

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.

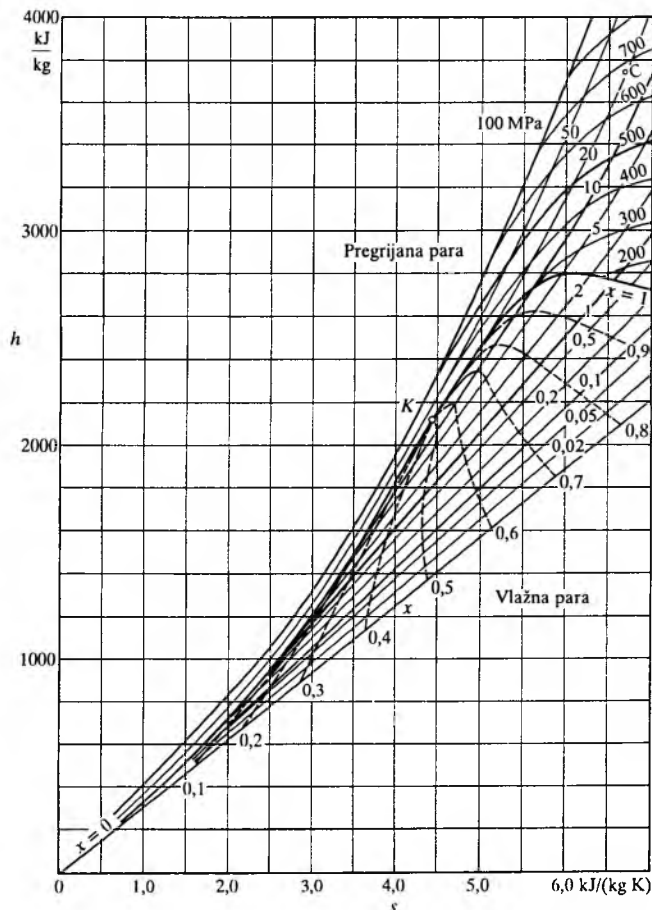
Kvantitativno se sastav smjesa iskazuje fizikalnim veličinama. Najčešće su to maseni ili množinski (molarni) udjeli, ali se upotrebljavaju i omjeri, dok se sastav otopina iskazuje koncentracijama. Te su veličine definirane u članku *Otopine*, TE10, str. 57.

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

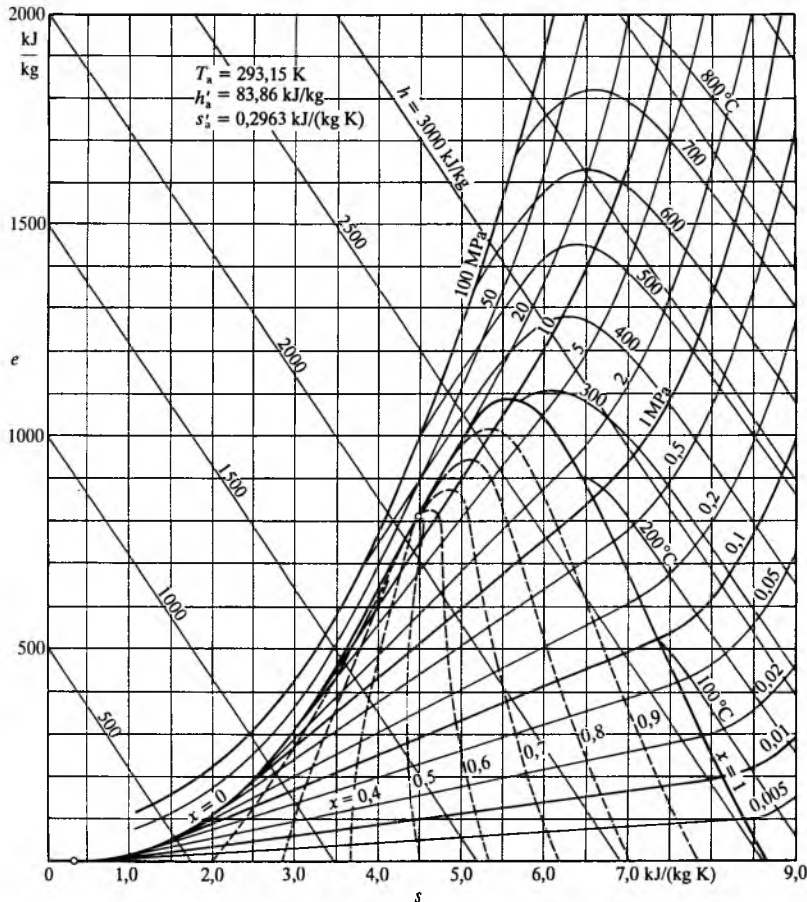
Budući da je prema prvom i drugom glavnom stavku termodinamike $T ds = dh - v dp$, a za izobaru, odnosno izotermu zasićenog područja vrijedi da je $dp=0$, slijedi osnovno pravilo za h,s -dijagram:

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

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 najstrmija. 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 $s'_a = 0,2963 \text{ kJ/(kg K)}$

plinova jednak zbroju parcijalnih tlakova svih k komponenata u smjesi:

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_k = \sum_1^k p_i. \quad (244)$$

Laboratorijski pokusi pokazuju da se pri stvaranju smjese idealnih plinova uz stalan ukupni obujam, neovisno o broju komponenata, ne mijenjaju ni tlak ni temperatura ako su komponente prije miješanja svaka za sebe bile istog tlaka i imale istu temperaturu. To, međutim, ne vrijedi kad se miješaju realni plinovi većih gustoća.

Budući da se svaka komponenta u smjesi ponaša kao da nema drugih sudionika, termodinamička se jednadžba može izvesti zbrajanjem izraza (243) za sve komponente pa se dobiva

$$V \sum_1^k p_i = T \sum_1^k m_i R_i, \quad (245)$$

a kako je maseni udio $\xi_i = m_i/m$, gdje je m ukupna masa smjese, slijedi, uzimajući u obzir izraz (244):

$$pV = mT \sum_1^k \xi_i R_i. \quad (246)$$

Ako se stavi da je $\sum_1^k \xi_i R_i = R_s$, dobiva se termička jednadžba stanja smjese idealnih plinova:

$$pV = mR_s T, \quad (247)$$

gdje je R_s *prividna plinska konstanta* smjese koja ovisi o masenom udjelu svake komponente u smjesi i o plinskim konstantama komponenata.

