 7.7.

Rashladni stoj radi s freonom 12. Temperatura isparavanja je 253 K. Kondenzator se hladi zrakom temperature 288 K. Obzirom na stupanj rashladnog učina treba ispitati koji je sustav bolji:

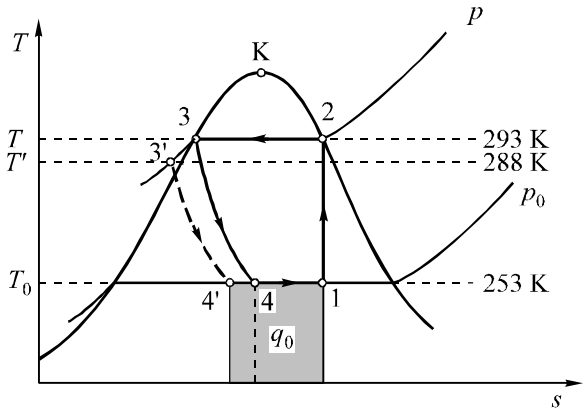
a) Kondenzacija s temperaturnom razlikom od 5 ° i pothlađivanjem kondenzata do temperature zraka?

b) Kondenzacija pri temperaturi približno jednakoj temperaturi zraka?

Skicirati proces u *T*, *s* – dijagramu!

Rješenje

a)



Slika P7.7.a

$T = 288 + 5 = 293\,\mathrm{K}$

$T_0 = 253\,\mathrm{K}$

$$q_0 = h_1 - h_{4'}$$

$$h_1 = h_1' + x_1 \cdot \left(h_1'' - h_1'\right)$$

1 – 2 adijabatska kompresija

$$s_1 = s_2 = s''_{293\,\mathrm{K}} = 0.5605\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}\ K^{-1}}$$

$$s_1 = s'_1 + x_1 \cdot \left(s''_1 - s'_1\right)$$

$$x_1 = \frac{0.5605 - \left(-0.0687\right)}{0.5777 - \left(-0.0687\right)} = 0.973$$

$$h_1 = -18 + 0.973 \cdot \left[145 - \left(-18\right)\right] = 141\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}}$$

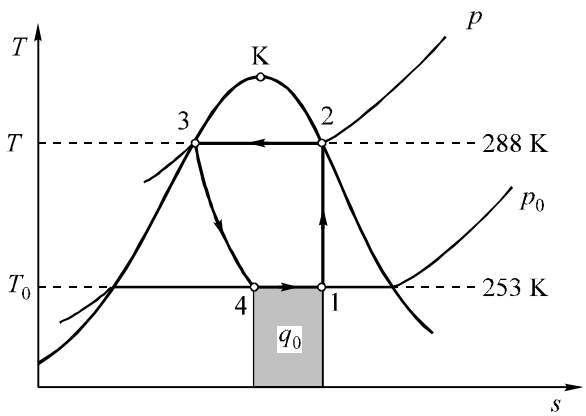
$$h_{4'} = h_{3'} = h'_{288\,\mathrm{K}} = 14.2\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}}$$

$$q_0 = 141 - 14.2 = 126.8\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}}$$

$$w = h_1 - h_2 = h_1 - h''_{293\,\mathrm{K}} = 141 - 164 = -23\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}}$$

$$\varepsilon_{\mathrm{h}} = \frac{q_0}{|w|} = \frac{126.8}{23} = 5.51$$

b)



