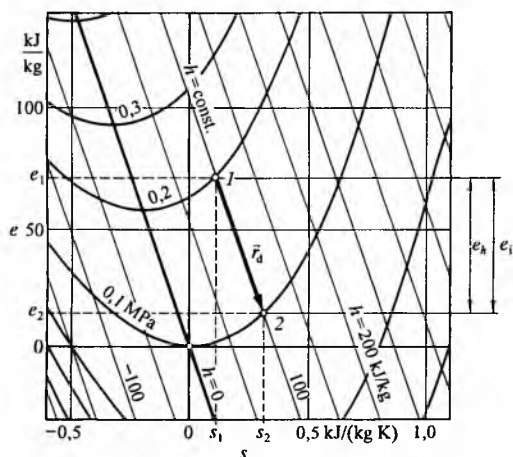
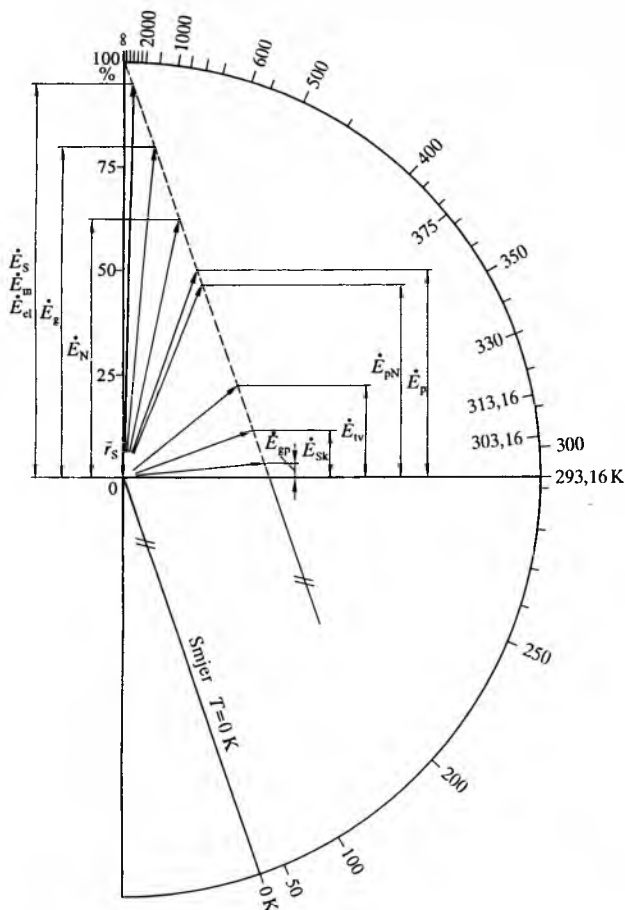


Prigušivanje ($h = \text{const.}$) neke struje tvari, npr. od tlaka p_2 na tlak p_1 (sl. 57), prikazano je vektorom energetske degradacije \vec{r}_d ili totalnoga gubitka eksergije zbog tipične termodinamičke nepovrativosti prigušivanja, pa je $\zeta_h = 0$.



Sl. 57. Prigušivanje ($h = \text{const.}$) u e,s -dijagramu

Termodinamička valjanost iskorištenja primarnih toplinskih izvora. Iskonski je izvor topline Sunce. Na njegovoj se površini toplina oslobađa pri temperaturi od $T_s \approx 6000 \text{ K}$, pa se predani toplinski tok sa Sunčeve površine prikazuje u e,s -dijagramu vektorom \vec{r}_s (∞ do 0, sl. 58) koji je praktički kolinearan sa $s = \text{const.}$, dakle vertikalan i uvijek orijentiran prema dolje. Tako se prikazuju svi oni energetske tokovi koji se mogu potpuno pretvoriti u toplinu, npr. mehanička ili električna energija. Ipak se te energije mogu iz promatranog sustava odvoditi ili mu dovoditi, pa njihovi vertikalni vektori mogu biti orijentirani prema dolje ili prema gore. Međutim, od Sunca se toplina može samo odvoditi, zato je vektor \vec{r}_s uvijek orijentiran prema dolje.



Sl. 58. Termodinamička valjanost prijenosa topline od primarnih izvora

Ako se odabere da je $\dot{E}_s = \dot{E}_m = \dot{E}_{el} = 95\%$ (sl. 58), mogu se jednostavno odrediti stupnjevi termodinamičke valjanosti ζ za različite toplinske tokove od primarnih izvora. Tada ergenija toplinskog toka od užarenog plamena pri izgaranju nekog goriva kod $T = 1500 \text{ K}$ iznosi $\dot{E}_g = 80,5\%$. Isto tako ergenija jednakoga toplinskog toka iz nuklearnog reaktora pri stabilnoj reakciji uz $T = 800 \text{ K}$ iznosi $\dot{E}_N = 63,4\%$. Toplinskim se tokom od primarnih davalaca može isparivati voda, tj. proizvoditi vodena para pri $T = 580 \text{ K}$, pa će ušćuvana ergenija biti $\dot{E}_p = 49,5\%$, odnosno u nuklearnoj elektrani uz proizvodnju pare pri $T = 550 \text{ K}$ ta će ergenija biti $\dot{E}_{pN} = 46,7\%$. Nadalje se primaoci topline mogu upotrijebiti za toplovodno grijanje pri $T = 375 \text{ K}$ (topla voda), pa će ušćuvana ergenija biti $\dot{E}_{iv} = 21,8\%$ ili topla voda iz sunčanog kolektora ergenije $\dot{E}_{sk} = 11,12\%$.

Na temelju tih podataka mogu se mjerenjem dužina na slici 58 i računanjem njihovih omjera i kvantitativno izračunati stupnjevi termodinamičke valjanosti ζ za različite prijenose topline:

a) izgaranje goriva 1500 K i vodena para 580 K:

$$\zeta = \frac{\dot{E}_p}{\dot{E}_g} = \frac{49,5}{80,5} = 0,615,$$

b) izgaranje goriva 1500 K i topla voda 375 K:

$$\zeta = \frac{\dot{E}_{iv}}{\dot{E}_g} = \frac{21,8}{80,5} = 0,271,$$

c) nuklearna reakcija $\sim 800 \text{ K}$ i vodena para 550 K:

$$\zeta = \frac{\dot{E}_{pN}}{\dot{E}_N} = \frac{46,7}{63,4} = 0,737,$$

d) Sunce $\sim 6000 \text{ K}$ i sunčani kolektor 330 K:

$$\zeta = \frac{\dot{E}_{sk}}{\dot{E}_s} = \frac{11,12}{95,0} = 0,117,$$

e) Sunce $\sim 6000 \text{ K}$ i sunčani kolektor s grijanjem prostorija 330,15 K:

$$\zeta = \frac{\dot{E}_{gp}}{\dot{E}_s} = \frac{3,25}{95,0} = 0,034,$$

f) topla voda 375 K i grijanje prostorija 303,15 K:

$$\zeta = \frac{\dot{E}_{gp}}{\dot{E}_{iv}} = \frac{3,25}{21,8} = 0,149.$$

Usporedba pokazuje da je proizvodnja vodene pare toplinskim tokom iz nuklearnog reaktora termodinamički valjanija od proizvodnje izgaranjem fosilnoga goriva. Najmanji je stupanj termodinamičke valjanosti prilikom toplinskog toka od Sunca preko kolektora za grijanje prostorija koji iznosi samo 3,4%; to je dakle termodinamički vrlo loš postupak.

Stupanj termodinamičke valjanosti ζ može se izračunati kad su poznate srednje absolute temperature davaoca topline T_{m1} i primaoca T_{m2} :

$$\zeta = \frac{T_{m1}}{T_{m2}} \cdot \frac{(T_{m2} - T_a)}{(T_{m1} - T_a)}, \quad (210)$$

gdje je T_a temperatura okoliša.

REALNE TVARI

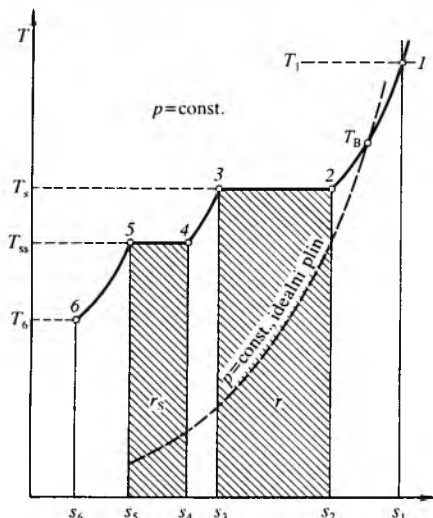
Polifazna stanja čistih tvari. Već je pokazano da se toplinsko stanje jednostavnih homogenih tvari može odrediti pomoću dviju od triju nezavisnih veličina stanja p, v i T . Izvedena termička jednadžba stanja (30) vrijedi za najjednostavnije tvari, za idealne plinove, koji se strogo pokoravaju zakonima Boyle-Mariotteovu, Gay-Lussacovu i Avogadrovu, i kojima unutrašnja energija ovisi samo o temperaturi.

Izraz (30) vrijedi samo ako se prihvati idealizirani model građe plina: a) da se molekule ponašaju kao slične elastične kuglice, b) da među molekulama ne djeluju ni privlačne ni odbojne sile, c) da je obujam pojedine molekule prema prostoru u kojem se ona nalazi gotovo beskrajno malen.