Termičke i kaloričke veličine stanja smjese idealnih plinova dobivaju se također zbrajanjem veličina stanja svih komponenata, jer se svaka komponenta u toj smjesi ponaša sasvim nezavisno. Tako za unutrašnju energiju smjese vrijedi izraz

$$U = \sum_1^k m_i u_i = m \sum_1^k \xi_i u_i, \quad (248)$$

pa je specifična unutrašnja energija

$$u = \frac{U}{m} = \sum_1^k \xi_i u_i. \quad (249)$$

Molarna se unutrašnja energija smjese određuje iz izraza

$$U_m = \frac{U}{n} = \sum_1^k \psi_i U_{mi}, \quad (250)$$

gdje je n množina (broj molova) smjese, $\psi_i = n_i/n$ molni ili množinski udio komponente i , a U_{mi} molarna unutrašnja energija komponente i . Analogno su specifična i molarna entalpija smjese idealnih plinova

$$h = \sum_1^k \xi_i h_i, \quad H_m = \sum_1^k \psi_i H_{mi}. \quad (251)$$

Specifični se i molarni toplinski kapaciteti računaju iz izraza

$$c_v = \sum_1^k \xi_i c_{vi}, \quad C_{mv} = \sum_1^k \psi_i C_{mvi}, \quad (252)$$

odnosno iz izraza

$$c_p = \sum_1^k \xi_i c_{pi}, \quad C_{mp} = \sum_1^k \psi_i C_{mpi}. \quad (253)$$

Analogno se određuju specifična i molarna entropija smjese idealnih plinova:

$$s = \sum_1^k \xi_i s_i, \quad S_m = \sum_1^k \psi_i S_{mi}. \quad (254)$$

Vlažni zrak smjesa je suhog zraka (mase m_{sz}) i vode (mase m_v), pa je masa smjese, dakle masa vlažnog zraka

$$m = m_{sz} + m_v. \quad (255)$$

Vlažnost zraka (sadržaj vlage u zraku) definira se kao omjer:

$$x = \frac{m_v}{m_{sz}}, \quad (256)$$

pa je tako za suhi zrak $x=0$, a za samu vodu ili vodenu paru $x=\infty$. Voda se u smjesi vode i zraka može pojaviti kao vodena para mase m_p , kao kapljevina (magla, rosa) mase m_k ili kao krutina (inje, snijeg, led) mase m_s . Prema tome, voda se u vlažnom zraku može pojaviti u sva tri agregatna stanja. Tada je

$$m_v = m_p + m_k + m_s. \quad (257)$$

Kad je temperatura vlažnog zraka viša od 0°C , pojava krutine kao oborine iz vlažnog zraka nije moguća, a na temperaturi nižoj od 0°C nije moguće kapljevito rošenje (pojava magle, kiše).

Smatra se da se vlažni zrak koji u sebi sadrži vodu u parnom (plinovitom) stanju najčešće ponaša slično smjesi idealnih plinova. Prema Daltonovu zakonu (244) u ukupnom je obujmu vlažnog zraka V parcijalni tlak suhog zraka:

$$p_{sz} = \frac{m_{sz} R_{sz} T}{V}, \quad (258)$$

a vodene pare:

$$p_p = \frac{m_p R_p T}{V}, \quad (259)$$

pa je ukupni tlak vlažnog zraka:

$$p = p_{sz} + p_p. \quad (260)$$

Iz (258) i (259), uz opću plinsku konstantu $R = M_i R_i$ (gdje je M_i molarna masa neke tvari, a R_i njena plinska konstanta), slijedi da je sadržaj vodene pare u vlažnom zraku

$$x = \frac{m_p}{m_{sz}} = \frac{p_p}{p_{sz}} \cdot \frac{R_{sz}}{R_p} = \frac{p_p}{p - p_p} \cdot \frac{M_p}{M_{sz}}. \quad (261)$$

Uz molarnu masu vodene pare $M_p = 18,02 \text{ kg/kmol}$ i molarnu masu suhog zraka $M_{sz} = 28,96 \text{ kg/kmol}$, za praktično računanje vlažnosti zraka vrijedi izraz

$$x = \frac{18,02}{28,96} \cdot \frac{p_p}{p - p_p} = 0,622 \frac{p_p}{p - p_p}. \quad (262)$$

Termička se jednadžba stanja vlažnog zraka dobiva zbrajanjem izraza (258) i (259), pa je

$$pV = (p_{sz} + p_p)V = m_{sz} R_{sz} T + m_p R_p T. \quad (263)$$

Kombiniranjem s (261) dobiva se

$$pV = m_{sz} R_p T \left(\frac{R_{sz}}{R_p} + x \right) + m_{sz} R_p T \left(\frac{M_p}{M_{sz}} + x \right), \quad (264)$$

pa je, uz $M_p/M_{sz} = 0,622$ i $R_p = 461 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, obujam vlažnog zraka:

$$v = 461 \frac{m_{sz}}{p} (0,622 + x) T. \quad (265)$$

Dakako da parcijalni tlak vodene pare p_p ne može biti veći od tlaka zasićenja p'_p za danu temperaturu što ga određuje linija ravnotežnih faza za vodu na slici 61. Zbog toga se najveći mogući sadržaj vodene pare u parnom (plinovitom) stanju pri nekoj temperaturi (vlažnost zasićenog zraka) računa prema izrazu

$$x' = 0,622 \frac{p'_p}{p - p'_p}, \quad (266)$$

a vrijedi za homogenu smjesu vlažnog zraka. Kad je $x > x'$, nastaje oborina, kapljevita ili čvrsta, ili obje istodobno, pa je to onda heterogena smjesa vlažnog zraka.

Relativna vlažnost vlažnog zraka definira se kao omjer stvarnoga parcijalnog tlaka vodene pare u zraku pri određenoj temperaturi i tlaku i tlaka zasićenja pri toj istoj temperaturi i tlaku. Za idealnu plinsku smjesu vrijedi

$$\varphi = \frac{p_p}{p'_p}, \quad (267)$$

što znači da je za suhi zrak $\varphi = 0$, a za vodom zasićeni zrak je $\varphi = 1$, dakle $0 \leq \varphi \leq 1$. Stupanj zasićenja je

$$\chi = \frac{x}{x'} = \varphi \frac{p - p'_p}{p - p_p}, \quad (268)$$

koji također dobiva vrijednosti $0 \leq \chi \leq 1$. Za uobičajeno niske tlakove p'_p i p_p vrijedi dovoljno točno da je $\varphi \approx \chi$.