Slika P7.7.b

$T = 288\,\mathrm{K}$

$T_0 = 253\,\mathrm{K}$

$$q_0 = h_1 - h_{4'}$$

$$h_1 = h'_1 + x_1 \cdot \left(h''_1 - h'_1\right)$$

1 – 2 adijabatska kompresija

$$s_1 = s_2 = s''_{288\,\mathrm{K}} = 0.5618\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}\ K^{-1}}$$

$$s_1 = s'_1 + x_1 \cdot \left(s''_1 - s'_1\right)$$

$$x_1 = \frac{0.5618 - (0.0687)}{0.5777 - (0.0687)} = 975$$

$$h_1 = -18 + 0.975 \cdot [145 - (-18)] = 145.9\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}}$$

$$h_4 = h_3 = h'_{288\,\mathrm{K}} = 14.2\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}}$$

$$q_0 = 145.9 - 14.2 = 131.7\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}}$$

$$w = h_1 - h_2 = h_1 - h''_{288\,\mathrm{K}} = 145.9 - 162 = -16.1\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}}$$

$$\varepsilon_{\mathrm{h}} = \frac{q_0}{|w|} = \frac{131.7}{16.1} = 8.18$$

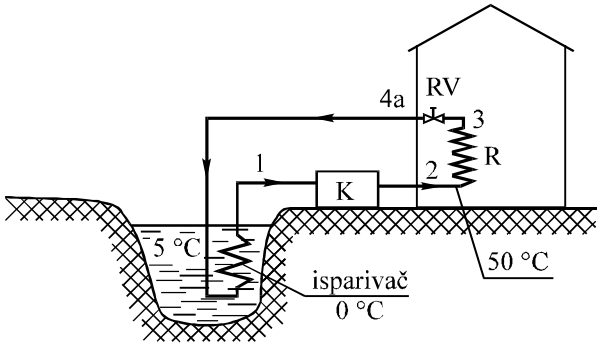
Slučaj b) je povoljniji.

Primjer 7.8.

Na slici je predočen shematski način grijanja prostorija na načelu dizalice topline. U kondenzatoru radijatora rashladna tvar kondenzacijom predaje toplinu pri temperaturi kondenzacije od 323 K. U regulacijskom ventilu (RV) prigušuje se para rashladne tvari do tlaka pri kojem je temperatura zasićenja 273 K. Isparavanjem tvar prima toplinu od “toplije” rijeke koju preko uređaja prenosi u prostorije.

a) Koliki je grijni koeficijent ako se proces odvija po Carnotovom procesu?

b) Za koliko je takav sustav ekonomičniji od direktnog grijanja električnom energijom?

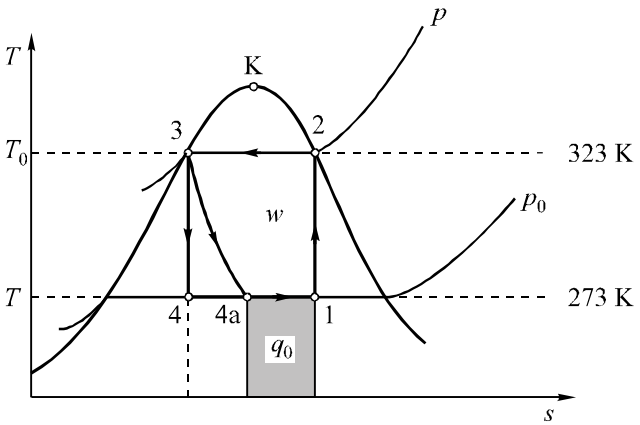


Slika P7.8.

Rješenje

a)

$$\varepsilon_{gC} = \frac{q}{w} = \frac{T_0}{T_0 - T} = \frac{323}{323 - 273} = 6.46$$



Slika P7.8.a

b)

Električnim pogonom uz utrošak od 1 kWh može se dobiti

$$6.46 \cdot 3600 = 23256 \text{ kJ h}^{-1}$$

topline za grijanje.

Neposrednim grijanjem električnom energijom dobilo bi se samo 3600 kJ h^{-1}.

Uređaj je 6.46 puta ekonomičniji od običnog grijanja.