Idealni plinovi, dakako, u prirodi ne postoje, a prirodni ili realni plinovi odstupaju od zakona idealnih plinova, iako ponekad samo neznatno, pa i zanemarivo. Odstupanja su to manja što je tlak plina niži i što mu je temperatura viša. Drugim riječima, što je gustoća plina manja, razmak je među molekulama veći u usporedbi s njihovim dimenzijama, a međumolekulne su sile onda vrlo slabe te se mogu zanemariti.

Obrnuto, s povećanjem gustoće ubrzo se u ponašanju realnog plina pojavljuju odstupanja od termičke jednadžbe stanja idealnih plinova. Naime, model idealnog plina uopće ne predviđa druga bitno gušća agregatna stanja realnih tvari osim plinovitoga. Stoga izraz (30) pri velikim gustoćama realnih tvari, s njihovim prijelazom u kapljevitost ili čvrsto agregatno stanje, potpuno zatajuje i više ne može opisivati takva toplinska stanja. Međutim, svaka realna tvar može postojati u svakom od triju agregatnih stanja, a samo o svojstvima promatrane tvari i njezinu toplinskom stanju ovisi u kojem će se od njih pojaviti.

U T,s -dijagramu na slici 59 prikazan je kvalitativno punom izlomljenom linijom od 1 do 6 tok izobarne promjene stanja realne tvari kroz sva tri agregatna stanja. Toplinska stanja realne tvari pri $p = \text{const.}$ nije moguće proračunati, već se ona određuju laboratorijskim eksperimentima i mjerenjima. Za usporedbu je izračunan i nacrtan crtkano i tok iste izobare, ali za idealni plin.



Sl. 59. Agregatna stanja realne tvari u T,s -dijagramu uz $p = \text{const.}$

Polazeći od dosta visoke temperature T_1 , usporedba pokazuje da se obje izobare najprije prilično poklapaju, što znači da se u tom području realni plin ponaša približno kao idealni. Točnije rečeno, za svaki realni plin postoji određena temperatura T_B , obično nazivana *Boyleova točka*, u kojoj vrijedi Boyleov i Avogadrov zakon. Na temperaturi višoj i nižoj od temperature T_B javljaju se najprije mala, a zatim sve veća odstupanja.

Hlađenjem se plinu gustoća povećava, odstupanje od crtkane linije postaje sve veće, pa se tada plin počinje nazivati *parom*. U stanju 2 (sl. 59) para hlađenjem postiže temperaturu *zasićenja* (*ukapljivanja*) T_s ili *rosište* $T_r = T_s$, jednoznačno određeno tlakom. Para se tog stanja naziva *suhozasićenom parom*. Temperatura je zasićenja T_s *stojna točka temperature* i karakteristična je pojava pri promjeni agregatnog stanja čiste tvari. Naime, pošto postigne rosište T_r , suhozasićena para počinje *rositi*, ona se ovlažuje te počinje pretvorba parnoga (plinskog) agregatnog stanja u gušču, *kapljevitost* agregatno stanje pri $p = \text{const.}$ i $T_s = \text{const.}$ Na putu od 2 do 3 nastaje heterogena smjesa već izlučenih kapljica vrele kapljive i preostale suhozasićene pare. Sama se pojava zove *ukapljivanje* ili *kondenzacija*. Unatoč odvođenju *toplina ukapljivanja* $r = T_s(s_3 - s_2)$ temperatura zasićenja T_s ostaje nepromijenjena sve

dok se i posljednji mjehurić suhozasićene pare ne ukapliji u vrele kapljevitost stanja 3.

Nakon toga, daljim se odvođenjem topline nastala kapljevitost *pothlađuje*, temperatura se smanjuje sve dok se ne postigne nova stojna točka, temperatura *zaleđivanja* ili *skrućivanja* T_{ss} , odnosno *ledište* (*krutište*) $T_i = T_{ss}$, točka 4. Daljim odvođenjem topline zaleđivanja ili skrućivanja $r_s = T_{ss}(s_3 - s_4)$ počinje izlučivanje kristala leda iz ledene kapljive, a temperatura T_{ss} ostaje stalna sve dok se i posljednja kapljica ledene kapljive ne pretvori u led (krutinu), stanje 5. Time se dovršava prijelaz kapljevitog u čvrsto agregatno stanje, dobiva se *led* ili *krutina*. Led se zatim hlađenjem može i pothladiti, npr. do stanja 6.

Dovođenjem topline odabranoj tvari sve se opisane pojave zbivaju obrnutim redoslijedom. Polazeći od stanja 6 dovođenjem topline pothlađenom ledu (krutini) postiže se *temperatura taljenja* (*otapanja*) T_{ss} ili *taljenje* $T_f = T_{ss}$, točka 5. Počinje taljenje krutine (leda) pri $T_{ss} = \text{const.}$ uz dovođenje *toplina taljenja* $r_s = T_{ss}(s_4 - s_5)$. Kad se otopi i zadnji kristalić leda (krutine) u ledenu kapljevitost, stanje 4, dovršava se taljenje čvrste tvari u kapljevitost. Kapljevitost se nakon toga zagrijavanjem, i nadalje pri $p = \text{const.}$, dovodi do *temperature vrenja* T_s ili *vrelišta* $T_v = T_s$, točka 3. Počinje pretvorba vrele kapljive isparivanjem u suhozasićenu paru pri $p = \text{const.}$ i $T_s = \text{const.}$, stanje 2. Za to je bilo potrebno dovesti toplinu isparivanja $r = T_s(s_2 - s_3)$. Daljim dovođenjem topline suhozasićena se para pregrijava u *pregrišanu paru*, da bi se pri dovoljno visokoj temperaturi počela nazivati *plinom*, npr. u stanju 1. Dakle, para i plin tvore jedno te isto agregatno stanje.

Para, plin, kapljevitost, krutina ili led kad su odvojeni predstavljaju *agregatna stanja tvari*. No, kad su pomiješani, kao npr. vrele kapljevitost i suhozasićena para prilikom isparivanja, nazivaju se *ravnotežnim fazama* takve heterogene smjese.

Gibbsovo pravilo faze izraženo je jednadžbom:

$$P = C - F + 2, \quad (211)$$

gdje je P broj mogućih faza u ravnoteži, C broj komponenta (različitih tvari) u heterogenoj smjesi, a F broj stupnjeva slobode odabiranja stanja.

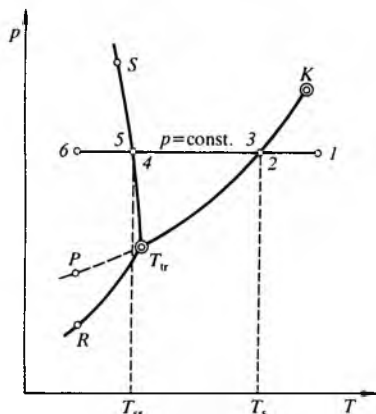
Faza je pritom bilo koji homogeni dio sustava bitno različite gustoće koji se izdvaja od ostalih dijelova, te se može i mehanički odijeliti od ostalih faza sustava, npr. taloženjem. Tako plinovi ili njihove smjese (koje se mehanički ne mogu razdvojiti) čine samo jednu fazu. Čiste kapljive ili kapljive homogene otopine također su jedna faza. Međutim, mješavina dviju kapljive koje se međusobno ne miješaju (npr. ulje i voda) čini dvije faze. Tvar u čvrstom agregatnom stanju uvijek je posebna faza.

Stupanj slobode F broj je mogućih slobodno i neovisno odabranih veličina stanja kojima se promatrano stanje tvari jednoznačno određuje. Ako se nijedna od veličina stanja ne može slobodno odabrati, stanje je tvari *nevarijantno*, sa stupnjem slobode $F=0$, što je prirodno svojstvo te tvari. Ako se samo jedna veličina stanja može slobodno odabrati, a sve su ostale određene, stanje je tvari *jednovarijantno*, sa stupnjem slobode $F=1$. Potreba da se odabiru dvije neovisne veličine stanja radi utvrđivanja toplinskog stanja realne tvari predstavlja *dvovarijantno* stanje, sa stupnjem slobode $F=2$.

Linije ravnotežnih faza predstavljaju granice između čvrstog, kapljevitog i parnog (plinovitog) agregatnog stanja realne tvari. Te linije (sl. 60) vrijede kvalitativno za bilo koju tvar. Pravi tok tih linija ovisi o svojstvima pojedine tvari i određuje se mjerenjima, a grafički prikaz predstavlja stanje ravnotežnih faza u heterogenoj smjesi prilikom promjene agregatnih stanja. Tako linija $T_r - K$ određuje ravnoteže faza kapljevitost-para, crtkano produljenje $T_r - P$ iste linije ravnotežna je linija faza pothlađena kapljevitost-para, a linija $T_r - S$ linija je ravnotežnih faza krutina-kapljevitost. Treći krak $T_r - R$ linija je ravnotežnih faza krutina-para. Sve se tri ravnotežne linije sijeku u točki T_r , *trojnoj točki*, koja predstavlja posebno stanje tvari koje se ostvaruje samo pri tlaku p_r i temperaturi T_r . Te se veličine stanja ne mogu slobodno odabirati. Stanje T_r prirodno je svojstvo promatrane tvari. Trojna je točka, dakle, nevarijantno stanje tvari, sa stupnjem slobode $F=0$, gdje se prema (211), uz $C=1$, istodobno nalaze u stabilnoj ravnoteži sve tri faze, čvrsta, kapljevitost i plinovita.