Entalpija vlažnog zraka, H , izračunava se zbrajanjem prema (251) kao kad se radi o smjesi idealnih plinova:

$$H = m_{sz} h_{sz} + m_k h_k + m_s h_s + m_p h_p, \quad (269)$$

ili svedena na 1 kg suhog zraka:

$$h = \frac{H}{m_{sz}} = h_{sz} + x_k h_k + x_s h_s + x_p h_p, \quad (270)$$

Tako se entalpije za bilo koju temperaturu ϑ uz konstantne specifične toplinske kapacitete računaju prema sljedećim izrazima: za suhi zrak:

$$h_{sz} = c_{p,sz} \vartheta, \quad (271)$$

za kapljevitu oborinu:

$$h_k = c_{pk} \vartheta, \quad (272)$$

za čvrste oborine:

$$h_s = c_{ps} \vartheta - r_s, \quad (273)$$

za pregrijanu paru:

$$h_p = c_{pp} \vartheta + r, \quad (274)$$

gdje je r toplina isparivanja.

Entalpije se vlažnog zraka računaju za tri karakteristična područja:

a) Kad je $x = x_p < x'$, a $x_k = x_s = 0$, dakle u nezasićenom području vlažnog zraka, entalpija se računa prema izrazu

$$h = h_{sz} + x h_p, \quad (275)$$

pa je

$$h = c_{p,sz} \vartheta + x(c_{pp} \vartheta + r), \quad (276)$$

što daje nagib izoterme ($\vartheta = \text{const.}$) u nezasićenom području:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_{p,\vartheta} = h_p = c_{pp} \vartheta + r. \quad (277)$$

b) Kad je $x \geq x'$, a $\vartheta > 0^\circ\text{C}$ i $x_s = 0$, dakle u prezasićenom području magle, entalpija se računa prema izrazu

$$h = h_{sz} + x' h_p + x_k h_k, \quad (278)$$

pa je

$$h = c_{p,sz} \vartheta + x'(c_{pp} \vartheta + r) + (x - x') c_{pk} \vartheta, \quad (279)$$

uz nagib izoterme u području magle:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_{p,\vartheta} = h_k = c_{pk} \vartheta. \quad (280)$$

c) Kad je $x \geq x'$, a $\vartheta < 0^\circ\text{C}$ i $x_k = 0$, dakle u prezasićenom području ledene magle, entalpija se računa prema izrazu

$$h = h_{sz} + x' h_p + x_s h_s, \quad (281)$$

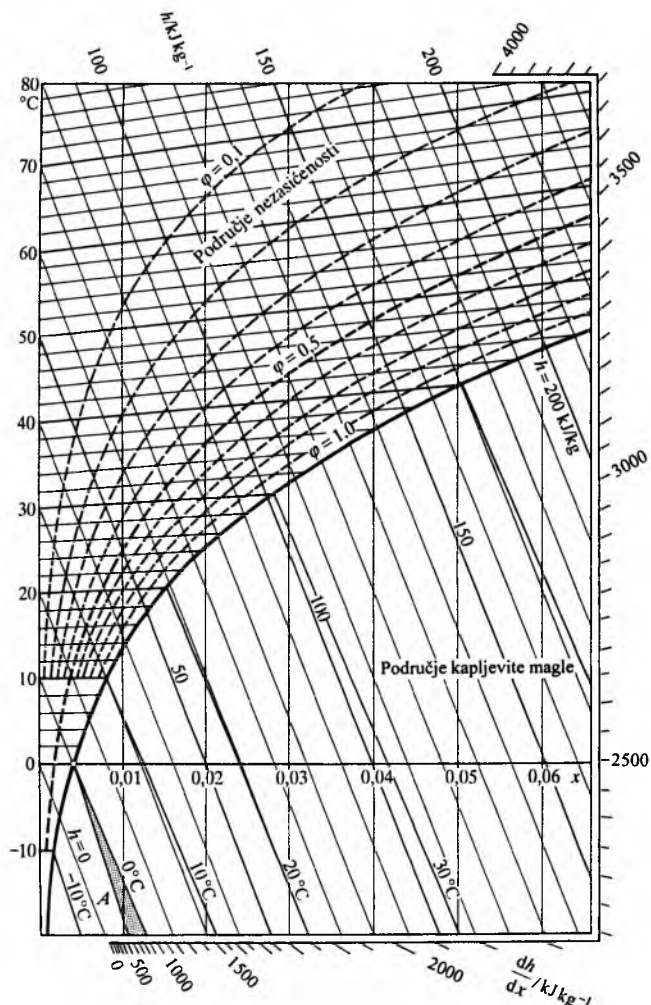
pa je

$$h = c_{p,sz} \vartheta + x'(c_{pp} \vartheta + r) + (x - x')(c_{ps} \vartheta - r_s), \quad (282)$$

uz nagib izoterme u području ledene magle:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_{p,\vartheta} = h_s = c_{ps} \vartheta - r_s. \quad (283)$$

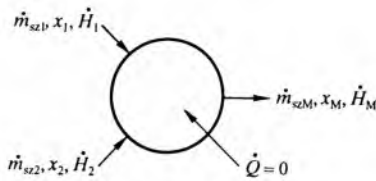
Pomoću izraza (276) do (283) izračunan je tok izoterme u ovisnosti o vlažnosti zraka x te prikazan tok krivulje zasićenja vlažnog zraka x' za temperature $\vartheta \geq 0^\circ\text{C}$ i za $\vartheta \leq 0^\circ\text{C}$. Tako je nastao Mollierov h,x -dijagram za vlažni zrak odabranog tlaka $p = 0,1 \text{ MPa}$ (sl. 75). Prigodom proračuna odabrano je da pri $\vartheta = 0^\circ\text{C}$ bude $h_{sz} = h_k = 0$. U nezasićenom su području ucrtane krivulje relativne vlažnosti $\varphi = \text{const.}$. Označeno je prezasićeno područje kapljevite magle i područje ledene magle. Na rubu dijagrama nacrtana je skala smjernica izoterme čiste vode i njezine pare ($x = \infty$) za pripadne entalpije h .



Sl. 75. Mollierov h,x -dijagram za vlažni zrak ($p = 0,1 \text{ MPa}$); A područje ledene magle

Stacionarno i adijabatsko miješanje struja vlažnog zraka. Ako se adijabatski miješa struja zraka kojoj je maseni protok suhog

zraka \dot{m}_{sz1} , vlažnost x_1 i entalpijski protok \dot{H}_1 , sa strujom zraka kojoj je maseni protok suhog zraka \dot{m}_{sz2} , vlažnost x_2 i entalpijski protok \dot{H}_2 , dobiva se smjesa tih struja kojoj je maseni protok suhog zraka \dot{m}_{szM} , vlažnost x_M i entalpijski protok \dot{H}_M (sl. 76).