8. UKAPLJIVANJE PLINOVA

Ukapljivanje plinova koji imaju vrelište duboko ispod temperature okoline ima veliki tehnički i znanstveni značaj. Iz tehnike niskih temperatura razvile su se industrije koje se sve više razvijaju. Razdvajanje zraka na dušik i kisik, ili pak drugih plinskih smjesa na njihove sudionike, jedna je od najvažnijih grana tehnike niskih temperatura. Da bi se neki plin mogao ukapljiti, treba mu sniziti temperaturu i tlak ispod kritičnih vrijednosti. Kapljevita i plinovita faza mogu samo tu usporedno postojati, a to se traži u mnogim tehničkim zadacima; npr. pri razdvajanju kapljevitih plinskih smjesa u sastavne dijelove, kod prijevoza ukapljenih plinova u otvorenim spremnicima i sl. Uskladištenje i transport plinova u ukapljenom stanju na najnižim temperaturama poprimili su već široke razmjere tako da se brodovima redovito otpremaju velike količine ukapljenog zemnog plina. Najznačajnije je ukapljivanje zraka.

8.1. TEORIJSKI RAD UKAPLJIVANJA

Uz investicijske troškove za ukapljivanje plinova, presudni su i pogonski troškovi, a osobito troškovi za pogonsku snagu. Da bi se mogla ocijeniti valjanost nekog postupka ukapljivanja, treba poznavati rad koji je teorijski bezuvjetno potreban za ukapljivanje. Taj rad se mora izvršiti zato što je plinu potrebno odvesti toplinu na temperaturama nižim od okoline i predati je okolini (rashladnoj vodi) na višoj temperaturi.

Pretpostavimo da su termička svojstva plina poznata. Plinom raspolažemo pri okolnom tlaku $p_0 = 1\,\text{bar}$ i okolnoj temperaturi T_0, čije je stanje predočeno (vidi sliku 120.) točkom $M_0 = 1$. Želimo li odatle dobiti kapljevit plin istog tlaka moramo ga ohladiti barem na temperaturu zasićenja (vrenja) T_s, točka $M \equiv 1'$, na donjoj graničnoj krivulji. Pripadni rad w za ukapljivanje bit će pri

tome jednak ili veći od eksergije e kapljevitog stanja M, gdje za 1 kg plina vrijedi

$$w \geq e = h - h_0 - T_0 \cdot (s - s_0).$$

Primjenom indeksa sa slike 120. dobiva se potreban rad za ukapljivanje kako slijedi

$$w \geq e = h_1' - h_1 - T_0 \cdot (s_1' - s_1) = T_0 \cdot (s_1 - s_1') - (h_1 - h_1').$$

Za zrak možemo iz navedene jednadžbe izračunati w, zato što se zrak kod 1 bar vlada praktički kao idealan plin. Izraz $(h_1 - h_1')$ iz prethodne jednadžbe može se nadomjestiti sljedećim izrazom

$$h_1 - h_1' = r + (T_0 - T_s) \cdot c_p$$

gdje r označuje toplinu isparavanja pri p_0, a drugi član prikazuje toplinu pregrijavanja. Kod zraka je toplinski kapacitet

$$c_p = 1.005 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

pri 1 bar gotovo nepromjenjiv.

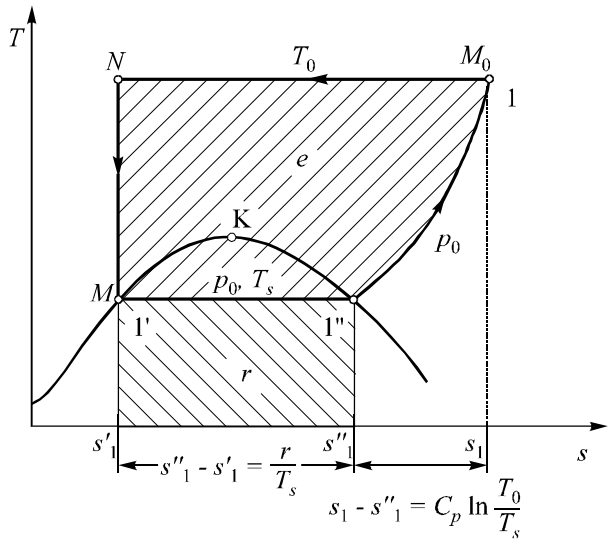
Razlika entropije $(s_1 - s_1')$ sastoji se (vidi sliku 120.) od

