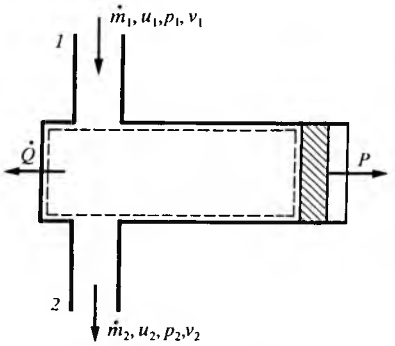


Sl. 10. Protočni otvoreni termodinamički sustav uz izmjenu toplinskog toka $\dot{Q}$ i mehaničke snage P

Kad se promatra rad kompresora, dovedena je snaga $P>0$, odvedena toplina hlađenja $\dot{Q}<0$ i $h_2>h_1$, pa je

$$P=\dot{m}(h_2-h_1)+\dot{Q}. \tag{26}$$

JEDNADŽBE STANJA I PROMJENE STANJA

Da bi se odredilo unutrašnje stanje tvari, treba najprije odrediti njezino agregatno stanje, koje može biti čvrsto, kapljevito i plinovito (parno). Osim toga, treba utvrditi je li ispitivana tvar homogena, tj. ima li svaki po volji maleni izdvojeni djelić jednak kemijski sastav i jednaka fizikalna svojstva.

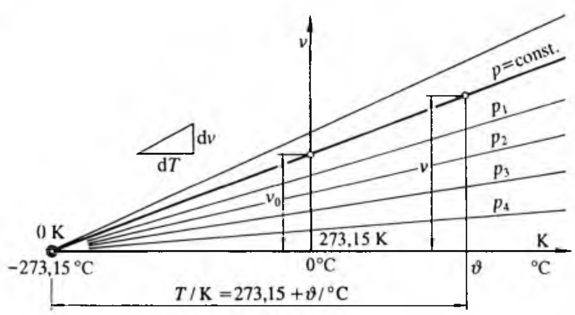
Čvrste tvari pružaju velik otpor promjeni oblika i obujma, *kapljevite tvari* malen otpor promjeni oblika i velik otpor promjeni obujma, a *plinovite tvari* pružaju neznatan otpor promjeni oblika i relativno malen otpor promjeni obujma.

Termička jednadžba stanja idealnih plinova. Plinovi su jednostavne tvari kojima se homogeno stanje vrlo lako i brzo uspostavlja. Iskustvo pokazuje da se unutrašnje stanje nekog plina u zatvorenu termodinamičkom sustavu može opisati dvjema veličinama stanja, npr. $v=f_1(p,T)$ ili $T=f_2(p,v)$ ili $p=f_3(v,T)$. Naime, L. J. Gay-Lussac je 1816. pronašao zakonitost po kojoj za specifični obujam plina v pri temperaturi ϑ i stalnom tlaku p vrijedi

$$v=\frac{v_0}{273{,}15}\left(273{,}15+\frac{\vartheta}{°\mathrm{C}}\right), \tag{27 a}$$

gdje je v_0 specifični obujam plina pri temperaturi $\vartheta=0\,°\mathrm{C}$ i tlaku $p=\mathrm{const.}$

Na slici 11. ta je zakonitost prikazana grafički. Za različite stalne tlakove p promjene obujma v s temperaturom ϑ leže na pramenu pravaca koji se sijeku u točki koja odgovara temperaturi $\vartheta=-273{,}15\,°\mathrm{C}$. To znači da je T temperatura kojoj je nulta točka pomaknuta na vrijednost $\vartheta=-273{,}15\,°\mathrm{C}$.



Sl. 11. Ovisnost obujma idealnog plina o temperaturi uz $p=\mathrm{const.}$

Pojednostavni li se (27 a) zamjenom:

$$\frac{T}{\mathrm{K}}=273{,}15+\frac{\vartheta}{°\mathrm{C}}, \tag{27 b}$$

dobiva se izraz

$$v=\frac{v_0}{273{,}15\,\mathrm{K}}T, \tag{27 c}$$

koji pokazuje da je obujam v razmjeran upravo temperaturi T. Plinovi koji se strogo pokoravaju Gay-Lussacovu zakonu nazivaju se *idealnim plinovima*. Veličina $v_0/273{,}15$ funkcija je tlaka p, pa Gay-Lussacov zakon u općenitu obliku glasi

$$v=f(p)T. \tag{28}$$

Ispitujući idealne plinove pri konstantnoj temperaturi, pronašli su 1664. godine R. Boyle i, neovisno o njemu, 1676. godine E. Mariotte zakonitost:

$$pv=\mathrm{const.}=f_1(T), \tag{29}$$

što predstavlja jednadžbu porodica istostranih hiperbola (sl. 12). Funkcija $f_1(T)$ čista je temperaturna funkcija, pa se spajanjem zakonitosti prema jednadžbama (28) i (29) dobiva jednadžba stanja idealnog plina:

$$pv=R_i T, \tag{30}$$

gdje je R_i *individualna plinska konstanta* koja ovisi samo o vrsti plina. To je termička jednadžba stanja idealnih plinova. Iz jednadžbe (30) slijedi da je za idealni plin

$$\frac{pv}{R_i T}=1. \tag{31}$$

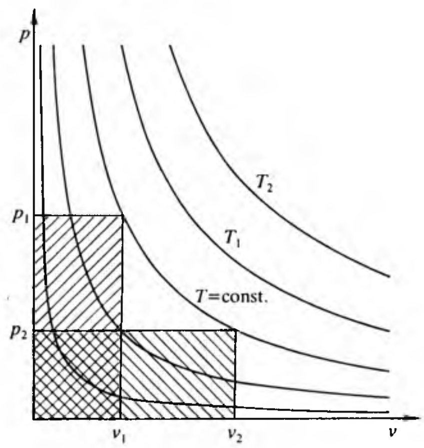
Za nagib pravca na slici 11 uz stalni tlak može se napisati:

$$\alpha=\frac{T}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \tag{32}$$

To je *izobarni koeficijent rastezanja tvari*. Za idealne je plinove $\alpha=1$. Slično se određuje i *izohorni koeficijent napetosti:*

$$\beta=\frac{T}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v. \tag{33}$$

Za idealne je plinove i $\beta=1$.