Sl. 76. Miješanje struja vlažnog zraka

Konačna masena bilanca smjese određuje se prema zakonu o održanju mase, pa se za suhi zrak dobiva

$$\dot{m}_{szM} = \dot{m}_{sz1} + \dot{m}_{sz2}, \quad (284)$$

a za vodu u vlažnom zraku:

$$x_M \dot{m}_{szM} = x_M (\dot{m}_{sz1} + \dot{m}_{sz2}) = x_1 \dot{m}_{sz1} + x_2 \dot{m}_{sz2}. \quad (285)$$

Prema prvom glavnom stavku termodinamike slijedi

$$\dot{H}_M - \dot{H}_1 - \dot{H}_2 = h_M (\dot{m}_{sz1} + \dot{m}_{sz2}) - h_1 \dot{m}_{sz1} - h_2 \dot{m}_{sz2} = 0. \quad (286)$$

Iz izraza (284), (285) i (286) slijedi da je

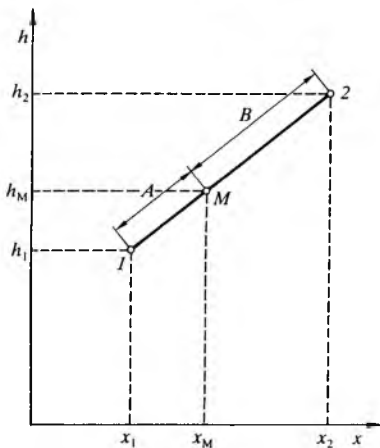
$$\frac{\dot{m}_{sz2}}{\dot{m}_{sz1}} = \frac{x_M - x_1}{x_2 - x_M} = \frac{h_M - h_1}{h_2 - h_M}, \quad (287)$$

odnosno

$$\frac{h_2 - h_M}{x_2 - x_M} = \frac{h_M - h_1}{x_M - x_1}. \quad (288)$$

Iz grafičkog prikaza (sl. 77) izraza (288) proizlazi da se stanje smjese u h, x -dijagramu općenito nalazi na pravcu koji spaja polazna stanja 1 i 2 i dijeli ga u omjeru:

$$\frac{A}{B} = \frac{\dot{m}_{sz2}}{\dot{m}_{sz1}}. \quad (289)$$

Sl. 77. Prikaz u h, x -dijagramu miješanja struja vlažnog zraka

Miješanje struja vlažnog zraka uz izmjenu topline. Grijanje ili hlađenje vlažnog zraka događa se pri konstantnoj vlažnosti uz porast ili sniženje njegove temperature. Prvi glavni stavak termodinamike primijenjen na izmjenu topline vlažnog zraka glasi

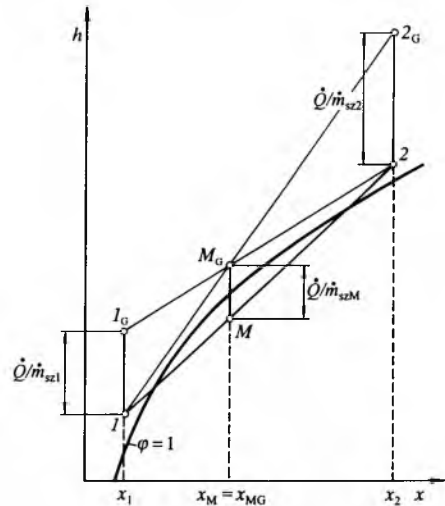
$$\dot{H}_{MG} = \dot{H}_M \pm \dot{Q}, \quad (290)$$

ili uz (270):

$$\begin{aligned} \dot{H}_{MG} &= \dot{H}_1 + \dot{H}_2 \pm \dot{Q} = \dot{m}_{szM} \left(h_M \pm \frac{\dot{Q}}{\dot{m}_{szM}} \right) = \dot{m}_{sz1} \left(h_1 \pm \frac{\dot{Q}}{\dot{m}_{sz1}} \right) + \\ &+ \dot{m}_{sz2} h_2 = \dot{m}_{sz1} h_1 + \dot{m}_{sz2} \left(h_2 \pm \frac{\dot{Q}}{\dot{m}_{sz2}} \right). \end{aligned} \quad (291)$$

Indeks G odnosi se na grijanje.

Stanje se dogrijava smjese entalpijskog protoka \dot{H}_{MG} (sl. 78) određuje prema (291) tako da se struja 1 zagrije najprije za iznos $+\dot{Q}/\dot{m}_{sz1}$, a zatim miješa sa strujom 2 i tako postiže stanje M_G , ili se struja 2 najprije zagrije za iznos $+\dot{Q}/\dot{m}_{sz2}$, pa onda pomiješa sa strujom 1. Naravno, može se i struja dobivene smjese M nakon miješanja grijati dovođenjem topline $+\dot{Q}/\dot{m}_{szM}$.

Sl. 78. Prikaz u h, x -dijagramu dogrijava vlažnog zraka za vrijeme miješanja

Na slici 78 prikazan je zanimljiv slučaj kad se miješanjem nezasićenih struja vlažnog zraka 1 i 2 dobiva njihova prezasićena smjesa M u području magle. Takvo se stanje može razmagliti prikazanim dogrijavaњem, čime se izlazi iz područja magle u nezasićeno područje (stanje M_G).

Ovlaživanje zraka vodom ili vodenom parom. Suhom ili već vlažnom zraku moguće je povećati vlažnost i promijeniti toplinsko stanje dodavanjem vode u kapljevitom ili u parnom stanju. Prema slici 79, struji zraka kojoj je maseni protok suhog zraka \dot{m}_{sz1} , vlažnost x_1 i entalpijski protok \dot{H}_1 dodaje se voda masenog protoka \dot{m}_v i entalpijskoga \dot{H}_v , i to adijabatski, bez izmjene topline ($\dot{Q}=0$). Prema masenoj bilanci maseni je protok vode

$$\dot{m}_{sz1}(x_M - x_1) = \dot{m}_v, \quad (292)$$

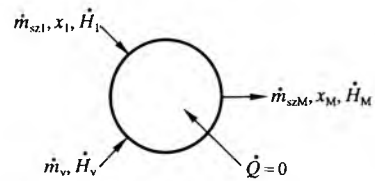
a prema prvom glavnom stavku termodinamike je

$$\dot{m}_{sz1}(h_M - h_1) = \dot{m}_v h_v, \quad (293)$$

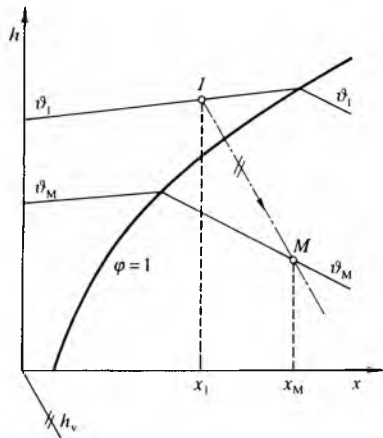
pa slijedi, uz izraze (277), (280), (283) i (292), da je

$$\frac{h_M - h_1}{x_M - x_1} = h_v = \left(\frac{\partial h}{\partial x} \right)_{p, \theta_v}. \quad (294)$$