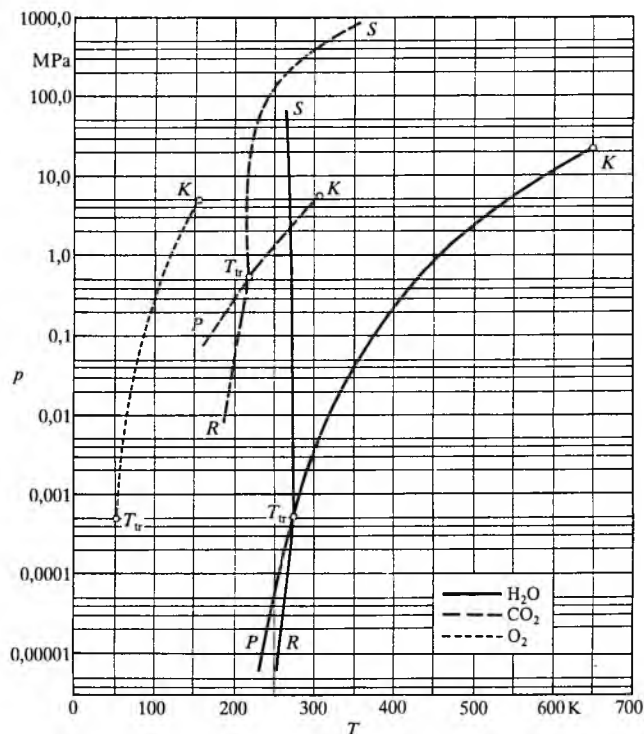
Prema Gibbsovu pravilu, za trojnu točku vrijedi da je $P=C-F+2=1+0+2=3$, pa su doista sve tri faze u ravnoteži.

Izobara na slici 60 od stanja 1 do 6 prijelaz je iz jednog u drugo agregatno stanje hlađenjem i predstavlja izobarnu promjenu stanja prikazanu u T,s -dijagramu na slici 59.



Sl. 60. Dijagram ravnotežnih faza s granicama agregatnih stanja

Dakle, trojna je točka određena tlakom p_{tr} i temperaturom T_{tr} koji npr. za vodu imaju vrijednosti $p_{tr}=0,000611\text{ MPa}$ i $\vartheta_{tr}=0,0098\text{ }^\circ\text{C}$, za ugljični dioksid $p_{tr}=0,518\text{ MPa}$ i $\vartheta_{tr}=-55,6\text{ }^\circ\text{C}$, a za kisik $p_{tr}=0,00015\text{ MPa}$ i $\vartheta_{tr}=-218,8\text{ }^\circ\text{C}$. Kvalitativni i kvantitativni dijagrami ravnotežnih faza za vodu, ugljični dioksid i kisik prikazani su na slici 61.



Sl. 61. Krivulje napetosti para te kritične i trojne točke za vodu, ugljični dioksid i kisik

Linija $T_{tr}-K$ predstavlja niz ravnotežnih stanja faza kapljevine-para u heterogenoj smjesi pri isparivanju ili ukapljivanju. Za bilo koje stanje na liniji $T_{tr}-K$ moguće je po volji odabrati samo jednu veličinu stanja, a druga će time biti već određena. Odabere li se tako tlak isparivanja, bit će jednoznačno određena i pripadna temperatura zasićenja, i obrnuto, svakoj slobodno odabranoj temperaturi pripada i određeni tlak zasićenja. Linija $T_{tr}-K$ istodobno je niz vrelišta, odnosno rosišta, za odabrani tlak p_s ili temperaturu T_s . Linija $T_{tr}-K$ predstavlja niz jednovarijantnih stanja, sa stupnjem slobode $F=1$, kad su prema (211) uvijek u ravnoteži dvije faze, pa je $P=C-F+2=1-1+2=2$. To su *vrele kapljevine-suhozasićena para*, odnosno *mokra para*.

Linija $T_{tr}-S$ predstavlja jednovarijantna ravnotežna stanja dviju faza *čvrsto-kapjevito* (led-ledena voda) u heterogenoj smjesi pri taljenju (otapanju ili kopnjenju) ili skrućivanju (smrzavanju). Istodobno linija $T_{tr}-S$ povezuje sva tališta, odnosno ledišta. Svako je stanje na liniji $T_{tr}-S$ određeno jednom odabranom veličinom stanja, a druga je veličina njome određena, sa stupnjem slobode $F=1$, pa je prema (211) $P=C-F+2=1-1+2=2$, što znači da su zaista ostvarive dvije faze u ravnoteži, i to *led-ledena kapljevitina*, odnosno *talina*.

Isto su tako jednovarijantna ravnotežna stanja dviju faza *čvrsto-parno* prikazana linijom $T_{tr}-R$ pri pretvorbi čvrstoga neposredno u parno agregatno stanje bez pojave kapljevine, dakle tijekom sublimacije, odnosno desublimacije.

Linija $T_{tr}-K$ s porastom tlaka i temperature definitivno završava u tzv. *kritičnoj točki K* koja predstavlja još jedno granično nevarijantno stanje svake tvari pri tlaku p_{kr} i temperaturi T_{kr} . Ni jedna se od tih veličina stanja ne može slobodno odabrati. Kritična je točka također prirodno svojstvo tvari. Stupanj je slobode za kritično stanje $F=0$, pa bi prema Gibbsovu pravilu: $P=C-F+2=1-0+2=3$, trebale postojati tri faze u ravnoteži. To, međutim, treba shvatiti kao granično stanje u kojem su sve tri faze upravo postigle jednaku gustoću i međusobno se više ne razlikuju. Stoga bi kritično stanje ipak trebalo smatrati jednovarijantnim sustavom.

Pri svakom stalnom tlaku iznad kritičnoga, $p \geq p_{kr}$, para se hlađenjem zgušnjava i postiže gustoću inače primjerenu kapljevine, ali izostaju bitna svojstva kapljevine kao što su površinska napetost, stvaranje slobodne površine ili skupljanje u kapljice. Stanja su dvovarijantna, sa stupnjem slobode $F=2$, a određuju ih po dvije nezavisne, slobodno odabrane veličine stanja p i T , pa je prema (211) $P=C-F+2=1-2+2=1$. Tvar, dakle, u natkritičnom stanju predstavlja jednofazni sustav. Za kritična su stanja mjerenjem dobiveni podatci za vodu $p_{kr}=22,12\text{ MPa}$ i $\vartheta_{kr}=372,20\text{ }^\circ\text{C}$, za ugljični dioksid $p_{kr}=7,35\text{ MPa}$ i $\vartheta_{kr}=31\text{ }^\circ\text{C}$, te za kisik $p_{kr}=5,09\text{ MPa}$ i $\vartheta_{kr}=-118,3\text{ }^\circ\text{C}$ (sl. 61).

Ipak, ako se tvar u natkritičnom stanju ohladi do linije ravnotežnih faza $T_{tr}-S$ (sl. 60) na kojoj se nalaze jednovarijantna stanja tvari, sa stupnjem slobode $F=1$, tvar se natkritičnog stanja smrzava (skrućuje) u led (krutinu), jer je prema Gibbsovu pravilu $P=C-F+2=1-1+2=2$. Sva su stanja tvari koja ne leže na linijama ravnotežnih faza (sl. 60) dvovarijantna, sa stupnjem slobode $F=2$, pa vrijedi $P=C-F+2=1-2+2=1$, te predstavljaju jednofazna agregatna stanja.

Toplina pretvorbe. Prijelaz realne tvari iz jednog u drugo agregatno stanje uvijek se događa uz razmjenu topline, a što se tiče same tvari, to je povrativ ravnotežni proces koji se može odvijati u oba smjera, prema tome da li se toplina dovodi ili odvodi. Od vanjskih uvjeta ovisi može li se prijenos topline dogoditi na povrativ način, što ne ovisi ni o svojstvu tvari ni o toku pretvorbi agregatnih stanja.

Iz izraza za prvi glavni stavak termodinamike $dq=du+p\,dv$ i izraza $du=dh-p\,dv$ uz $p=\text{const.}$, dobiva se pri promjeni agregatnih stanja da je

$$q_p = h'' - h', \tag{212}$$

gdje je h' entalpija agregatnog stanja gušće faze (vrele kapljevine), a h'' entalpija faze manje gustoće (suhozasićene pare). To znači: da bi 1 kg tvari promijenio agregatno stanje pri $p=\text{const.}$, mora izmijeniti s nekim sustavom u okolišu *specifičnu toplinu pretvorbe*:

$$r = h'' - h'. \tag{213}$$

Nadalje sasvim općenito vrijedi relacija (53), pa je

$$r = (u'' - u') + p(v'' - v'). \tag{214}$$

Izraz (214) pokazuje da se izmijenjena specifična toplina pretvorbe r najvećim dijelom, $\varphi = u'' - u'$, troši za promjenu specifične unutrašnje energije tvari, tj. za strukturne promjene tvari prijelazom u novo agregatno stanje. Ostatak topline, $\psi = p(v'' - v')$, jednak je obavljenom specifičnome mehaničkom radu s okolišem zbog promjene obujma pri agregatnoj pretvorbi. Izraz (214) obično se piše u obliku

$$r = \varphi + \psi, \tag{215}$$

gdje je φ *specifična latentna* (skrivena), a ψ *specifična vanjska toplota pretvorbe* (vidljiva zbog promjene obujma).