Sl. 12. Ovisnost tlaka o obujmu idealnog plina

Diferenciranjem jednadžbe (29) dobiva se

$$p\,\mathrm{d}v+v\,\mathrm{d}p=0, \tag{34}$$

pa se može definirati *izotermni koeficijent kompresibilnosti*:

$$\gamma=-\frac{p}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T. \tag{35}$$

Za idealne je plinove $\gamma=1$. Da su za idealne plinove vrijednosti $\alpha=1$, $\beta=1$ i $\gamma=1$, lako se dokazuje iz jednadžbe (31) do (35).

Svaka se termička veličina stanja može odrediti pomoću drugih dviju, pa se tako za temperaturu $T(p,v)$ može napisati njezin totalni diferencijal:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp. \quad (36)$$

Uvrste li se u (36) vrijednosti diferencijalnih kvocijenata iz (32) i (33), uz $\alpha = \beta = 1$, dobiva se

$$\frac{dT}{T} = \frac{dv}{v} + \frac{dp}{p}. \quad (37a)$$

Integrira li se (37a) od stanja *1* do *2*, dobiva se

$$\ln\frac{T_2}{T_1} = \ln\frac{v_2}{v_1} + \ln\frac{p_2}{p_1}, \quad (37b)$$

a odatle nakon antilogaritmiranja:

$$\frac{p_2 v_2}{T_2} = \frac{p_1 v_1}{T_1} = R_i = \text{const}. \quad (38)$$

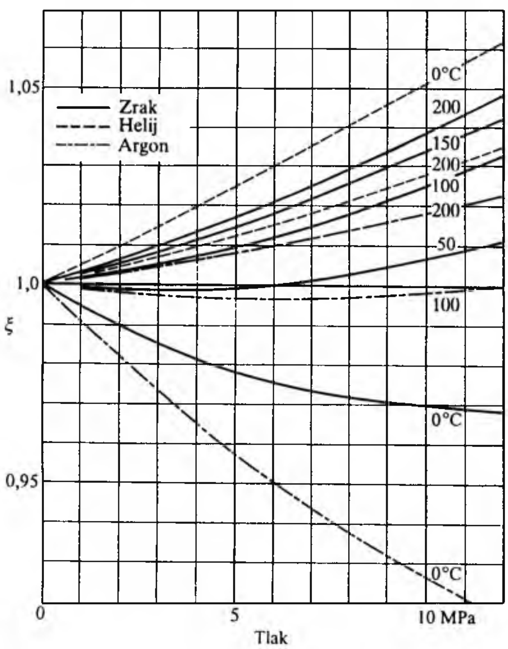
Pri višim tlakovima (većim gustoćama) i niskim temperaturama plinovi više ili manje odstupaju od Gay-Lussacova zakona i tada se nazivaju prirodnim ili *realnim plinovima.* Za realne je plinove omjer (31) različit od jedan, pa se termička jednadžba stanja plinova tada piše u obliku

$$pv = \xi R_i T, \quad (39)$$

gdje je faktor $\xi \neq 1$, a vrijednosti mu ovise o temperaturi i tlaku. To je, npr., za zrak, helij i argon prikazano na slici 13. Katkad je prikladno računati s molarnom masom M, kojoj je obujam V_m, pa se izraz (30) piše u obliku

$$pV_m = RT, \quad (40)$$

gdje je R *opća plinska konstanta* koja za sve plinove ima istu vrijednost, $R = 8{,}314\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$. Veza između opće i individualne plinske konstante za neki plin jest: $R = M_i R_i$, gdje je M_i molarna masa dotičnog plina.



Sl. 13. Odstupanje zraka, helija i argona od zakona idealnih plinova

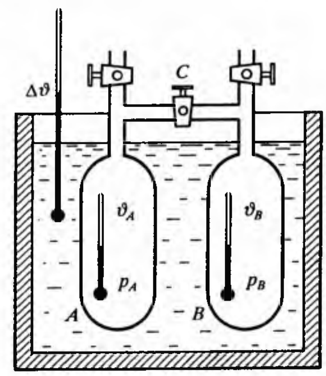
Avogadrov iskustveni zakon. A. Avogadro objavio je 1811. hipotezu koja kaže da je molarni obujam V_m za različite plinove pri istoj temperaturi i tlaku jednak i da sadrži jednak broj molekula. Taj je broj nazvan *Avogadrovom konstantom,* N_A, a iznosi $6{,}022 \cdot 10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}}$. *Molarni obujam* za bilo koji plin, npr. *pri normalnim uvjetima,* $T_0 = 273{,}15\,\mathrm{K}$ i $p_0 = 101{,}325\,\mathrm{kPa}$, prema (40) iznosi

$$V_m = \frac{RT_0}{p_0} = \frac{8{,}314\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}} \cdot 273{,}15\,\mathrm{K}}{101{,}325\,\mathrm{kPa}} = 22{,}413\,\mathrm{m^3/kmol}. \quad (41)$$

Kaloričke jednadžbe stanja. Unutrašnja energija sigurno ovisi o temperaturi, što je pokazao Joule. Međutim, u načelu, i unutrašnja energija kao veličina stanja može ovisiti o drugim dvjema veličinama stanja, $u = u(T, v)$, dakle unutrašnja energija ovisi o temperaturi T i specifičnom obujmu v, pa je njezin diferencijal

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv. \quad (42)$$

Ispitivanje ovisnosti unutrašnje energije o tlaku proveo je Gay-Lussac 1807, a eksperimente je usavršio Joule (sl. 14). Posude A i B uronjene su u vodu temperature ϑ u posudi izoliranoj od okoliša. Posuda je A napunjena plinom, npr. zrakom, pod tlakom p_A, a posuda je B prazna (potpuno evakuirana, $p_B \approx 0$). Otvaranjem ventila C pusti se dio plina iz posude A u posudu B. Tlak će se tada u obje posude izjednačiti na neki manji, zajednički tlak, pa ako unutrašnja energija ovisi o tlaku, odnosno o gustoći plina, promijenit će se i temperatura vode. Prije eksperimenta izjednačene su temperature, $\vartheta_1 = \vartheta_A = \vartheta_B$. Nakon otvaranja ventila C temperatura ϑ_A privremeno će se smanjiti zbog ekspanzije plina u posudi A, a povećat će se temperatura ϑ_B zbog kompresije u posudi B. Nakon određenog vremena obje će se temperature opet izjednačiti na $\vartheta_2 = \vartheta_A = \vartheta_B$ i poprimiti vrijednosti prije pokusa, bit će dakle $\vartheta_2 = \vartheta_1$.