Prema tome, stanje smjese vlažnog zraka i vode (kapljevite) leži na pravcu koji prolazi stanjem 1 vlažnog zraka (sl. 80) te ima nagib $h_v = (\partial h / \partial x)_{p, \theta_v}$ koji se može naći na skali smjernici h, x -dijagrama.

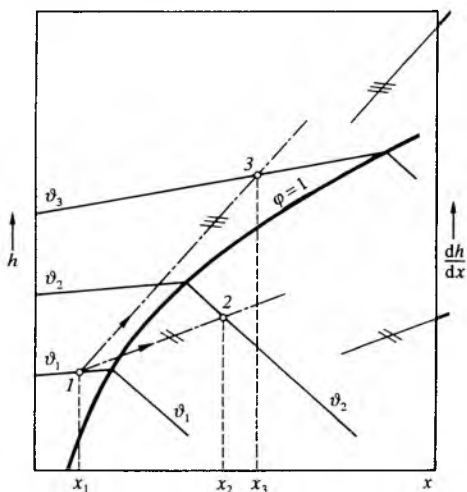


Sl. 79. Ovlaživanje zraka



Sl. 80. Prikaz u h,x -dijagramu uštrcavanja kapljevite vode u vlažni zrak

Dodavanje vodene pare (suho zasićene ili pregrijane) prikazuje se u h,x -dijagramu na jednak način, ali tako da se na skali smjernici potraži smjer pravca miješanja vlažnog zraka i vodene pare pripadne veće entalpije (sl. 81). Pritom postoje dvije mogućnosti. Ako se zraku stanja 1 dodaje para relativno niske temperature ϑ_1 , ovlaživanje će voditi u prezasićeno područje magle, stanje 2, uz porast temperature na ϑ_2 . Međutim, ako je vodena para koja se dodaje zraku znatnije pregrijana, ovlaživanjem će se postići stanje 3 u nezasićenom području uz znatno zagrijavanje nastale smjese. Zanimljivo je da takvo ovlaživanje može teći i kroz prezasićeno područje magle, pa će tada pravac ovlaživanja dva puta sjeći krivulju zasićenja.



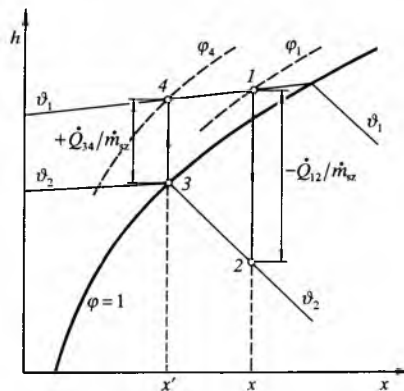
Sl. 81. Prikaz u h,x -dijagramu uštrcavanja vodene pare u vlažni zrak

Sušenje prevlažnog zraka hlađenjem i dogrijavanjem. Vlažni se zrak stanja 1, temperature ϑ_1 , relativne vlažnosti φ_1 i vlažnosti x (sl. 82) hladi odvođenjem toplote $-Q_{12}/\dot{m}_{sz}$ te se postiže heterogeno stanje 2 pri temperaturi ϑ_2 , pri kojoj zrak u zasićenom homogenom stanju može imati vlažnost samo x' . Razlika između vlažnosti x i x' izdvaja se u obliku kapljica vode (npr. taloženjem rose), pa preostaje zasićeni homogeni vlažni zrak stanja 3. Njegovim dogrijavanjem do polazne temperature ϑ_1 dovođenjem toplote $+Q_{34}/\dot{m}_{sz}$ vlažni će zrak imati manju relativnu vlažnost φ_4 pa će sada pri polaznoj temperaturi ϑ_1 sadržavati manje vode nego u polaznom stanju 1.

Opisani se postupci upotrebljavaju za kondicioniranje (pripremanje stanja) vlažnog zraka za klimatizaciju prostorija (v. *Ventilacija i klimatizacija*).

Granična temperatura hlađenja i mjerenje relativne vlažnosti. Vlažni zrak na slobodnoj površini kapljevite vode uvijek nastoji postići svoje ravnotežno, zasićeno stanje. Voda ishlapljivanjem zasićuje zrak, a pritom se sama adijabatski hladi. Vodena površi-

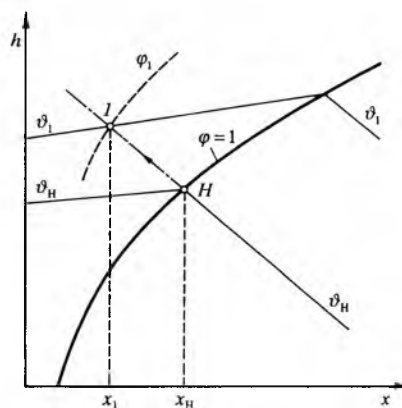
na iznad koje struji nezasićeni vlažni zrak teži zbog ishlapljivanja uvijek **graničnoj temperaturi hlađenja** ϑ_H . Ta se temperatura ustaljuje brže ako je strujanje zraka intenzivnije (veće odnošenje vlage), količina vode manja, a njezina slobodna površina u dodiru sa zrakom veća.



Sl. 82. Prikaz u h,x -dijagramu sušenja prevlažnog zraka

Mjerenjem granične temperature hlađenja može se pomoću **psihrometra** odrediti relativna vlažnost zraka (v. *Meteorološki uređaji*, TE 8, str. 487). Psihrometar se sastoji od **suhog termometra**, koji mjeri temperaturu ϑ_1 vlažnog zraka nepoznate relativne vlažnosti φ_1 , i **vlažnog termometra**, kojem je na živin spremnik navučena ovlažena platnena čarapica. Vlažni se zrak strujanjem oko vlažne površine vlažnog termometra zasiti vodom, a preostala se voda u čarapici ohladi na graničnu temperaturu hlađenja ϑ_H koja se mjeri vlažnim termometrom.