$$s_1 - s_1' = (s_1 - s_1'') + (s_1'' - s_1') = c_p \cdot \ln \frac{T_0}{T_s} + \frac{r}{T_s},$$

gdje se izraz $c_p \cdot \ln \frac{T_0}{T_s}$ odnosi na pregrijano područje u kojemu plin možemo smatrati idealnim. Za zrak pri $p_0 = 1$ bar toplina isparavanja $r = 197 \text{ kJ kg}^{-1}$, temperatura vrenja je $T_s = 80$ K, a $c_p = 1.005 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Time se na temperaturi okoline $T_0 = 288$ K dobiva za 1 kg ukapljenog zraka kao najmanji potrebni rad

$$w \geq e = 288\left[1.005 \ln \frac{288}{80} + \frac{197}{80}\right] - [197 + 1.005(288 - 80)] = 674 \text{ kJ kg}^{-1}.$$

Znak jednakosti vrijedio bi kada bi se ukapljivanje izvršilo bilo kakvim, ali posve povrativim postupkom. Od najznačajnijih nepovrativosti navest ćemo izmjene topline kod povećih razlika temperatura u izmjenjivačima topline te gubitke prigušivanja u ventilima itd. Te nepovrativosti ne možemo izbjeći pa su izazvani gubici mnogobrojni i znatni.



Slika 120. Teorijski rad pri ukapljivanju zraka

Jednostavan povrativ proces ukapljivanja prikazan je u *T*, *s* – dijagramu, slika 120.

Okolni zrak stanja 1 komprimira se izotermno do *N*, pri čemu se toplina kompresije

$$q = T_0(s_1 - s_N) = T_0(s_1 - s_1')$$

odvodi od zraka temperature T_0 i predaje okolini iste temperature. Budući da između temperature komprimiranog zraka i temperature okoline nema razlike, taj je prijelaz topline povrativ. Na izotermnu kompresiju nadovezuje se povrativa adijabatska ekspanzija koja odmah daje traženi kapljeviti zrak stanja $M \equiv 1'$. Kod takvog dobivanja zraka ne obavlja se nikakav kružni proces. Zbog potpune povrativosti bio bi i ovdje za ukapljivanje potreban samo rad *e*. Na žalost, stanje *N* nalazi se u području tako visokih tlakova (reda veličine od oko 500000 bar) da o tehničkom ostvarenju, barem za sada, nema govora.

Novim putem k tehničkom ukapljivanju zraka pošao je C. Linde krajem prošlog stoljeća. On je uz pomoć protustrujnog izmjenjivača topline (rekuperatora) iskoristio ono neznatno ohlađivanje zraka i drugih stvarnih (realnih) plinova što se pojavljuje kod prigušivanja od višeg na niži tlak. Time je uspjelo jednostavno i ekonomično ukapljivanje velike količine zraka. Proučit ćemo spo-

menuto ohlađivanje nazvano prigušnim efektom ili Joule-Thomsonovim efektom.

Joule-Thomsonov efekt ili prigušni efekt

Jednu od bitnih oznaka idealnih plinova upoznali smo jednostavnu ovisnost unutarnje energije o toplinskom stanju. Kod idealnog plina unutarnja energija u, a time i entalpija h, ovisne su samo o temperaturi, a ne i o tlaku ili gustoći. Između ostalog, to znači da se temperatura nekog idealnog plina ne mijenja kad se plin prigušuje od tlaka p na niži tlak p_0. Tako se pri niskim tlakovima vladaju i stvarni plinovi. No, kod prigušivanja stvarnih plinova pojavljuje se pri višim tlakovima veća ili manja promjena temperature koju je mjerenjima ustanovio već Joule. Taj neznatni efekt je za većinu tehničkih procesa posve beznačajan, no za ukapljivanje plinova postao je odlučno važan.