Sl. 14. Jouleov pokus kao dokaz da unutrašnja energija idealnih plinova ne ovisi o gustoći

Za vrijeme pokusa sustav je zatvoren i izoliran od okoliša, te mu se ne privodi ni toplina Q ni rad W, pa izraz za prvi stavak termodinamike prema (9) dobiva oblik $U_1 = U_2$. Unutrašnja se energija, dakle, s promjenom gustoće plina nije promijenila, a za vrijeme pokusa nije se promijenila ni temperatura. Zaključak je da unutrašnja energija idealnog plina ne ovisi o njegovoj gustoći, odnosno o tlaku, nego samo o temperaturi.

Toplinski kapacitet. Ovisnost unutrašnje energije o temperaturi može se prikazati uvođenjem pojma toplinskog kapaciteta:

$$C = \frac{dQ}{dT}, \quad (43a)$$

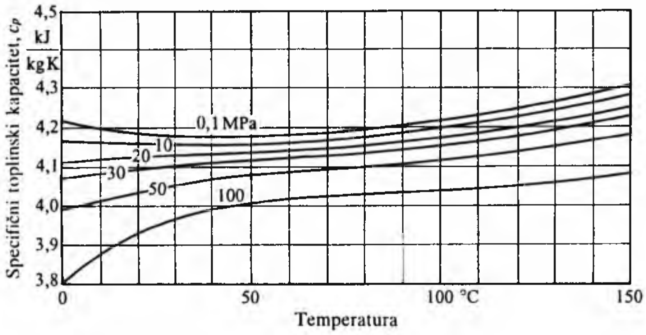
gdje je dQ toplina dovedena nekom tijelu, a dT porast njegove temperature. Toplinski kapacitet ovisi o tvari od koje je tijelo izgrađeno i o njegovoj masi, ali se on načelno mijenja s temperaturom i tlakom.

Da bi se dobila veličina koja ne ovisi o masi tijela, već samo o tvari od koje je tijelo izgrađeno, uvodi se pojam *specifični toplinski kapacitet:*

$$c = \frac{dQ}{m\,dT}, \quad (43b)$$

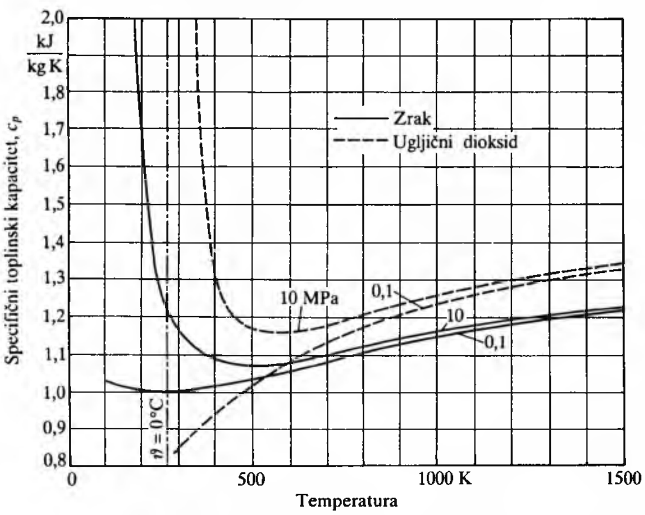
tj. toplinski kapacitet podijeljen masom tijela. Jedinica je specifičnoga toplinskoga kapaciteta $\mathrm{J\,kg^{-1}\,K^{-1}}$.

Specifični se toplinski kapacitet mijenja s temperaturom i tlakom. Na slici 15 prikazan je taj utjecaj za vodu. Zanimljivo je



Sl. 15. Ovisnost specifičnoga toplinskog kapaciteta kapljevite vode o temperaturi i tlaku

da vrijednost specifičnoga toplinskog kapaciteta vode pri tlaku 0,1MPa ima minimum na temperaturi ~40 °C. Na slici 16 prikazani su specifični toplinski kapaciteti za zrak i ugljični dioksid, odakle se vidi da se zrak ponaša kao idealni plin samo na temperaturi ~0 °C. Poslije će se pokazati da se samo za jednoatomne plinove (helij, argon, kripton, ksenon i živina para) može strogo računati da je specifični toplinski kapacitet konstantan.



Sl. 16. Ovisnost specifičnoga toplinskog kapaciteta zraka i ugljičnog dioksida o temperaturi pri tlakovima 0,1MPa i 10MPa

Pođe li se od termičke jednadžbe stanja za idealne plinove:

$$p\mathrm{d}v = R_{\mathrm{i}}\,\mathrm{d}T, \tag{44}$$

te od izraza (42) za du i izraza (17) za prvi stavak termodinamike, pa se oni za du izjednače, dobiva se općenit izraz za bilo kakvu tvar:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \mathrm{d}v = \mathrm{d}q - p\mathrm{d}v, \tag{45}$$

koji nakon diobe sa dT daje

$$c = \frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}T} = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \tag{46}$$

Ako se stanje mijenja pri konstantnom obujmu, izraz (46) prelazi u oblik

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T}, \tag{47}$$

gdje je c_v *specifični toplinski kapacitet uz konstantan obujam.* Ako se, međutim, stanje mijenja pri konstantnom tlaku, izraz (46) može se napisati, uzimajući u obzir (47), u obliku

$$c_p = c_v + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p, \tag{48}$$

gdje je c_p *specifični toplinski kapacitet uz konstantan tlak.* Prvi je član među uglatim zagradama jednak nuli jer unutrašnja energija idealnih plinova ne ovisi o specifičnom obujmu, dok je drugi član jednak plinskoj konstanti R_{i}, što proizlazi iz termičke jednadžbe stanja idealnih plinova (30):

$$p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = R_{\mathrm{i}}, \tag{49}$$

te se iz (48) i (49) dobiva da je

$$c_p = c_v + R_{\mathrm{i}}. \tag{50}$$

Integracijom izraza (47) od T_0 do T dobiva se

$$u = \int_{T_0}^{T} c_v\,\mathrm{d}T + u_0. \tag{51}$$

Uzme li se da c_v za idealne plinove ne ovisi o temperaturi, može se napisati da je