Potrebna specifična toplota pretvorbe r osim o svojstvima tvari ovisi i o tlaku, dok temperatura pretvorbe ovisi o tlaku i dakako o tome o kakvoj se promjeni agregatnih stanja radi. Jedanput će se toplota pretvorbe nazivati specifičnom toplinom isparivanja ili ukapljivanja r , drugi put toplinom taljenja ili skrućivanja (zaleđivanja) r_s , ili pak toplinom sublimacije ili desublimacije r_{ss} .

U tablici 1 navedene su vrijednosti stajnih točaka, tj. tališta ili krutišta i vrelišta ili rosišta, te pripadne topline pretvorbi r za neke tvari poredane po molarnoj masi. Za neke su tvari navedene i veličine stanja kritične točke.

Entalpija mokre pare. Ako se pri isparivanju vrele vode, kojoj je specifična entalpija h' , do nekog trenutka ispario njezin x -ti dio, morao se za to dovesti razmjerni dio od topline isparivanja r , dakle prema (213)

$$q = xr = x(h'' - h'). \quad (219)$$

Ako se poznaju h' i h'' i specifična toplota isparivanja r , iz parnih se tablica može odrediti specifična entalpija mokre pare:

$$h = h' + xr = h' + x(h'' - h') = h'' - (1-x)(h'' - h'). \quad (220)$$

Tablica 1

STOJNE TOČKE RAZLIČITIH TVARI PRI TLAKU 0,1013 MPa I GUSTOĆE PLINOVA PRI ISTOME TLAKU I TEMPERATURI 0°C

Tvar	Molarna masa M kg/kmol	Gustoća ρ (20°C) kg/m ³	Talište T_{ss} K	Specifična toplota taljenja r_{ss} kJ/kg	Vrelište T_s K	Specifična toplota isparivanja r_s kJ/kg	Kritična stanja	
							T_{kr} K	p_{kr} MPa
H ₂	2,0156	0,0899	13,95	–	20,37	96,30	32,98	1,293
He	4,002	0,1785	–	–	4,25	20,93	5,25	0,229
H ₂ O	18,016	998,2	273,15	332,44	373,15	2 257,14	647,35	22,12
Al	26,97	2 700	931,15	335,88	2 543,15	1 1723	–	–
N ₂	28,016	1,2505	63,13	25,75	77,34	199,29	126,25	3,396
Zrak	28,96	1,2928	–	–	79,15	196,78	132,55	3,769
O ₂	32,00	1,429	54,32	13,82	90,18	213,53	154,77	5,09
CO ₂	44,01	1,977	217,15	184,22	194,67	573,60	304,15	7,38
Fe	55,84	7860	1803,15	272,15	2 773,15	6 364	–	–
Rb	85,48	1520	311,65	25,54	986,15	837	–	–
W	184,0	19 300	2 653,15	251,21	5 273,15	4 815	–	–
Pt	195,23	21 450	2 046,15	113,05	4 073,15	2 512	–	–
Au	197,2	19 290	1 337,15	66,99	2 973,15	1 758	–	–
Hg	200,61	13 546	234,3	11,72	630,10	301,45	1 733	102,86
Pb	207,21	11 340	600,45	23,87	2 003,15	921	–	–

Veličine stanja dvofaznih sustava

Maseni udjeli i obujam smjese. Dvofazni su sustavi heterogene smjese dviju faza neke tvari pri jednakom tlaku i jednakoj temperaturi u toplinskoj i mehaničkoj ravnoteži. Specifični obujmi faza nisu jednaki jer su i njihove gustoće različite. Budući da su temperature faza jednake i budući da je to samo jedna neovisna veličina heterogenog stanja, specifični se obujam smjese ne može neposredno odrediti. Potrebno je pronaći barem još jednu nezavisnu veličinu, npr. x , koja će dati informaciju o trenutnom udjelu masa m' i m'' pomiješanih faza u ukupnoj masi m smjese. Ako je $m' + m'' = m$, a

$$x = \frac{m''}{m} \quad \text{i} \quad (1-x) = \frac{m'}{m}, \quad (216)$$

onda se uz $T(p)$ dobiva i druga nezavisna veličina x za jednoznačno određivanje treće veličine stanja v . Specifični obujmi čistih faza v' i v'' dobivaju se mjerenjima. Obujam se smjese određuje iz izraza

$$v = xv'' + (1-x)v' = v' + x(v'' - v'). \quad (217)$$

Obrnuto, mjerenjem specifičnog obujma v i uz poznavanje obujma v' i v'' može se odrediti udio jedne od faza u smjesi iz izraza

$$x = \frac{v - v'}{v'' - v'}. \quad (218)$$

Parne tablice. Osim specifičnih obujama v' i v'' izmjerene su za promatranu tvar pri različitim temperaturama i kaloričke veličine stanja, npr. vrele kapljevine u' , h' i s' , te ravnotežne suhozasićene pare u'' , h'' i s'' . U tablici 2 nalazi se dio parnih tablica za ugljični dioksid, a u tablici 3 dio parnih tablica za vodu i vodenu paru, s izmjerenim toplinskim i kaloričkim veličinama.

Unutrašnja energija mokre pare jednostavno se izračunava iz podataka u parnim tablicama jer je prema (53), (220) i (217)

$$u = h - pv = h' + x(h'' - h') - p[v' + x(v'' - v')]. \quad (221)$$

Dalje se, uzimajući u obzir (214) i (215), dobiva

$$u = v' + x(u'' - u') = u' + x\varphi. \quad (222)$$

Entropija mokre pare određuje se zbrajanjem entropija vrele kapljevine i suhe pare, pa se pomoću izraza $T_s(s'' - s') = r$ dobiva

$$s = s' + x(s'' - s') = s' + x\frac{r}{T_s}. \quad (223)$$

Veličine stanja ostalih dvofaznih sustava led–para određuju se na analogan način uvrštavanjem pripadnih veličina stanja za takve sustave.

Dvofazna područja u T_s -dijagramu. Na slici 59 upotrijebljen je T_s -dijagram da se kvalitativno prikaže tok jedne od izobara realne tvari sa stajnim točkama pretvorbi između agregatnih stanja. Pomoću podataka iz parnih tablica može se za različite temperature zasićenja ili za različite tlakove prikazati u T_s -dijagramu čitavo dvofazno područje mokre pare, područje pregrijane pare, natkritičnih stanja i pothlađene kapljevine.

Iz toka linija ravnotežnih stanja $T_{tr}-K$ (sl. 61) vidi se da svakom odabranom tlaku pripada temperatura stajna točka ili temperatura zasićenja. Numerički podatci za te temperature povezanosti navedeni su u stupcima 1, 2 i 3 parnih tablica (tabl. 2 za CO₂, tabl. 3 za H₂O) sve do kritičnog tlaka. Za svaki su tlak osim temperature zasićenja navedene i veličine stanja vrele kapljevine v' , h' i s' i suhozasićene pare v'' , h'' i s'' , te pripadne specifične topline isparivanja odnosno ukapljivanja r .

Ako se u T_s -dijagram (sl. 62) za svaku odabranu temperaturu zasićenja unesu iz parnih tablica pripadne vrijednosti s' i s'' , nji-

Tablica 2
PARNE TABLICE ZA UGLJIČNI DIOKSID U ZASIĆENOM PODRUČJU

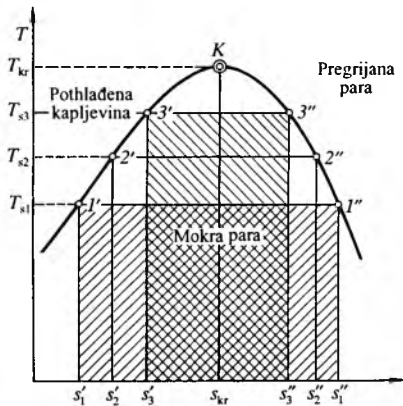
p MPa	ϑ °C	T K	v' dm ³ /kg	v'' dm ³ /kg	h' kJ/kg	h'' kJ/kg	r kJ/kg	s' kJ/(kg K)	s'' kJ/(kg K)
0,0139	-100	173,15	0,627	2336	45,636	630,951	595,315	1,466	4,846
0,0372	-90	183,15	0,632	920	56,940	637,231	580,290	1,530	4,699
0,0896	-80	193,15	0,639	398	68,664	642,674	574,010	1,592	4,565
0,1981	-70	203,15	0,647	185,4	82,061	646,861	564,799	1,659	4,441
0,5178	-56,6	216,55	0,661	72,2	105,507	649,373	543,865	1,771	4,282
0,5178	-56,6	216,55	0,849	72,2	301,450	649,373	347,923	2,675	4,282
0,6835	-50	223,15	0,867	55,4	314,052	651,340	337,289	2,732	4,243
1,0052	-40	233,15	0,897	38,2	333,227	653,853	320,625	2,814	4,190
1,4269	-30	243,15	0,931	27,0	352,487	655,485	302,999	2,894	4,140
1,9672	-20	253,15	0,971	19,5	372,322	656,407	283,823	2,972	4,093
2,6469	-10	263,15	1,019	14,2	393,936	655,653	261,717	3,053	4,047
3,4853	0	273,15	1,081	10,38	418,680	653,685	235,005	3,142	4,002
4,5062	+10	283,15	1,166	7,51	445,894	647,237	201,343	3,233	3,944
5,7330	+20	293,15	1,297	5,27	477,295	632,625	155,330	3,338	3,868
7,1922	+30	303,15	1,680	3,98	527,118	590,129	63,011	3,499	3,707
7,3511	+31	304,15		2,156		588,938	0		3,602