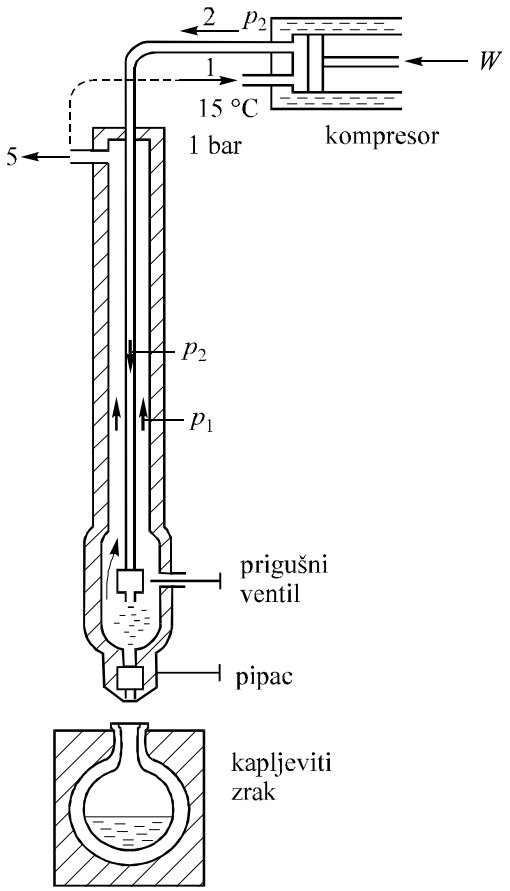
Kao prigušni efekt označujemo omjer $\left(\frac{\Delta T}{\Delta p}\right)_h$. Tu je $\Delta T = T - T_0$ sniženje temperature kod prigušenja plina za razliku tlakova $\Delta p = (p - p_0)$ bar (ili Δp, N m^{-2}), kako je već ranije spomenuto. Indeks h upućuje na proces pri h = konst. koji uvjet označuje prigušivanje bez izmjene topline. Što je slabije prigušivanje Δp to je manja i promjena temperature ΔT pa kao granični slučaj dobivamo diferencijalni prigušni efekt $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h$.

Pri pokusima, koji su se kretali u području od 0 °C do 100 °C i od 6 bar naniže, ustanovili su Joule i Thompson da prigušni efekt ovisi samo temperaturi, a ne i o tlaku. Ustanovili su također da se pri temperaturi okoline zraku prigušenom za 1 bar snižava temperatura za otprilike četvrtinu K. Kasniji su pokusi pokazali da je prigušni efekt ovisan i o tlaku. Postoji temperatura na kojoj prigušni efekt prolazi kroz vrijednost nula, tj. mijenja predznak. To je, tzv. temperatura inverzije.

8.2. UKAPLJIVANJE PREMA LINDEU

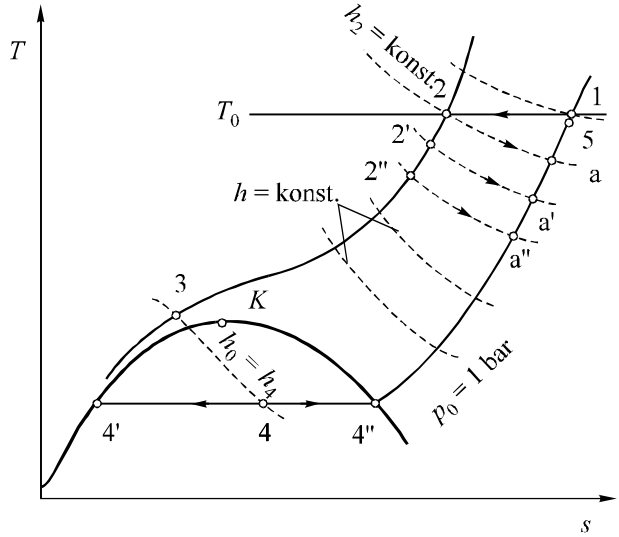
Zamisao C. Lindea, 1895. godine, da primjenom protustrujnog izmjenjivača topline iskoristiti prigušni efekt za ukapljivanje zraka omogućila je ne samo ukapljivanje na industrijskom temelju, već je ono postalo i ekonomski