$$u = c_v(T - T_0) + u_0. \tag{52a}$$

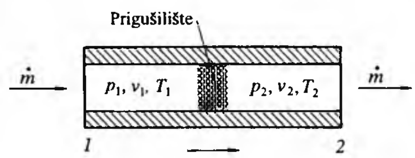
Obično se računa da je T_0=273,15 K, odnosno ϑ=0 °C, i da je uz tu temperaturu u_0=0, pa je

$$u = c_v\,\vartheta. \tag{52b}$$

Za proces strujanja u cijevi (sl. 17) vrijedi također izraz (24). Budući da struja ne izmjenjuje toplinski tok s okolišem pa je $\dot{Q}=0$ (adijabatsko strujanje), a zbog neravnotežnosti procesa prigušivanja i snaga je P=0, to iz izraza (25) proizlazi da je vrijednost specifične entalpije prigušivane struje konstantna, $h_1 = h_2$. Ako se uzme u obzir termička jednadžba stanja (30), specifična se entalpija idealnog plina može prikazati izrazom

$$h = u + pv = u + R_{\mathrm{i}}T. \tag{53}$$

Budući da je unutrašnja energija funkcija temperature, entalpija je idealnog plina funkcija samo temperature i ne ovisi o tlaku. Kako se u toku prigušivanja entalpija ne mijenja, to i temperatura idealnog plina ostaje ista prije i nakon prigušivanja.



Sl.17. Prigušivanje u protočnom sustavu

Ako se izraz (53) napiše u diferencijalnom obliku uz p=const., dobiva se

$$\mathrm{d}h = \mathrm{d}u + p\mathrm{d}v. \tag{54}$$

Nakon uvrštenja za du lijeve strane izraza (45):

$$\mathrm{d}h = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \mathrm{d}v + p\mathrm{d}v \tag{55}$$

i dijeljenja sa dT dobiva se

$$\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}T} = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \tag{56}$$

Budući da je za idealni plin $(\partial u/\partial v)_T$=0 i da je prema termičkoj jednadžbi stanja (30)

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R_{\mathrm{i}}}{p}, \tag{57}$$

dobiva se, uzimajući u obzir izraze (47) i (50), da je

$$\frac{dh}{dT} = c_v + R_i = c_p. \qquad (58)$$

Integral je izraza (58):

$$h = \int_{T_0}^{T} c_p \, dT + h_0. \qquad (59)$$

Uzme li se da je za idealne plinove c_p=const. i da se računa da je T_0=273,15 K, za koju je temperaturu h_0=0, iz (59) se dobiva

$$h = c_p(T - T_0) = c_p \vartheta. \qquad (60)$$

U termodinamici plinova važan je *izentropni eksponent*:

$$\kappa = \frac{\rho}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_s, \qquad (61\,a)$$

gdje se indeks s odnosi na konstantnu entropiju. Za idealne je plinove izentropni eksponent:

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v}. \qquad (61b)$$

On je veći od jedan, a vrijednost mu ovisi o vrsti plina. Za jednoatomne je plinove (helij, argon, ksenon) κ=1,667, a za dvoatomne (kisik, dušik, vodik, ugljični oksid) i za zrak κ=1,4.

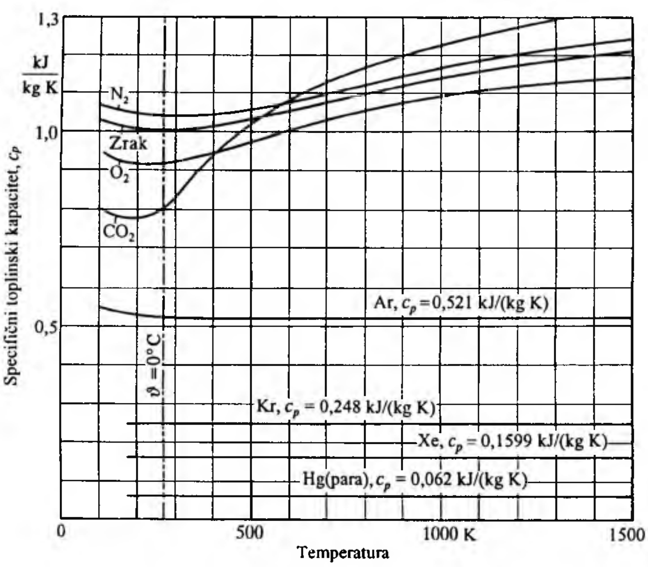
Ako se znaju vrijednosti individualne plinske konstante R_i i eksponenta κ, mogu se odrediti specifični toplinski kapaciteti pomoću izraza

$$c_p = \frac{\kappa}{\kappa - 1} R_i; \quad c_v = \frac{1}{\kappa - 1} R_i. \qquad (62)$$

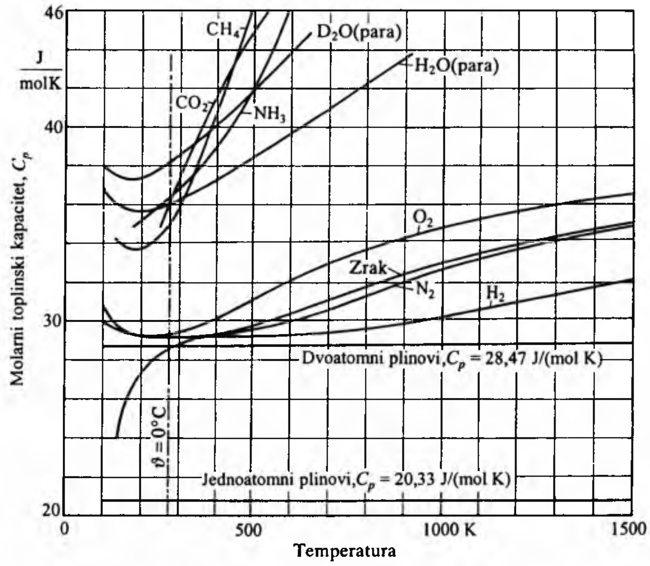
Navedeni se izrazi za specifične toplinske kapacitete mogu jednostavno preračunati u molarne toplinske kapacitete množenjem izraza (62) s molarnom masom M:

$$C_p = \frac{\kappa}{\kappa - 1} R; \quad C_v = \frac{1}{\kappa - 1} R, \qquad (63)$$

gdje je R opća plinska konstanta koja je za sve plinove jednaka. Tako je za jednoatomne idealne plinove C_v=12,19 J K^{-1} mol^{-1} i X_p=20,33 J K^{-1}mol^{-1}, a za dvoatomne idealne plinove X_v= =20,34 J K^{-1}mol^{-1} i X_p=28,47 J K^{-1}mol^{-1}. Na slici 18 dane su vrijednosti za χ_p, a na slici 19 vrijednosti za C_p, za neke plinove pri tlaku 0,1MPa.