Tablica 3
PARNE TABLICE ZA VODENU PARU U ZASIĆENOM PODRUČJU

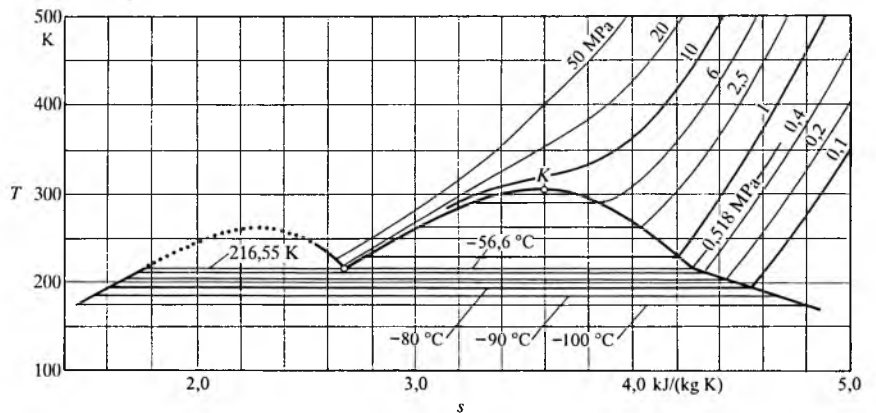
p MPa	ϑ °C	T K	v' m ³ /kg	v'' m ³ /kg	h' kJ/kg	h'' kJ/kg	r kJ/kg	s' kJ/kg K	s'' kJ/kg K	v''_g m ³ /kg
0,006108	0,00	273,15	0,0010002	206,3	-0,04	2501,6	2501,6	-0,0002	9,1577	206,423
0,0006112	0,01	273,16	0,0010002	206,2	0,00	2501,6	2501,6	0,0000	9,1575	206,396
0,0010	6,9828	280,13	0,0010001	129,2	29,34	2514,4	2485,0	0,1060	8,9767	139,305
0,010	45,833	318,98	0,0010102	14,67	191,84	2584,8	2392,9	0,6493	8,1511	14,724
0,050	81,345	354,50	0,0010301	3,240	340,56	2646,0	2305,4	1,0912	7,5947	3,273
0,100	99,632	372,78	0,0010434	1,694	417,51	2675,4	2257,9	1,3027	7,3518	1,721
0,200	120,23	393,38	0,0010608	0,8854	504,70	2706,3	2201,6	1,5301	7,1268	0,908
0,500	151,84	424,99	0,0010928	0,3747	640,12	2747,5	2107,4	1,8604	6,8192	0,392
1,00	179,88	453,03	0,0011274	0,1943	762,61	2776,2	2013,6	2,1382	6,5828	0,209
2,00	212,37	485,52	0,0011766	0,09954	908,59	2797,2	1888,6	2,4469	6,3367	0,112
3,00	233,84	506,99	0,0012163	0,06663	1008,4	2802,3	1793,9	2,6455	6,1837	0,078
4,00	250,33	524,48	0,0012521	0,04975	1087,4	2800,3	1712,9	2,7965	6,0685	0,061
5,00	263,91	537,06	0,0012858	0,03943	1154,5	2794,2	1639,7	2,9206	5,9735	0,050
10,00	310,96	584,11	0,0014526	0,01804	1408,0	2727,7	1319,7	3,3605	5,6198	0,027
20,00	365,70	638,85	0,002037	0,005877	1826,5	2418,4	591,9	4,0149	4,9412	0,015
22,12	374,15	647,30		0,00317		2107,4	0,00		4,4429	-

hova će razlika pomnožena s temperaturom predstavljati, prema drugome glavnom stavku termodinamike, specifičnu toplinu isparivanja r prikazanu površinom ispod odabrane temperature u T,s -dijagramu. Potrebna se specifična toplina isparivanja s porastom temperature smanjuje, da bi konačno, postigavši vrijednost kritične stanja, potpuno iščezla ($r_{kr} = 0$ i $s_{kr}' = s_{kr}''$).

Kad se sve točke određene specifičnim entropijama s' vrelih kapljevine za različite temperature spoje, dobiva se linija vrelišta, odnosno lijeva ili donja granična linija (krivulja). Ako se pak spoji niz točaka određenih specifičnim entropijama s'' suhozasićenih para, dobiva se linija rosišta, odnosno desna ili gornja granična linija (krivulja). Donja i gornja granična linija sastaju



Sl. 62. T,s -dijagram zasićenoga heterogenog područja mokrozasićene pare

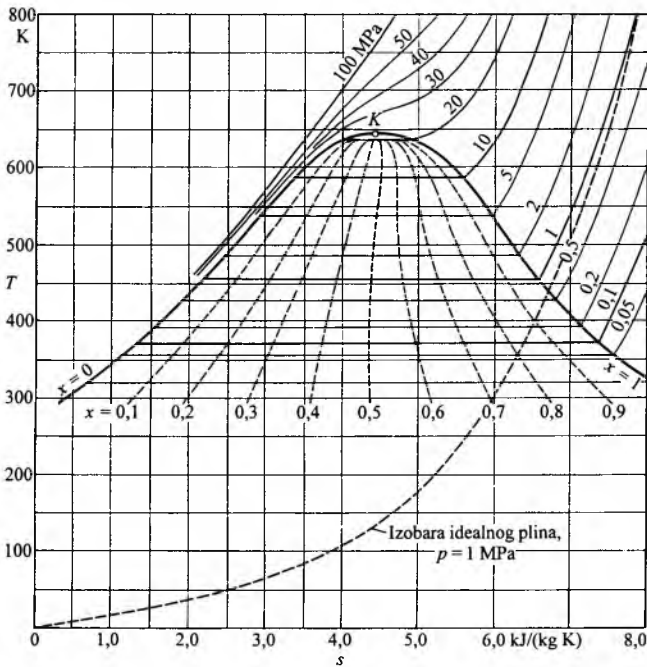


Sl. 63. T,s -dijagram ugljičnog dioksida

se u točki *K* kritičnog stanja i tako zatvaraju zasićeno dvofazno područje mokre pare od ostalih jednofaznih stanja. Desno od gornje granične linije nalaze se stanja pregrijane pare, a lijevo su od donje granične linije stanja *pothlađene kapljevine*.

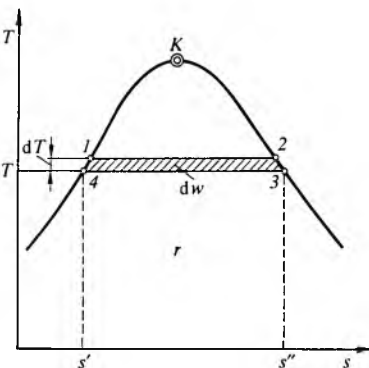
Prema podacima u tablici 2 za ugljični dioksid nacrtan je *T,s*-dijagram (sl. 63) za zasićeno područje mokre pare i taline (smjese leda i ledene kapljevine) iznad trojne točke $t_{tr} = -56,6^\circ\text{C}$ i $p_{tr} = 0,518\text{ MPa}$, ali i za zasićeno područje ispod trojne točke za smjesu leda i pare.

Na slici 64 prikazan je *T,s*-dijagram za važno dvofazno područje mokre vodene pare s nekoliko odabranih tlakova $p = \text{const.}$ u području pregrijane pare do u natkritično područje. Tu su iscrtane i linije $x = \text{const.}$ masenog udjela suhozasićene pare u mokroj pari. Prema definiciji, na donjoj je graničnoj liniji $x = 0$, a na gornjoj $x = 1$. Unutar heterogenog područja mokre pare izobare se, odnosno izoterme, jednostavno linearno podijele, svaka na jednak broj dijelova, npr. deset. Spajanjem nastalih točaka dobivaju se linije $x = \text{const.}$ koje su potrebne za određivanje toplinskog stanja mokre pare.