Poznavanje objiju temperatura, ϑ_1 i ϑ_H , omogućuje određivanje relativne vlažnosti φ_1 struje zraka u h,x -dijagramu (sl. 83). Izoterma magle temperature ϑ_H izmjerene vlažnim termometrom produži se u područje nezasićenog zraka dok ne presiječe temperaturu ϑ_1 koja je istodobno izmjerena na suhom termometru. Tada se očita vrijednost φ_1 na liniji $\varphi = \text{const.}$ koja prolazi stanjem 1 vlažnog zraka.



Sl. 83. Granična temperatura hlađenja i određivanje relativne vlažnosti

Zanimljivo je istaknuti da točki H pripada bezbroj stanja 1, već prema temperaturi ϑ_1 na suhom termometru. Obrnuto, određenom stanju 1 pripada samo jedna granična temperatura hlađenja ϑ_H .

Smjese kapljevina

U ovom se dijelu članka opisuju pojave u vezi s nastajanjem kapljeviti realnih smjese. O standardnim termodinamičkim funkcijama smjese i njihovih sastojaka te o statističkomehaničkom opisu kapljeviti smjese v. *Smjese*, TE 12, str. 130, a o otopinama v. *Otopine*, TE 10, str. 57.

Topljivost. Različiti se plinovi mogu potpuno miješati u svim masenim omjerima u homogene smjese. Tvari u kapljevitoj agregatnom stanju, međutim, različito se ponašaju. Neke se potpuno miješaju i tvore homogeni kapljeviti smjesu, npr. voda i etanol.

Voda se i benzen, npr., praktički uopće ne miješaju, već se nakon miješanja razdvajaju u dvije odvojene kapljevite faze različitih gustoća. Ipak voda na temperaturi od 25 °C otapa malu količinu benzena, pa maseni udio benzena u tako nastaloj homogenoj smjesi iznosi najviše 0,11%, iako se govori o praktičkoj netopljivosti. Topljivost može biti od smjese do smjese veoma različita, a ovisi i o temperaturi smjese. Tako međusobna topljivost komponenata može s temperaturom rasti, smanjivati se ili se najprije smanjivati, a zatim rasti (v. *Fazne ravnoteže*, TE 5, str. 385).

Promjena obujma miješanjem. Kad nastaju višekomponentne kapljevite smjese, u pravilu se mijenja ukupni obujam koji je postojao prije miješanja. Nastaje skupljanje (kontrakcija) ili širenje (dilatacija) obujma pa ukupni obujam nakon miješanja nije jednak zbroju pojedinačnih obujama komponenata prije miješanja.

Topline miješanja. Kad se miješaju idealni ili realni plinovi jednake temperature, $\vartheta_1 = \vartheta_2$, njihove se temperature ne mijenjaju ako je $p = \text{const.}$, pa je temperatura smjese $\vartheta = \vartheta_1 = \vartheta_2$. Kad se, međutim, miješaju kapljevine, to nije tako. Pomiješa li se voda i etanol, nastala će smjesa imati mnogo višu temperaturu od vode i etanola. Osobito se burna reakcija opaža kad se voda ulijeva u sumpornu kiselinu, pa je potreban oprez.

Takve se pojave mogu pratiti pomoću *topline miješanja* q_ϑ smjese. Ako se pri izotermnom miješanju mora smjesi dovesti toplina q_ϑ da bi temperatura smjese bila jednaka temperaturi kapljevina koje se miješaju ($\vartheta = \vartheta_1 = \vartheta_2$), toplina će se miješanja smatrati pozitivnom ($+q_\vartheta$), a miješanje *endotermnim*. Kad je za izotermno miješanje potrebno odvoditi toplinu, toplina će miješanja biti negativna ($-q_\vartheta$), a miješanje *egzotermno*. Dakle, toplina miješanja može biti manja, jednaka ili veća od nule.

Kad se razmatra miješanje, primjenjuje se prvi glavni stavak termodinamike uz $p = \text{const.}$, pa je toplina izoternog miješanja

$$q_\vartheta = h_{\vartheta\xi} - h_1, \quad (295)$$

gdje je $h_{\vartheta\xi}$ specifična entalpija nastale smjese, a h_1 zbroj entalpija komponenata prije miješanja

$$h_1 = (1 - \xi)h_1 + \xi h_2, \quad (296)$$

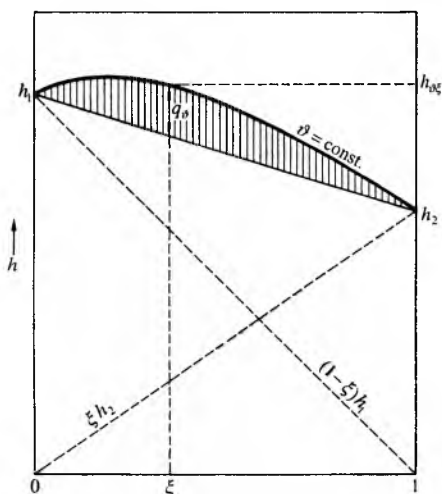
gdje su h_1 i h_2 specifične entalpije čistih komponenata prije miješanja pri istim temperaturama, a ξ maseni udio komponente 2. Ako se (296) uvrsti u (295), dobiva se

$$q_\vartheta = h_{\vartheta\xi} - [(1 - \xi)h_1 + \xi h_2]. \quad (297)$$

Odatle je entalpija smjese nastale izotermnim miješanjem

$$h_{\vartheta\xi} = q_\vartheta + [(1 - \xi)h_1 + \xi h_2]. \quad (298)$$

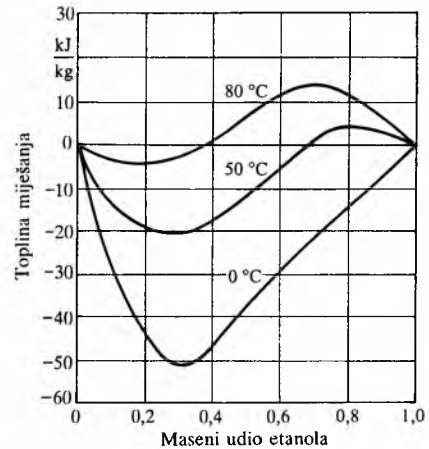
Taj se izraz može prikazati u h, ξ -dijagramu (Merkelov toplinski dijagram, sl. 84).