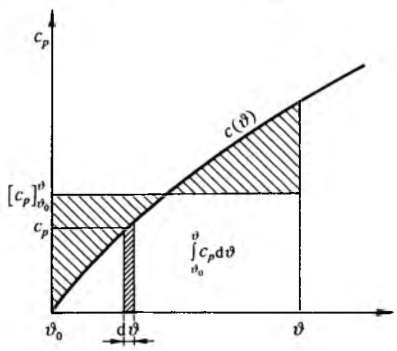


Sl. 18. Ovisnost specifičnoga toplinskog kapaciteta c_p nekih plinova o temperaturi pri tlaku 0,1MPa



Sl. 19. Ovisnost molarnoga toplinskog kapaciteta C_p nekih plinova o temperaturi pri tlaku 0,1MPa

Srednji specifični toplinski kapacitet. Kad se pri određivanju prirasta entalpije ili unutrašnje energije moraju uzeti u obzir promjene specifičnoga toplinskog kapaciteta s temperaturom, integracija je izraza (59) i (51) moguća ako je poznata njihova ovisnost o temperaturi. Umjesto toga može se upotrijebiti srednji specifični toplinski kapacitet određen za promatrani temperaturni interval. Da bi se označio temperaturni interval za koji vrijedi srednji specifični toplinski kapacitet, npr. od temperature ϑ_0 do ϑ, uvedena je oznaka $[c_p]_{\vartheta_0}^{\vartheta}$, odnosno $[c_v]_{\vartheta_0}^{\vartheta}$.



Sl. 20. Ovisnost srednjega specifičnoga toplinskog kapaciteta o temperaturi

Ako se odredi površina ispod krivulje koja prikazuje ovisnost specifičnoga toplinskog kapaciteta o temperaturi, i to od ϑ_0 do ϑ (sl. 20), srednji će specifični toplinski kapacitet iznositi

$$[c_p]_{\vartheta_0}^{\vartheta} = \frac{\int_{\vartheta_0}^{\vartheta} c_p \, d\vartheta}{\vartheta - \vartheta_0}. \qquad (64)$$

Analogno vrijedi za $[c_v]_{\vartheta_0}^{\vartheta}$. Dakako, za idealne plinove i tada vrijedi

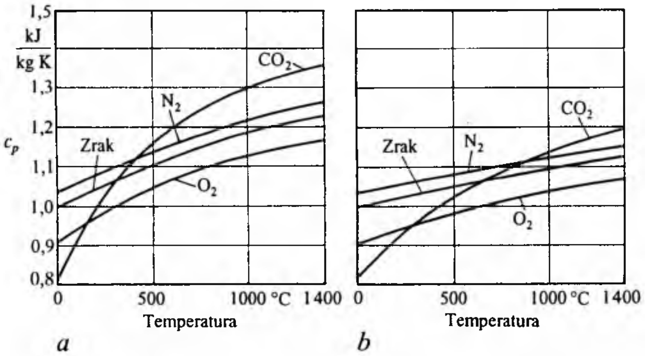
$$[c_p]_{\vartheta_0}^{\vartheta} - [c_v]_{\vartheta_0}^{\vartheta} = R_i. \qquad (65)$$

Na slici 21 prikazane su prave i srednje vrijednosti specifičnih toplinskih kapaciteta nekih plinova u intervalu od 0 °C do ϑ.

Obično je poželjno računati sa srednjim specifičnim toplinskim kapacitetom između temperatura ϑ_1 i ϑ_2. Ako se znaju srednji specifični toplinski kapaciteti u temperaturnim intervalima 0 °C do ϑ_1 i 0 °C do ϑ_2, srednji će specifični toplinski kapacitet između tih krajnjih temperatura biti

$$\left[c_p\right]_{\vartheta_1}^{\vartheta_2}=\frac{\left[c_p\right]_0^{\vartheta_2}\vartheta_2-\left[c_p\right]_0^{\vartheta_1}\vartheta_1}{\vartheta_2-\vartheta_1}. \tag{66}$$

Analogno vrijedi i za specifični toplinski kapacitet c_v.



Sl. 21. Pravi (*a*) i srednji (*b*) specifični toplinski kapacitet nekih plinova u intervalu od 0 °C do 1400 °C

Za tvari s vrlo malim koeficijentom rastezanja, $(\partial v/\partial T)_p \approx 0$, plinska je konstanta, u skladu s izrazom (57), $R_i \approx 0$, pa je $c_p \approx c_v$. Tu se ubrajaju čvrste tvari i kapljevine. Tada je njihov specifični toplinski kapacitet konstantan.

Promjene stanja u zatvorenom homogenom sustavu. Termodinamički sustav u ravnoteži (termičkoj, mehaničkoj itd.) statički je sustav koji može promijeniti svoje stanje samo kad dođe bilo kako u dodir s kojim drugim sustavom s kojim nije u ravnoteži. Ako se to dogodi, u promatranom sustavu nastaju poremećaji, sustav se dovodi u nestatičko stanje. On postaje nehomogen, u njemu se pojavljuju gradijenti temperature, tlaka, gustoće itd. Za određivanje tako nastalog stanja potrebno je poznavati neke dodatne parametre (veličine stanja) osim onih koji su potrebni za poznavanje statičkog stanja.

Tehničkim se postupcima provode procesi kojih se tok želi pratiti i opisati. To je moguće učiniti ako se promjene stanja procesa promatraju kvazistatički. Tok promjene stanja tako postaje strog slijed ravnotežnih stanja nanizanih u po volji malenim pomacima. Tako je moguće u svakom trenutku odrediti tok promjene stanja s jednakim brojem veličina stanja kao i u statičkom stanju.