premoćno. Najjednostavniju napravu za ukapljivanje zraka po Lindeu prikazuje slika 121.



Slika 121.Jednostavni uređaj za ukapljivanje plinova po Lindeu

Hlađenim kompresorom siše se zrak okolnog stanja 1 (p_0, t_0) i tlači se po mogućnosti izotermno na visoki tlak $p_2 = 200$ bar. Važno je da se stlačeni zrak što ječe ohladi rashladnom vodom, stanje 2 ($t_2 = t_1$). S tim stanjem ulazi stlačeni zrak u protustrujni izmjenjivač topline (rekuperator) te stiže do prigušnog ventila. Proces ćemo slijediti i pomoću *T*, *s* – dijagrama, slika 122.



Slika 122. *T*, *s* – dijagram Lindeova uređaja

Pri puštanju toplog uređaja u pogon prigušit će se stlačeni zrak 2 u prigušnom ventilu na stanje a. Temperatura T_a samo je nekoliko stupnjeva niža od okolne temperature T_0. Ponajprije se sav prigušeni zrak hladnijeg stanja a vraća u rekuperator u kojem se zagrijava hlađenjem stlačenog zraka koji nadolazi sa stanjem 2 i hladi se, npr. do stanja 2'. Kad prigušimo stlačeni zrak stanja 2', dobivamo već nešto nižu temperaturu stanja a'. Vraćanjem tog prigušenog zraka u rekuperator, hladi se novonadošli stlačeni zrak na 2'', a nadovezano prigušivanje daje još nižu temperaturu stanja a'' itd. Što je naprava dulje u pogonu, to hladniji postaje zrak iza prigušnog ventila tako da naprava sama sebe unosi u područje sve nižih temperatura. Kažemo da se uređaj sam uzbuđuje. Nakon nekog vremena zateći ćemo pred prigušnim ventilom stanje 3, a iza ventila stanje 4. Kako 4 već leži u zasićenom području, zrak se ovdje razdvaja u suhozasićenu paru 4'' i u kapljeviti zrak 4'. Otvorimo li otpusni pipac, možemo iz naprave otočiti manje količine kapljevitog (tekućeg) zraka.

8.3. UKAPLJIVANJE PREMA CLAUDEU

Načelno, drugim putem pošao je G. Claude 1902. godine. Vodila ga je misao da nepovrativo prigušivanje u Lindeovom procesu zamijeni povrativom

ekspanzijom u ekspanzijskom stroju pri čemu se može dobiti i rad. Dobivanje stanovitog rada u ekspanzijskom cilindru Claudeovog uređaja ima sporedno značenje. Puno veća je prednost ekspanzijskog cilindra u intenzivnom hlađenju zraka pri ekspanziji. Znatna je prednost Claudeovog postupka u tome što on i pri razmjerno niskim tlakovima p_2 radi s dobrim iskorištenjem tako da strojevi rade obično s $p_2 = 40$, a ne s 200 bar kao kod Lindeovog stroja.