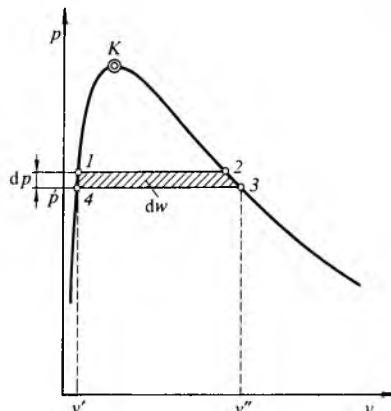


Sl. 64. *T,s*-dijagram vodene pare

Clapeyron-Clausiusova jednadžba omogućuje izračunavanje specifične topline pretvorbe *r*. Izvodi se na temelju zamišljena elementarnoga kružnog procesa u zasićenom području između temperatura *T* i *T* + *dT* (sl. 65), odnosno između pripadnih tlakova *p* i *p* + *dp* (sl. 66), tako da vreća kapljevina stanja 1 dovođenjem topline *r* isparuje u suhozasićenu paru stanja 2, zatim ekspandira po gornjoj graničnoj liniji do stanja 3, nakon čega se odvođenjem



Sl. 65. *T,s*-dijagram elementarnoga kružnog procesa u zasićenom području



Sl. 66. *p,v*-dijagram elementarnoga kružnog procesa u zasićenom području

topline *r* ukapljuje u kapljevину stanja 4, te konačno komprimira po donjoj graničnoj liniji u polazno stanje 1. Tako se zatvara elementarni kružni proces. Ostvareni elementarni rad *dw* predočen je ispruganim površinama u *T,s*-dijagramu i *p,v*-dijagramu. Zbog po volji malenih temperaturnih razlika *dT* i tlačnih razlika *dp* može se prihvatiti da je $s_2 = s_3 = s''$ i $s_4 = s_1 = s'$ te $v_2 = v_3 = v''$ i $v_4 = v_1 = v'$, pa će prema slici 65 elementarni rad biti

$$dw = (s'' - s')dT, \tag{224}$$

a prema slici 66:

$$dw = (v'' - v')dp. \tag{225}$$

Izjednače li se izrazi (224) i (225), dobiva se

$$(s'' - s') = (v'' - v') \frac{dp}{dT}. \tag{226}$$

Budući da je specifična toplota isparivanja (pretvorbe) *r* drugim stavkom termodinamike određena izrazom

$$r = T_s(s'' - s'), \tag{227}$$

uvrštenjem u (226) dobiva se Clapeyron-Clausiusova jednadžba:

$$r = T_s(v'' - v') \frac{dp}{dT}. \tag{228}$$

Ona vrijedi posve općenito jer predstavlja drugi glavni stavak termodinamike za zasićenu paru i povezuje određivanje specifične topline isparivanja *r* s poznavanjem linije ravnotežnih faza (zasićenja) *T_{tr}-K* (sl. 60). Dakle, ako je poznat tok linije napetosti (zasićenja) (sl. 67), tj. njezin nagib $\tan \alpha = dp/dT$ pri tlaku za koji se želi izračunati specifična toplota isparivanja *r*, potrebno je još samo izmjeriti prirast obujma u toku isparivanja ($v'' - v'$). Clapeyron-Clausiusova jednadžba tada daje mogućnost određivanja specifične topline isparivanja *r* bez ikakvih kaloričkih mjerenja.

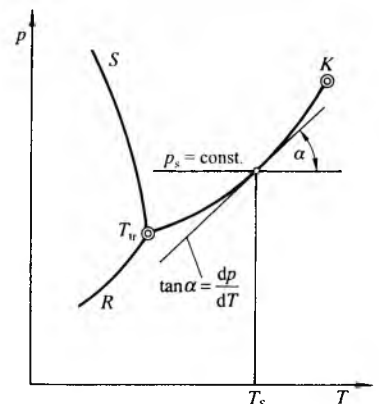
Clapeyron-Clausiusova jednadžba može se na isti način upotrijebiti i za izračunavanje specifične topline taljenja *r_s* ili sublimacije *r_{ss}*.

Pregrijana para. *T,s*-dijagrami zasićenih područja na slici 63 i 64 upotpunjeni su linijama izobarnih promjena stanja u području pregrijane pare, sve do u natkritično područje. Za ucrtavanje su poslužile brojčane vrijednosti veličina stanja pregrijane pare koje su dobivene mjerenjem, a nalaze se u parnim tablicama.

U tablici 3, stupac 11, navode se kao primjer specifični obujmi v''_{id} za suhozasićenu vodenu paru izračunani prema termičkoj jednadžbi stanja idealnih plinova:

$$v''_{id} = \frac{R_v T_s}{p_s}, \tag{229}$$

gdje je $R_v = 461,47\text{ J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$ plinska konstanta za vodu. Pogreška $v''_{id} - v''$, koja se u takvu računanju pojavljuje, veća je od nule, a s promjenom tlaka i ona se mijenja po vrijednosti i predznaku. Npr. pri tlaku $p_s = 10\text{ MPa}$ ta pogreška iznosi 49,67% i nije prihvatljiva,



Sl. 67. Nagib linije napetosti *dp/dT*

što upućuje na upotrebu mjerenih vrijednosti pri određivanju toplinskih stanja pregrianih para realnih tvari.

Mnogi su autori predlagali jednadžbe stanja razvijene kao pokušaj slaganja veličina stanja realnih para s eksperimentalnim vrijednostima. Takve jednadžbe sadrže veći broj konstanta i nepraktične su za upotrebu. Ipak, neke od njih dosta točno prikazuju stanja realnih plinova u određenom području temperatura i tlakova, ali nijedna ne vrijedi za sva područja.

Van der Waalsova jednadžba stanja kvalitativno je izvrsno uspjela korekcija termičke jednadžbe stanja. Objavljena je 1873. godine. Pošavši od predodžbe da se plin sastoji od mnoštva molekula koje se gibaju u svim smjerovima (kinetička teorija plinova), da pojedina molekula ima sićušnu masu i obujam, te da kohezijske međumolekulne sile naglo rastu s porastom gustoće i da se ne mogu zanemariti, van der Waals uvodi u termičku jednadžbu stanja dvije dopune.

Prvo, masa pojedine molekule zauzima doduše sićušan prostor, ali u njega ne može prodrijeti neka druga molekula. No, broj je molekula u molu plina golem ($N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), pa zbroj njihovih, iako sićušnih, obujama ipak zauzima prostor b koji nije zanemariv. Upravo za taj iznos treba umanjiti specifični obujam plina da bi se dobio preostali slobodan prostor, mjerodavan za termičko gibanje molekula. Uz takvu dopunu termička jednadžba stanja glasi $p(v-b) = R_1 T$.

Drugo, tlak mjeren bilo kojim tlakomjerom manji je od tlaka p_u u unutrašnjosti mase plina. Prema kinetičkoj teoriji plinova, pojava tlaka na stijenci posude u kojoj se nalazi plin, pa tako i tlaka na instrumentu za mjerenje vanjskog tlaka, posljedica je velika broja udaraca molekula o vanjsku plohu. Što je veća gustoća plina, to više molekula sve češće nalijeće na graničnu plohu plina i tamo uzrokuje veći tlak. Što je veća gustoća plina, to su molekule sve bliže jedna drugoj, pa međumolekulne kohezijske sile bivaju sve veće i ne mogu se više zanemarivati. Dok na pojedine molekule u unutrašnjosti plina te sile djeluju podjednako iz svih smjerova u prostoru, pa se u prosjeku poništavaju, molekule su na samoj granici plina izložene djelovanju takvih privlačnih sila samo iz polovice prostora, i to prema unutrašnjosti mase plina. Molekule u unutrašnjosti odvlače rubne molekule od granične plohe, čime se smanjuje ukupna sila koja djeluje na tu plohu, a posljedica je manji vanjski tlak. Izazvana sila a koja djeluje na jedinicu površine granične plohe plina (gdje se tlak i mjeri) obrnuto je razmjerna kvadratu specifičnog obujma plina i iznosi a/v^2 . Dakle, unutrašnji tlak p_u koji je mjerodavan za termičko ponašanje plina veći je od mjenenoga vanjskog tlaka p . Tako se dobila druga dopuna termičke jednadžbe stanja u koju treba umjesto p uvrstiti p_u :

$$p_u = p + \frac{a}{v^2} \quad (230)$$

Kad se sve to uzme u obzir, dobiva se van der Waalsova jednadžba:

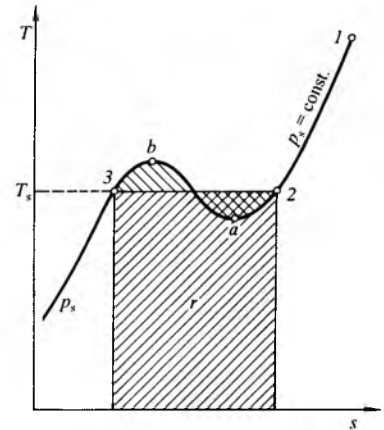
$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = R_1 T \quad (231)$$

U izrazu (231) vrijednosti su a i b svojstvene svakom plinu (pari) i posebno se određuju. Pri velikim specifičnim obujmima omjer $a/v^2 \rightarrow 0$, a ukupni obujam molekula b iščezava u odnosu na v , pa izraz (231) prelazi u termičku jednadžbu stanja (30). Naprotiv, kad bi se tlak toliko povećao da specifični obujam postane jednak ukupnom obujmu molekula, tada bi postalo $v=b$, a za to bi bio potreban neostvarivo visok tlak: $p = R_1 T/0 \rightarrow \infty$.

Van der Waalsova jednadžba vrlo dobro prikazuje stanje realnog plina u nekim područjima tlaka i temperature sve do granice zasićenja. Njezina je prava vrijednost, međutim, u širem kvalitativnom prikazu ponašanja realne tvari dvofaznoga zasićenog područja. Van der Waals je svojom jednadžbom utvrdio da se u zasićenom području mogu ostvariti i *labilna toplinska stanja*, i to prije no što bi se njihovo postojanje laboratorijski ostvarilo, a time i dokazalo. Tako je na slici 68 prikazana *van der Waalsova izobara* u T_s -dijagramu (usp. sa sl. 59). Sva se stanja 2-a-b-3 obično ne ostvaruju. Postojanje stanja *pothladene pare* temperature $T < T_s$, dakle ispod rosišta, na odsječku 2-a, laboratorijski je dokazano i ostvaruje se u posebnim uvjetima ili vrlo pažljivim

ravnotežnim hlađenjem pare. Isto su tako dokazana stanja *pregri-jane kapljevine* temperature $T > T_s$, dakle iznad vrelišta, na odsječku 3-b. Ipak, takva labilna stanja nakon svake i najmanje smetnje trenutačno i brzo prelaze u ravnotežna stanja na temperaturi T_s .