Za bilo koje stanje idealnog plina u kvazistatičkom nizu stanjâ vrijede termička i kalorička jednadžba stanja (30) i (47), a za pomak u susjedno stanje i prvi glavni stavak termodinamike (17). Između dvaju po volji bliskih kvazistatičkih stanja plinu se dovodi toplina dq koja može izazvati prirast unutrašnje energije du i pojavu mehaničkog rada $p\,\mathrm{d}v$. Uvjet je, dakako, da je unutrašnje stanje plina odredivo dvjema veličinama stanja.

Pretvorba konačne količine topline, izmjena rada i promjene veličina stanja mogu se izračunati kad je poznat dopunski uvjet uz koji se kvazistatička promjena stanja zbiva. U tom su smislu tehnički posebno važne kvazistatičke promjene stanja, i to izohora (v=const.), izobara (p=const.), izoterma (T=const.), te izentropa (q=0) i politrope.

Izohora (v=const., dv=0) kvazistatička je promjena stanja plina u posudi čvrstih stijenki konstantnog obujma $V=mv$ (sl. 22). Takva je promjena stanja moguća samo dovođenjem ili odvođenjem topline dq, jer je prema (17), zbog $p\,\mathrm{d}v=0$, i prema (47)

$$\mathrm{d}q=\mathrm{d}u=c_v\,\mathrm{d}T, \tag{67}$$

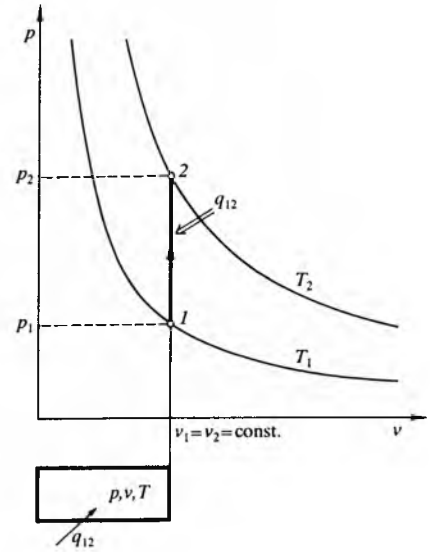
odnosno integrirano:

$$q_{12}=c_v\int_{T_1}^{T_2}\mathrm{d}T=c_v\left(T_2-T_1\right). \tag{68}$$

Mehanički se rad prilikom takve promjene stanja ne može ostvarivati jer je dv=0. Veličine stanja p i T mijenjaju se prema termičkoj jednadžbi stanja (30) tako da je, uz v=const.,

$$\frac{p_2}{p_1}=\frac{T_2}{T_1}. \tag{69}$$

Pri zagrijavanju tlak raste s porastom temperature, a pri hlađenju tlak opada sa snižavanjem temperature.



Sl. 22. Izohorna promjena stanja u p,v-dijagramu

Izobara (p=const., dp=0) kvazistatička je promjena stanja plina, npr. u cilindru s pomičnim stapom (sl. 23). Dovedena se toplina pretvara dijelom u prirast unutrašnje energije, a dijelom se ostvaruje mehanički rad, pa vrijedi izraz (17). Sila F pritom ostaje stalna da bi se ostvario slijed kvazistatičkih stanja uz p=const. Integracijom se izraza (17) dobiva

$$q_{12}=\left(u_2+p v_2\right)-\left(u_1+p v_1\right)=h_2-h_1, \tag{70}$$

pa je prema (60):

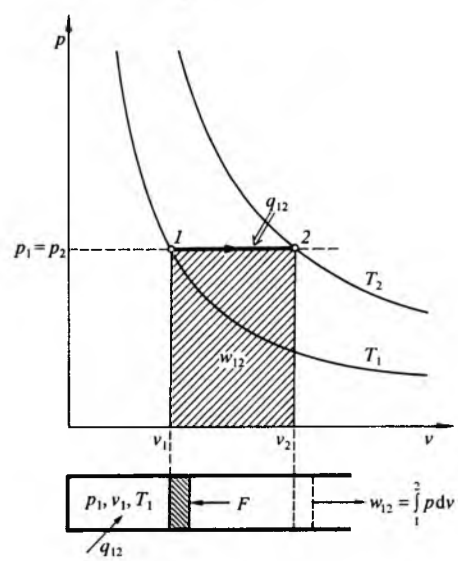
$$q_{12}=c_p\left(T_2-T_1\right). \tag{71}$$

Ostvareni mehanički rad prema (15) prikazan je površinom ispod krivulje promjene stanja p=const. od stanja *1* do *2* u p,v-dijagramu (sl. 23), pa je

$$w_{12}=\int_{v_1}^{v_2}p\,\mathrm{d}v=p\left(v_2-v_1\right). \tag{72}$$

Odnos je veličina stanja v i T prema termičkoj jednadžbi stanja (30), uz p=const.,

$$\frac{V_2}{V_1}=\frac{v_2}{v_1}=\frac{T_2}{T_1}. \tag{73}$$



Sl. 23. Izobarna promjena stanja u p,v-dijagramu

Izoterma (T=const., $\mathrm{d}T$=0) kvazistatička je promjena stanja plina, npr. u cilindru s pomičnim stapom (sl. 24), kad se širenjem plina (ekspanzijom) upravlja tako da unatoč dovođenju topline temperatura plina ostaje konstantna. Tada također vrijedi izraz (17) za prvi glavni stavak termodinamike i izraz (47), pa je

$$\mathrm{d}q = \mathrm{d}u + p\,\mathrm{d}v = c_v\,\mathrm{d}T + p\,\mathrm{d}v. \tag{74}$$

Kako je $\mathrm{d}T$=0, dobiva se

$$\mathrm{d}q = p\,\mathrm{d}v. \tag{75}$$

Pri izotermnoj promjeni stanja ukupna se dovedena toplina pretvara u mehanički rad, pa je prema (30)

$$q_T = w_T = \int_{v_1}^{v_2} p\,\mathrm{d}v = R_i\,T \int_{v_1}^{v_2} \frac{\mathrm{d}v}{v}, \tag{76}$$

a nakon integracije:

$$w_T = R_i\,T \ln \frac{v_2}{v_1}. \tag{77}$$

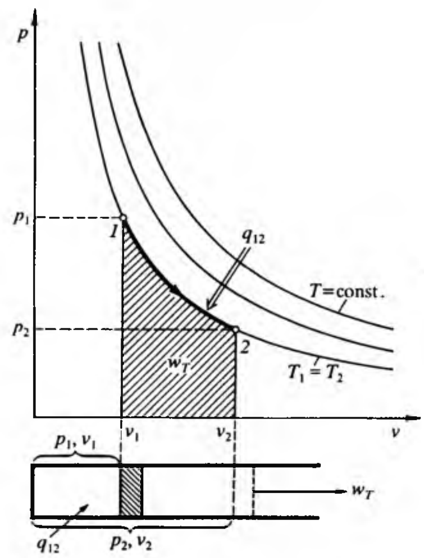
Omjer je tlakova i obujama prema (30)