8.4. UKAPLJIVANJE ZRAKA PREMA KAPICI

Zasluga je P.L. Kapice što su kod uređaja za ukapljivanje zraka stapni strojevi zamijenjeni turbinama. Turbine su u prednosti nasuprot stapnim strojevima zato što nemaju gubitaka na stijenkama. kapici je uspjelo konstruirati odgovarajuću turbinu s dobrim stupnjem djelovanja što je važno za ekonomičnost procesa ukapljivanja. Kod ovog načina ukapljivanja niži je pogonski tlak koji iznosi svega oko 6 bar ($p_2 = 6\,\text{bar}$).

KAZALO

A

Ackeret-Kellerov proces, 280
adijabatska promjena stanja, 77, 136, 221
Amagatov dijagram, 204
anergija, 153, 155
apsolutna temperatura, 27
apsolutni tlak, 23

B

barometarski tlak, 23
Boyle-Mariottov zakon, 29
Boyleova temperatura, 204
brzina istjecanja, 194

C

Carnot, 18
Clausiusov teorem, 115
Carnotov proces, 106, 120, 225
    lijevokretni, 279, 302, 310, 316
Clapeyron-Clausiusova jednadžba, 222
Clausius, 19

Č

četverotaktni motor, 283, 295

D

desnokretni proces, 108, 225
Dieselov proces, 113, 289
dizalica topline, 315
dovod topline, 275
dvotaktni motor, 283, 295

E

eksergija, 153, 332
    gubitak, 155
    određivanje, 156
    topline, 154
ekspanzija
    u stapnom stroju, 269
    u turbostroju, 273
ekspanzijski stroj, 305
energija, 153
energetske pretvorbe, 152
entalpija, 60
    određivanje, 66

suhe pare, 209
vlažne pare, 211
za stanje vrenja, 208
entropija, 123
promjena entropije, 124, 126, 137
u stanju vrenja, 209
vlažne pare, 211

G

Gay-Lussac-Charlesov zakon, 27
granična krivulja, 201
gubitak kružnog procesa, 269
gubitak toplinskog pada, 196
gustoća, 21, 30

H

Hansenov dijagram, 203

I

idealni plinovi, 26, 203
indicirana snaga, 294
indikatorski dijagram, 293
isparavanje, 197, 202
istjecanje plinova i para, 193
izentropa, 77
izobarna promjena stanja, 73, 133, 218
izohorna promjena stanja, 72, 131, 219
izotermna promjena stanja, 75, 135, 220

J

jednadžba stanja, 26
Joule, 19
Jouleov proces, 111
lijevokretni, 306
Joule-Thomsonov efekt, 61, 334

K

karnotiziranje procesa, 237
Kelvin, 122
kinetička energija pri istjecanju, 194
koeficijent
grijanja, 315
hlađenja, 303, 306, 311
trenja, 196
kompresija
u stapnom stroju, 272
u turbostroju, 273
višestupanjska, 299
kompresijski omjer, 285
kondenzator, 227
kritično stanje, 200
kritična točka, 201
kružni proces
Carnotov, 106, 120, 225
Dieselov, 113, 289
Jouleov, 110
Ottov, 112, 283
s vlažnom parom, 225
s parom kao radnom tvari, 224
s pregrijanom parom, 232
sa sekundarnim nepovrativostima, 277

L

latentna toplina, 210
lijevokretni proces, 302
Carnotov, 302
u parnim rashladnim uređajima, 310
u toplinskoj crpki, 315
u zračnim rashladnim uređajima, 304
Lindeova jednadžba, 212
Lindeov uređaj, 335

M

maksimalan rad, 140
manometar, 23
manometarski tlak, 23
masa, 38
maseni udjel, 37
mehanička ravnoteža, 53
Meyer, 19
miješanje plinova, 36, 160
množinski udjel, 40
molarna masa smjese, 40
Mollierov dijagram, 215
Mollierova jednadžba, 212, 214
motor s unutarnjim izgaranjem, 283, 293
    četverotaktni, 295
    Dieselov, 289
    dvotaktni, 295
    Ottov, 283