Sl. 84. Prikaz izoternog miješanja i topline miješanja u h, ξ -dijagramu

Topline miješanja q_ϑ određuju se mjerenjima, a njihove se vrijednosti daju u tablicama u ovisnosti o temperaturi i masenom udjelu.

Na slici 85 prikazane su topline miješanja za smjesu vode i etanola pri različitim temperaturama i uz različite masene udjele.



Sl. 85. Topline miješanja za binarnu smjesu vode i etanola

Pravilo miješanja i temperatura smjese. Često je potrebno pomiješati dvije binarne smjese (1 i 2) istih komponenata. Svaka je od tih smjesa definirana svojom masom, temperaturom, tlakom, entalpijom i masenim udjelom jedne od komponenata (sl. 86). Da bi se dobila njihova smjesa (M) mase 1 kg, temperature ϑ_M i tlaka p_M , s određenim masenim udjelom ξ_M jedne od komponenata, treba postaviti tri bilančne jednačbe, i to za ukupnu masu:

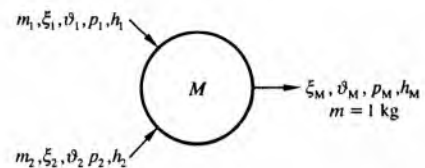
$$m_1 + m_2 = 1 \text{ kg}, \quad (299)$$

za maseni udio jedne od komponenata:

$$m_1 \xi_1 + m_2 \xi_2 = \xi_M, \quad (300)$$

i za entalpiju:

$$m_1 h_1 + m_2 h_2 = h_M. \quad (301)$$



Sl. 86. Miješanje binarnih smjesa istih komponenata

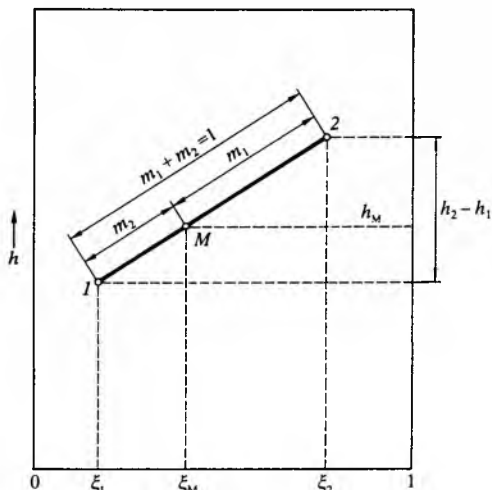
Iz jednačbi (299) i (300) dobivaju se mase m_1 i m_2 potrebne za dobivanje smjese mase 1 kg, s traženim masenim udjelom ξ_M :

$$m_1 = \frac{\xi_2 - \xi_M}{\xi_2 - \xi_1}; \quad m_2 = \frac{\xi_M - \xi_1}{\xi_2 - \xi_1}. \quad (302)$$

Iz jednačbi (301) i (302) dobiva se entalpija nastale smjese:

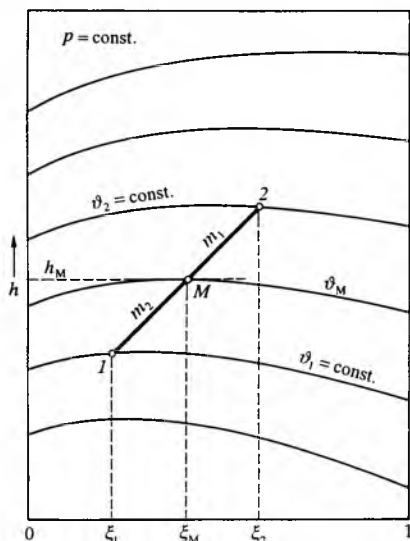
$$h_M = h_1 + \frac{\xi_M - \xi_1}{\xi_2 - \xi_1} (h_2 - h_1). \quad (303)$$

Entalpija nastale smjese h_M može se pronaći i grafički pomoću h, ξ -dijagrama (sl. 87), i to prema pravilu da u h, ξ -dijagramu stanje M smjese leži uvijek na *pravcu miješanja* koji spaja polazna stanja 1 i 2 i dijeli dužinu 12 u omjeru $m_2 : m_1$ (*pravilo miješanja*). To vrijedi sasvim općenito za bilo koja agregatna stanja ili heterogena fazna stanja, jer je izvedeno na temelju zakona o održanju mase i energije.



Sl. 87. Pravilo miješanja u h, ξ -dijagramu

Na slici 88 prikazan je kvalitativni h, ξ -dijagram neke homogene binarne smjese potpune međusobne topljivosti komponenata, s ucrtanim izotermama, uz pretpostavku da su topline miješanja prema (297) i slici 84 pozitivne. Neka se npr. pomoću toga dijagrama treba odrediti maseni udio ξ_M jedne od komponenata, postignuta temperatura ϑ_M i entalpija h_M smjese M nastale miješanjem jednakih masa polaznih smjesa 1 i 2 . Primjenom pravila miješanja rješenje se dobiva povlačenjem pravca miješanja kroz stanja 1 i 2 dijeljenjem dužine $\overline{12}$ na dva jednaka dijela ($m_1 = m_2$). Diobena točka M određuje tražene parametre koji se očitavaju iz h, ξ -dijagrama.

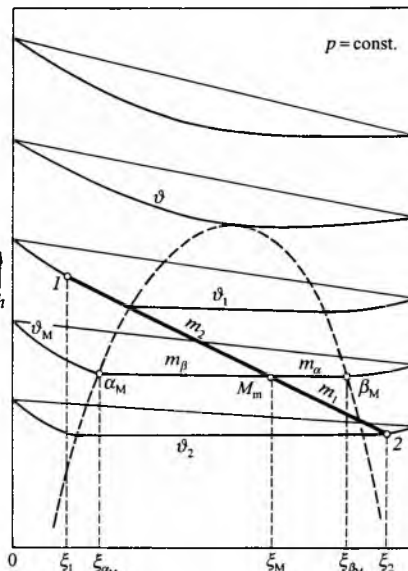


Sl. 88. Prikaz miješanja smjesa 1 i 2 jednakih masa ($m_1 = m_2$) u h, ξ -dijagramu

Na slici 89 prikazan je h, ξ -dijagram neke binarne smjese s ograničenom međusobnom topljivosti komponenata. Ucrtane su i neke izoterme uz pretpostavku da su topline miješanja prema (297) i slici 84 negativne, dakako do granične netopljivosti, tj. do homogenih ravnotežnih faza α_M i β_M . Unutar heterogenog područja nema topline miješanja, pa se entalpija h_M dobiva zbrajanjem entalpija:

$$h_M = m_\alpha h_{\alpha_M} + m_\beta h_{\beta_M} \quad (304)$$

Tada je izoterma u heterogenom području pravac koji spaja stanja faza α_M i β_M . Miješanjem smjesa 1 i 2 u omjeru $m_1 : m_2$ određuje se stanje M i pripadne vrijednosti ξ_M , ϑ_M i h_M . Ujedno se utvrđuje da je miješanjem dviju homogenih smjesa 1 i 2 nastala heterogena smjesa M_m . Ta se smjesa sastoji od ravnotežnih faza α_M i β_M pomiješanih u omjeru $m_\alpha : m_\beta$, a njihovi su maseni udjeli $\xi_{\alpha M}$ i $\xi_{\beta M}$. Tako se jednostavnim grafičkom metodom dobiva mnoštvo podataka.