Stanja između točaka a i b nisu, barem dosad, laboratorijski dokazana. Naime, na tom bi odsječku krivulje unatoč odvođenju topline i smanjivanju entropije temperatura ipak rasla.



Sl. 68. Van der Waalsova izobara u T_s -dijagramu

Ostale jednadžbe stanja. Ubrzo nakon postavljanja van der Waalsove jednadžbe pokazalo se da za vodenu paru koeficijenti a i b ovise i o tlaku i o temperaturi. Jedna od jednadžbi koja se u tom smislu bolje prilagođuje ponašanju vodene pare jest *Callendarova jednadžba*:

$$v-b = \frac{R_1 T}{p} - \frac{a(v-b)}{p v^2} \quad (232)$$

Ipak i Callendarova jednadžba zatajuje pri visokim tlakovima u blizini kritične točke. Bolje prilagođivanje mjernim podacima za vodenu paru pri visokim tlakovima i temperaturama postigao je R. Mollier brojanom jednadžbom:

$$v = 0,4611 \cdot 10^{-3} \frac{T}{p} - \frac{1,45}{\left(\frac{T}{100}\right)^{9,1}} - 60,31 \cdot 10^4 \frac{p^2}{\left(\frac{T}{100}\right)^{13,5}}, \quad (233)$$

u koju treba uvrstiti tlak p u MPa i termodinamičku temperaturu T u K, pa se dobiva obujam v u m^3/kg . *Mollierova jednadžba* vrlo se dobro približuje mjerenim vrijednostima za vodenu paru do blizu kritične točke. Prema njoj su računane prve pame tablice za vodenu paru.

Dalje su se redali prijedlozi jednadžbi stanja za vodenu paru, uglavnom razvijanjem jednadžbe stanja u red tipa:

$$\frac{pv}{RT} = 1 + B'(T)p + C'(T)p^2 + \dots \quad (234)$$

Danas se pame tablice za vodenu paru utvrđuju zaključcima međunarodnog Komiteta *International Formulation Committee* (IFC) koji i odobrava jednadžbe stanja za industrijsku upotrebu. Različite jednadžbe stanja vrijede za šest područja tlakova i temperatura. Tako se pokriva područje toplinskih stanja vodene pare za $0 \leq p \leq 100 \text{ MPa}$ i $273,16 \text{ K} \leq T \leq 1073,15 \text{ K}$. Posljednje takve tablice za vodenu paru u jedinicama SI pripremio je E. Schmidt (1979) pod naslovom *Properties of Water and Steam*. Jednadžbe su prilagođene za obradbu na računalu.

Kvazistatičke promjene stanja vlažne pare

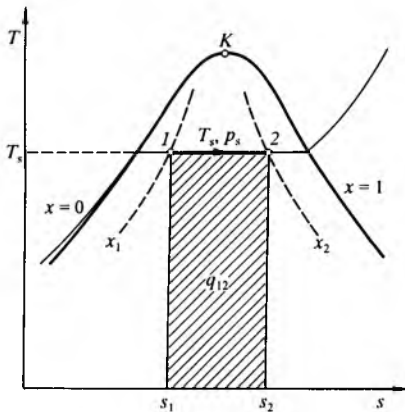
Izobara. Dovođenjem topline pri konstantnom tlaku od nekog stanja 1 do stanja 2 (sl. 69) isparuje se vlaga u mokroj pari, a udio pare raste od x_1 do x_2 . Izobara je u zasićenom području unutar graničnih linija istodobno i izoterma. Izvršeni će rad prema tome biti

$$w = \int_{v_1}^{v_2} p dv = p(v_2 - v_1) = p(v'' - v')(x_2 - x_1), \quad (235)$$

a dovedena toplina prema (223)

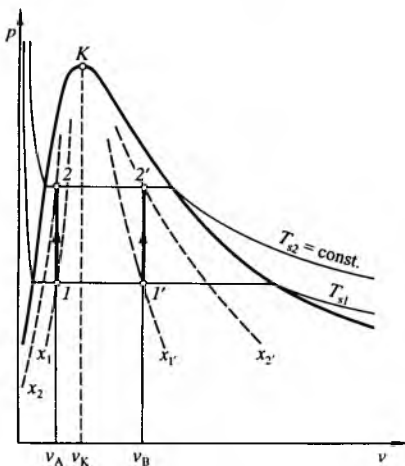
$$q_{12} = T_s(s_2 - s_1) = T_s(s'' - s')(x_2 - x_1). \quad (236)$$

Početna i konačna vlažnost pare slijede iz (218).



Sl. 69. Izobara, odnosno izoterma, u zasićenom području T,s -dijagrama

Izohora. S dovođenjem topline pri konstantnom obujmu u zasićenom području rastu tlak i pripadna temperatura. Kako će se mijenjati udio pare x i kapljevine $(1-x)$, ovisi o tome događa li se promjena stanja lijevo ili desno od kritične točke K , odnosno pripadajućeg obujma v_K (sl. 70). Dovođenjem topline od stanja 1 do 2 , $v_A = \text{const.}$, pri čemu je $v_A < v_K$, dio se pare ukapljuje pa je ima sve manje, $x_2 < x_1$. Naprotiv, pri $v_B = \text{const.}$, pri čemu je $v_B > v_K$, dio se kapljevine isparuje pa je pare u zatvorenoj posudi sve više, $x_2 > x_1$. To se vidi i u T,s -dijagramu (sl. 71), gdje su linije $v = \text{const.}$ približno logaritamske.



Sl. 70. Izohorne promjene stanja vlažne pare u p,v -dijagramu

Očito je da se pri promjeni stanja uz $v = \text{const.}$ ne razmjenjuje mehanički rad. Međutim, ucrtane linije $v_A = \text{const.}$ i $v_B = \text{const.}$ u T,s -dijagramu (sl. 71) pokazuju da se privedena toplina u načelu mijenja unutar zasićenog područja, uz jednako povišenje tlaka, ovisno o blizini graničnih linija, pa je $q_{1'2'B} > q_{12A}$. Prema prvom glavnom stavku termodinamike, uz $v = \text{const.}$ i $w = 0$, te prema (222), bit će izmijenjena toplina

$$q_{12} = u_2 - u_1 = (u'_2 + x_2 \phi_2) - (u'_1 + x_1 \phi_1). \quad (237)$$

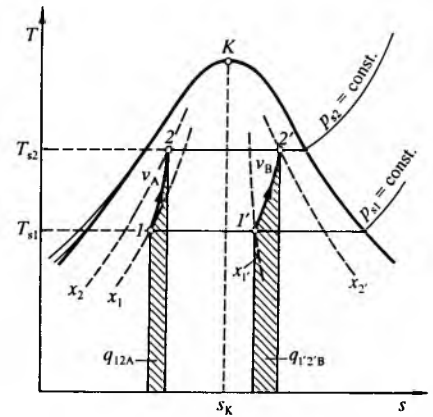
Tokom izohorne promjene stanja mijenja se udio pare od x_1 do x_2 , koji se određuje uz uvjet da je

$$v_1 = v_2 = v'_2 + x_2(v''_2 - v'_2), \quad (238a)$$

odakle je onda konačni udio pare

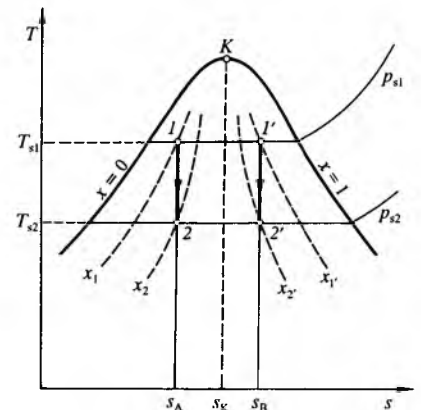
$$x_2 = \frac{v_1 - v'_2}{v''_2 - v'_2}. \quad (238b)$$

Dakako da mora biti zadan početni obujam v_1 .



Sl. 71. Izohome promjene stanja vlažne pare u T,s -dijagramu

Izotropna (adijabatska) promjena stanja. Izotropno širenje ili stlačivanje pare zbiva se bez razmjene topline, pa prema drugom glavnom stavku termodinamike mora biti $ds = 0$. Tok je izotropne promjene stanja mokre pare u T,s -dijagramu prikazan linijama $s = \text{const.}$, dakle vertikalama (sl. 72). Vidi se da se vlažna para stanja $1'$, za koju je $s_{1'} = s_B > s_K$, uz $s_B = \text{const.}$, izotropnom ekspanzijom ovlažuje jer je $x_2 < x_1$. Naprotiv, za izotropnu ekspanziju, za koju je $s_1 = s_A < s_K$, uz $s_A = \text{const.}$, vlažna se para suši jer je $x_2 > x_1$.



Sl. 72. Izotropna u zasićenom području vlažne pare u T,s -dijagramu

Za izotropnu promjenu stanja vrijedi da je $s_2 = s_1 = \text{const.}$, pa je prema (223)

$$s'_2 + x_2 \frac{r_2}{T_2} = s'_1 + x_1 \frac{r_1}{T_1}. \quad (239)$$

Odatle uz zadano x_1 slijedi

$$x_2 = \frac{s'_1 - s'_2 + x_1(s''_1 - s'_1)}{s''_2 - s'_2}, \quad (240)$$

te se konačno stanje može izračunati pomoću parnih tablica.