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{V_1}{V_2}, \tag{78}$$

pa je jednadžba izoterme u p,v-dijagramu

$$p_1\,v_1 = p_2\,v_2 = p\,v = \text{const.}, \tag{79}$$

što u p,v-dijagramu (sl. 24) predstavlja istostranične hiperbole. Tada je iscrtana površina ispod krivulje (rad w_T od *1* do *2*) jednaka površini lijevo od te krivulje.



Sl. 24. Izotermna promjena stanja u p,v-dijagramu

Jednadžba se izoterme može izvesti općenito za bilo kakve plinove (i realne) ako se napiše diferencijal funkcije $T=f(v,p)$ i izjednači s nulom:

$$\mathrm{d}T = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \mathrm{d}v + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \mathrm{d}p = 0. \tag{80}$$

Poznaje li se koeficijent izobarnog rastezanja plina (32), može se napisati da je

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = \frac{T}{\alpha\,v}, \tag{81}$$

a poznaje li se i izohorni koeficijent napetosti (33), onda i

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = \frac{T}{\beta\,p}. \tag{82}$$

Nakon uvrštenja u (80), dobiva se

$$\mathrm{d}T = \frac{T}{\alpha}\cdot\frac{\mathrm{d}v}{v} + \frac{T}{\beta}\cdot\frac{\mathrm{d}p}{p} = 0. \tag{83}$$

Izraz (83) vrijedi za bilo koji plin kad su poznati α i β koji se određuju pokusom. Za idealne plinove dakako vrijedi da je α=1 i β=1. Tada će diferencijalna jednadžba izoterme prema (83) biti

$$p\,\mathrm{d}v + v\,\mathrm{d}p = 0. \tag{84}$$

Integracijom jednadžbe (84) dobiva se izraz (79).

Izentropa (adijabata) (q=0, $\mathrm{d}q$=0) kvazistatička je promjena stanja plina, npr. u toplinski savršeno izoliranom cilindru s pomičnim stapom (sl. 25), tako da se toplina ne može izmjenjivati s okolišem pa je $\mathrm{d}q$=0. Eventualni se rad prema (17) može ostvariti samo na račun unutrašnje energije samog plina jer je

$$\mathrm{d}q = \mathrm{d}u + p\,\mathrm{d}v = 0, \tag{85}$$

pa je

$$-\mathrm{d}u = p\,\mathrm{d}v. \tag{86}$$

Diferencijal je funkcije $u=u(p,v)$:

$$\mathrm{d}u = \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p \mathrm{d}v. \tag{87}$$

Prvi se član može pomoću (33) i (82) prikazati izrazom

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = c_v\,\frac{T}{\beta\,p}, \tag{88}$$

a drugi član pomoću (32), (54) i (81):

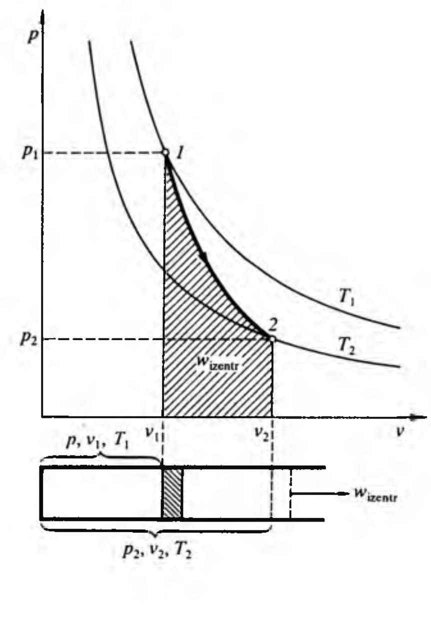
$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p = \left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_p - p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)\left(\frac{T}{v}\right)_p - p = c_p\,\frac{T}{\alpha\,v} - p. \tag{89}$$

Kad se uvrste (88) i (89) u (87), a zatim u (86), dobiva se

$$c_v\,\frac{T}{\beta\,p}\,\mathrm{d}p + \left(c_p\,\frac{T}{\alpha\,v} - p\right)\mathrm{d}v + p\,\mathrm{d}v = 0, \tag{90}$$

a nakon kraćenja i dijeljenja sa $c_v\,T$:

$$\frac{1}{\beta}\cdot\frac{\mathrm{d}p}{p} + \kappa\,\frac{1}{\alpha}\cdot\frac{\mathrm{d}v}{v} = 0. \tag{91}$$



Sl. 25. Izentropna (adijabatska) promjena stanja u p,v-dijagramu

To je općenita diferencijalna jednadžba izentrope za bilo koji plin. Za idealne je plinove $\alpha=1$ i $\beta=1$, pa za njih diferencijalna jednadžba izentrope dobiva oblik

$$\frac{\mathrm{d}p}{p}+\kappa\frac{\mathrm{d}v}{v}=0. \tag{92}$$

Integracijom (92) dobiva se jednadžba izentrope:

$$p\,v^{\kappa}=\text{const.} \tag{93}$$

Pri izentropnoj promjeni stanja sve tri se veličine stanja, p, v i T, mijenjaju, pa se iz (93), uzimajući u obzir (30), dobiva

$$\frac{T_2}{T_1}=\left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\kappa-1}=\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}. \tag{94}$$

Pri takvoj promjeni stanja ostvaruje se mehanički rad na račun unutrašnje energije samog plina, pa je prema (86)

$$\mathrm{d}w_{\text{izentr}}=p\,\mathrm{d}v=-\mathrm{d}u, \tag{95}$$

odakle slijedi da je specifični rad izentropne promjene stanja

$$w_{\text{izentr}}=\int_{v_1}^{v_2}p\,\mathrm{d}v=-\int_{u_1}^{u_2}\mathrm{d}u=-c_v\int_{T_1}^{T_2}\mathrm{d}T. \tag{96}$$