N

nadtlak, 23
napojna crpka, 227
napojna voda, 231
nepovrativi proces, 116
nepovrativost
    primarna, 269
    sekundarna, 269, 277
normalni uvjeti, 27, 31
normni kubni metar, 31

O

odvod topline, 275
ogrjevni fluid, 207
omjer ubrizgavanja, 290
opća plinska konstanta, 31
Ottov proces, 112, 283

P

para
    vlažna, 202, 210, 225
    pregrijana, 202, 212, 232
    suhozasićena, 202, 210
parcijalni tlak, 162
parna turbina, 233, 337
parni kotao, 207, 226
parni stroj, 226
    ispušni, 231
plinska konstanta, 30, 203
    opća, 31
    pregrijane vodene pare, 212
    smjese, 39
politropska promjena stanja, 81, 137
postulat ravnoteže
    prvi, 24
    drugi, 24
povrativi proces, 116
prigušni efekt, 61, 334
prigušni ventil, 312, 335
prigušivanje, 59, 157, 313, 336
promjena stanja
    idealnih plinova, 69
    u *T*, *s* – dijagramu, 131
punjenje spremnika, 159

R

rad, 52
    maksimalan, 71, 140, 143
    mehanički, 54
    tehnički, 149
radna tvar, 105, 269, 310
Rankineov proces, 229
rashladni strojevi, 301
    parni, 310
    zračni, 304
rashladni učin, 307, 314
realni plinovi, 197
redukcijski ventil, 312
regenerativno zagrijavanje, 237

S

sadržaj pare, 211
sadržaj vlage, 202
sapnica, 193
    konvergentna, 194
snaga
    efektivna, 294
    indicirana, 294
specifični volumen, 21
    vlažne pare, 211
stanja tvari, 20
    definiranje, 25
stapni parni stroj, 267
stupanj
    povrativosti, 294
    rashladnog učina, 303, 306, 311
    suhoće, 202, 211
    vlažnosti, 202
stupanj djelovanja
    Ackeret-Kelerovog procesa, 281
    Carnotova procesa, 279
    efektivni, 294
    indicirani, 294
    mehanički, 294
    Rankineov, 229
    termički, 105, 230, 232
    unutarnji, 275
sublimacija, 205
suho usisavanje, 314
suhozasićena para, 210

Š

štetni prostor, 296

T

taljenje, 205
temperatura, 21, 24
    apsolutna, 27
    pregrijavanja, 207
    termodinamička, 119
temperaturna skala, 121
termodinamički stupanj iskorištenja, 235
teorijska brzina istjecanja, 195
teorijski rad ukapljivanja, 331
Thomson, 20
tlak, 22
    apsolutni, 23
toplina isparavanja
    unutarnja, 210
    vanjska, 210
    pregrijanja, 213
toplinski kapacitet, 61
    molarni, 63
    specifični, 61
    srednji, 65
toplinski pad, 194, 234
trojna točka, 206
T, *s* – dijagram
    za idealni plin, 131
    za vodenu paru, 214
Tumrliz-Lindeova jednadžba, 212
turbostroj, 268

U

ukapljivanje, 197
    plinova, 331
    prema Claudeu, 337
    prema Kapici, 336
    prema Lindeu, 334
unutarnja energija, 25, 50
    određivanje, 68
    u stanju vrenja, 208
    u stanju suhe pare, 210
    vlažne pare, 211
unutarnja toplina isparavanja, 210

V

vakuummetar, 23
veličina stanja, 21
    termodinamička, 21
    vodene pare, 208
vlažna para, 210
volumen, 21
    cilindra, 283
    kompresijski, 285
    parcijalni, 37
    specifični, 21
    ukupni, 21, 37
volumni udjel, 37

Z

zakon termodinamike, 2
    I. glavni, 49
    II. glavni, 115
zračni rashladni stroj, 304
    kompresijski, 304