Analogno se određuje i mehanički rad. Budući da je $dq = 0$, prema prvome je glavnom stavku termodinamike

$$w = u_1 - u_2 = (u'_1 + x_1 \phi_1) - (u'_2 + x_2 \phi_2). \quad (241)$$

h,s -dijagram za vodenu paru. T,s -dijagram za vodenu paru na slici 64 vrlo je koristan za prikazivanje izmijenjenih toplina, koje se na njemu prikazuju kao površine, dok se rad može prikazati kao površina unutar zatvorenoga kružnog procesa. Tada je rad zapravo jednak razlici u procesu dovedene i odvedene topline. Za otvorene procese rad se ne može prikazati u T,s -dijagramu.

Mnogo je prikladniji h,s -dijagram za vodenu paru prikazan na slici 73. Predložio ga je R. Mollier 1984. godine. Nacrtna je unosenjem dviju veličina stanja, specifične entalpije i specifične entropije, za različita toplinska stanja vodene pare prema podatcima u parnim tablicama. Tako je svako stanje određeno točkom u h,s -dijagramu. Ucrtana su donja i gornja granična linija koje se sastaju u kritičnoj točki K . Ucrtane su i izobare od 0,01MPa do 100MPa, koje u zasićenom području istodobno predstavljaju i pripadne temperature zasićenja.

tencijal e (tehnička radna sposobnost). Dijagram je crtan u mjerilu za odabranu stalnu temperaturu okoliša $T_a = 293,15 \text{ K}$. Taj je dijagram predložio 1972. godine autor ovog članka kao pomagalo za grafičko-analitičko određivanje termodinamičke valjanosti otvorenih i zatvorenih toplinskih procesa s vodenom parom. Upotreba e,s -dijagrama za određivanje stupnjeva termodinamičke valjanosti ζ već je opisana.

SMJESE

U prirodi se rijetko nalaze kemijski čiste tvari, tj. homogene tvari određena i stalna kemijskog sastava i drugih karakterističnih konstantnih svojstava. Nasuprot tome, golem je broj njihovih smjesa (mješavina), pa se prilikom rješavanja mnogih tehničkih problema vrlo često susreću smjese dviju ili više kemijski različitih tvari pomiješanih u različitim omjerima, različitim gustoća i agregatnih stanja. Tako je npr. zrak smjesa uglavnom dušika i kisika.

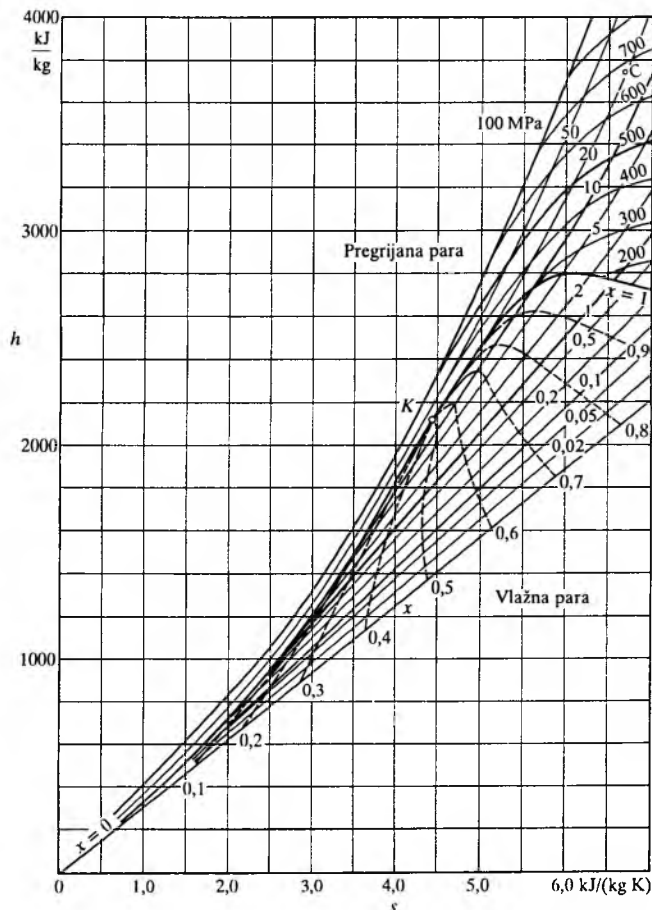
Kvantitativno se sastav smjesa iskazuje fizikalnim veličinama. Najčešće su to maseni ili množinski (molarni) udjeli, ali se upotrebljavaju i omjeri, dok se sastav otopina iskazuje koncentracijama. Te su veličine definirane u članku *Otopine*, TE10, str. 57.

Smjese plinova

Svaka komponenta u smjesi idealnih plinova zauzima čitav obujam V u kojemu se nalazi kao da u tom prostoru nema drugih plinova, pa tako pri temperaturi T iskazuje pojedinačni, *parcijalni* ili *udjelni tlak*:

$$p_i = m_i \frac{R_i T}{V}, \tag{243}$$

gdje je m_i masa komponente i u smjesi, a R_i njezina plinska konstanta. Prema Daltonovu zakonu ukupni je tlak smjese idealnih



Sl. 73. h,s -dijagram vodene pare

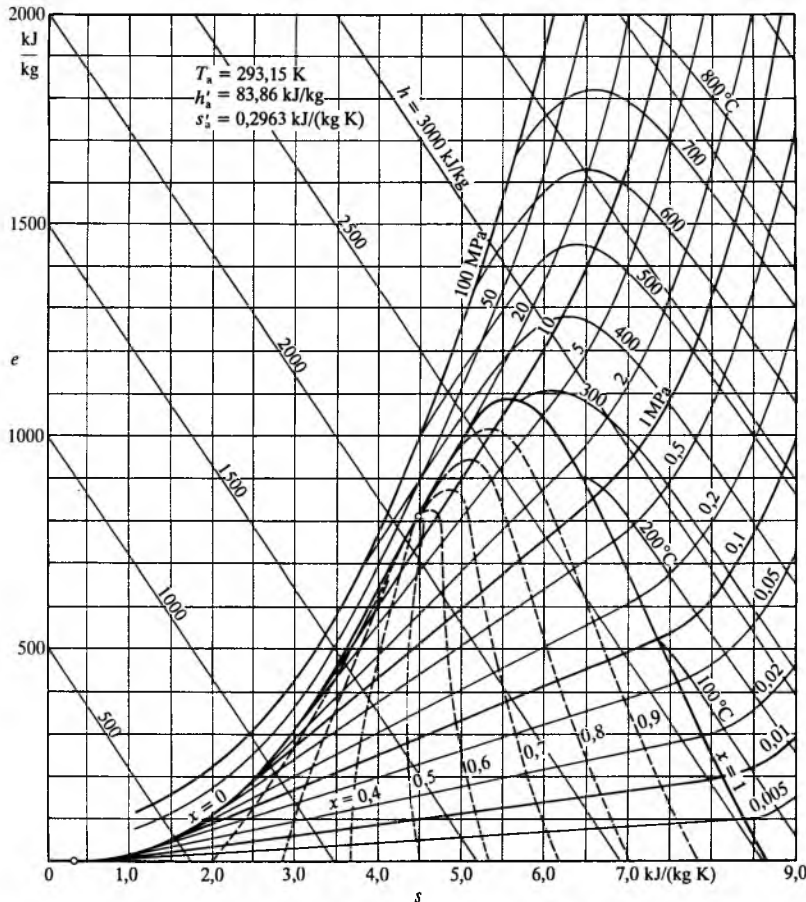
Budući da je prema prvom i drugom glavnom stavku termodinamike $T ds = dh - v dp$, a za izobaru, odnosno izotermu zasićenog područja vrijedi da je $dp=0$, slijedi osnovno pravilo za h,s -dijagram:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p = T. \tag{242}$$

Zbog toga linije višega konstantnog tlaka i više pripadne temperature imaju u h,s -dijagramu i veći nagib. Najviša temperatura zasićenog područja jest ona u kritičnoj točki K , pa je i tangenta na graničnu liniju u toj točki najst strmija. Izobare prelaze na gornjoj graničnoj liniji monotonno (bez loma) u pregrijano područje, odnosno na donjoj graničnoj liniji u pothlađeno područje.

Posebna je prednost h,s -dijagrama da se toplina pri izobarnim promjenama stanja prikazuje kao dužina (razlika specifičnih entalpija). U h,s -dijagramu pojava se adijabatskog prigušivanja ($h = \text{const.}$) prikazuje horizontalnim pravcem uz prirast entropije, dakle uvijek u desnom smjeru. Zbog toga se svakim prigušivanjem unutar zasićenog područja vlažna para suši jer je $x_2 > x_1$. Svakim se pak prigušivanjem preko gornje granične linije, dakle u pregrijanom području, para pregrijava. Dakako, sve se ostale kvazistatičke promjene stanja i kružni procesi mogu dobro prikazati u h,s -dijagramu.

e,s -dijagram za vodenu paru (sl. 74) ima sva svojstva h,s -dijagrama. Svakom se toplinskom stanju vodene pare pridružuje uz entalpiju i entropiju točno određeni *eksbergijski po-*



Sl. 74. e,s -dijagram vodene pare za $T_a = 293,15 \text{ K}$, $h'_a = 83,86 \text{ kJ/kg}$ i $s'_a = 0,2963 \text{ kJ/(kg K)}$