Nakon integracije te uzimajući u obzir izraz (94) i $c_v=R_i/(\kappa-1)$ dobivaju se jednakovrijedni izrazi za rad izentropne promjene stanja:

$$w_{\text{izentr}}=c_v\,T_1\left[1-\frac{T_2}{T_1}\right]=\frac{R_i\,T_1}{\kappa-1}\left[1-\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}\right]=$$

$$=\frac{p_1\,v_1}{\kappa-1}\left[1-\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}\right]=\frac{p_1\,v_1}{\kappa-1}\left[1-\left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\kappa-1}\right]. \tag{97}$$

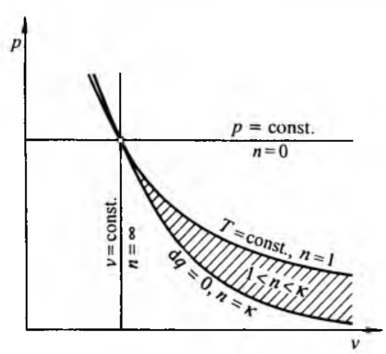
Politrope su mnogovrsne promjene stanja pri kojima se, osim promjena veličina stanja p, v i T, s okolišem izmjenjuje toplina $\mathrm{d}q$ i ostvaruje rad $\mathrm{d}w$.

Specifični se toplinski kapacitet određuje prema izrazu $c=\mathrm{d}q/\mathrm{d}T$, ali je potrebno utvrditi okolnosti u kojima se toplina dovodi plinu. Tako je uz v=const. specifični toplinski kapacitet c_v, a uz p=const. specifični je toplinski kapacitet c_p. Pri kakvoj drugačijoj promjeni stanja toplinski će se kapacitet označiti npr. sa c_n.

Zanimljivo je usporediti dobivene jednadžbe promjena stanja opisanih kvazistatičkih promjena. Tako se dobiva za

izohoru (v=const.) $\Rightarrow \pi v^{\infty}$=const.,
izobaru (p=const.) $\Rightarrow \pi v^{0}$=const.,
izotermu (T=const.) $\Rightarrow \pi v^{1}$=const.,
izentropu ($q=0$) $\Rightarrow \pi v\kappa$=const.

Sve su to posebni slučajevi iz porodice općih hiperbola oblika $p\,v^n$=const. (sl. 26). U realnim se strojevima ne zbivaju ni izotermne, ni izentropne promjene stanja. To su idealizirane promjene stanja koje, strogo promatrano, realno nisu ostvarive.



Sl. 26. Politrope u p,v-dijagramu

Eksponent politrope n u jednadžbi politrope $p\,v^n$=const. ovisi o načinu izmjene topline između toplinskog spremnika i idealnog plina u cilindru, tako da on može imati vrijednosti $-\infty \leqq v \leqq +\infty$. Osim već nabrojenih politropa, posebno su tehnički važne politropne promjene stanja s eksponentom $1<n<\kappa$, koje se nalaze unutar crtkane površine na slici 26.

Prema (93) jednadžba je politrope

$$p\,v^{n}=\text{const.}, \tag{98}$$

te je prema (94) omjer temperatura, obujama i tlakova

$$\frac{T_2}{T_1}=\left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{n-1}=\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}. \tag{99}$$

I za politrope vrijede izrazi (97) kad se κ zamijeni s n, pa je

$$w_n=\frac{R_i\,T_1}{n-1}\left[1-\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}\right]=\frac{p_1\,v_1}{n-1}\left[1-\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}\right]=$$

$$=\frac{p_1\,v_1}{n-1}\left[1-\left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{n-1}\right]. \tag{100}$$

Međutim, politropne se promjene zbivaju i uz izmjenu topline, pa prema prvom glavnom stavku vrijedi jednadžba (17).

Deriviranjem izraza (98) po v dobiva se

$$n\,p\,v^{n-1}\,\mathrm{d}v+v^{n}\,\mathrm{d}p=0, \tag{101}$$

odnosno

$$n\,p\,\mathrm{d}v+v\,\mathrm{d}p=0. \tag{102}$$

Deriviranjem pak jednadžbe stanja (30), također po v, dobiva se

$$p\,\mathrm{d}v+v\,\mathrm{d}p=R_i\,\mathrm{d}T. \tag{103}$$

Oduzimanjem jednadžbe (103) od (102) dobiva se

$$p\,\mathrm{d}v=-\frac{R_i\,\mathrm{d}T}{n-1}. \tag{104}$$

Uvrštavanjem zatim u (17), a uz (47), dobiva se izraz za računanje izmijenjene topline za vrijeme politropne promjene stanja:

$$\mathrm{d}q_n=\mathrm{d}u+p\,\mathrm{d}v=c_v\,\mathrm{d}T-\frac{R_i\,\mathrm{d}T}{n-1}=\left(c_v-\frac{R_i}{n-1}\right)\mathrm{d}T, \tag{105}$$

a uz $c_p/c_v=\kappa$ slijedi

$$\mathrm{d}q_n=c_v\frac{n-\kappa}{n-1}\mathrm{d}T=c_n\,\mathrm{d}T. \tag{106}$$

Dakle, specifični je toplinski kapacitet pri politropnoj promjeni stanja određen izrazom

$$c_n=c_v\frac{n-\kappa}{n-1}. \tag{107}$$

Za tehničke politrope c_n ima redovito negativnu vrijednost, jer je $1<n<\kappa$. Za vrijeme ekspanzije plina toplina se, naime, plinu dovodi, ali mu temperatura ipak opada. Obrnuto, za vrijeme kompresije toplina se plinu hlađenjem odvodi, no temperatura mu ipak raste.

KRUŽNI PROCESI

Opisane promjene stanja zatvorenoga termodinamičkog sustava zbivaju se jednokratno od početnoga do konačnog stanja, uz jednokratnu izmjenu topline i izvršenje rada. U tehnici, međutim, strojevi rade periodički, tj. nakon svakog ciklusa uspostavlja se opet polazno stanje. Sustav je ponovno sposoban obaviti sljedeći istovrsni ciklus. To znači da nakon promjene stanja od *1* do *2* (sl.