Sl. 89. Prikaz miješanja smjese komponenata ograničene topljivosti u h, ξ -dijagramu (crtkanom je linijom označena granica heterogenog područja)

Polifazna stanja

Isparivanje kapljevitih smjesa. Kapljevite se smjese sastoje od više komponenata koje u čistom stanju (svaka za sebe) imaju različita vrelišta, pa kad se smjesa isparuje pokazuju i različitu isparljivost. Pri isparivanju smjese sve se njezine komponente isparuju istodobno, a najisparljivija je ona s najnižim vrelištem. U parnoj fazi prevladavaju komponente niska vrelišta zbog svoje veće isparljivosti, a u kapljevitofazi zaostaju pretežno komponente viših vrelišta. Na tome se osnivaju toplinske operacije razdvajanja smjesa, npr. destilacija.

Ravnotežni sustav binarnih smjesa. Isparivanjem kapljevitih smjesa nastaje sustav koji se sastoji od kapljevitih komponenata i njihovih para. Termičko stanje takva sustava potpuno je određeno varijablama stanja: tlakom, temperaturom, obujmom, i sastavom smjese.

Najjednostavnija je *binarna (dvojna) smjesa*, koja se sastoji od samo dviju komponenata. Isparivanje idealnih i realnih binarnih smjesa, termičko stanje nastalih ravnotežnih sustava, azeotropne smjese te izotermni i izobarni ravnotežni dijagrami s linijama vrenja i rošenja (kondenzacija) detaljno su opisani u člancima *Destilacija*, TE 3, str. 232 i *Smjese* TE 12, str. 130.

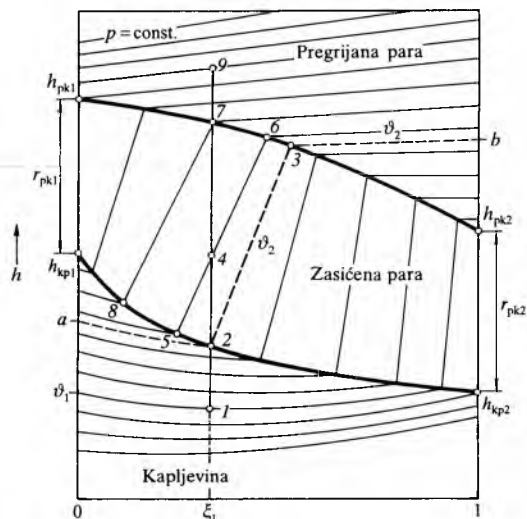
Preobrazba kapljevite faze binarne smjese u svoju ravnotežnu paru složen je toplinski proces koji se može dobro pratiti pomoću h, ξ -dijagrama, tj. razmatranjem ovisnosti entalpije h o sastavu smjese (npr. o masenom udjelu ξ jedne od komponenata). Pri isparivanju ili ukapljivanju binarne smjese mijenja se i vrelište i toplina isparivanja, što ne vrijedi za čiste tvari. Taj se dijagram crta za odabrani tlak za koji moraju biti poznate entalpije čistih tvari u kapljevitom i parnom stanju u ovisnosti o temperaturi (sl. 90). Pritom je toplina isparivanja

$$r = h_{pk} - h_{kp} \quad (305)$$

gdje je h_{pk} entalpija parne faze u ravnoteži s kapljevitom, a h_{kp} entalpija kapljevite faze u ravnoteži s parnom fazom; indeksi se k i p odnose na kapljevititu i parnu fazu.

Izoterme se kapljevitog područja ucrtavaju uzimajući u obzir topline miješanja prema izrazu (297) i slici 84. Izoterme se pregrijanih para dobivaju spajanjem pripadnih entalpija (jednake temperature) čistih tvari pravcima, jer se u parnom stanju topline miješanja mogu zanemariti. Na tako osnovana polja izotermi prenose se linije vrenja ili rošenja iz nekoga ravnotežnog izobarnog dijagrama (ϑ, ξ -dijagrama). Izoterme zasićena heterogenog područja dobivaju se spajanjem pripadnih završetaka (vrelišta) izotermi kapljevitog područja s počecima (rosištima) izotermi pregrijanog područja, dakle točaka ravnotežnih stanja na linijama vrenja i rošenja. To su također pravci jer unutar heterogenog po-

dručja nema toplina miješanja. Tok jedne od izoterma prikazan je izlomljenom crtkanom linijom $a-2-3-b$ na slici 90.



Sl. 90. h, ξ -dijagram binarne smjese komponentata neograničene međusobne topljivosti

Isparivanje homogene binarne smjese *neograničene topljivosti*, npr. stanja 1 i temperature ϑ_1 , počinje nakon što se postigne vrelište temperature ϑ_2 na liniji vrenja. Prvi mjehurić ravnotežne pare ima stanje 3 masenog udjela ξ_3 . S daljim dovođenjem topline temperatura će narasti do stanja 4, kad će udio kapljevina u heterogenoj smjesi biti

$$\varphi = \frac{\xi_6 - \xi_4}{\xi_6 - \xi_5}, \quad (306)$$

a udio pare

$$\delta = \frac{\xi_4 - \xi_3}{\xi_6 - \xi_5}, \quad (307)$$

S nastavljenim zagrijavanjem raste temperatura smjese sve do temperature ϑ_7 na kojoj će se ispariti zadnja kapljica stanja 8. Nakon toga para se dovođenjem topline pregrijava, npr. do temperature koja odgovara stanju 9.

Ukapljivanje, počevši od stanja 9, teče strogo obrnutim slijedom. Toplina isparivanja (ili ukapljivanja) ovisi o sastavu smjese i tlaku, pa je u prikazanom primjeru $r = h_7 - h_2$.

Ako su čiste komponente u smjesi *ograničeno topljive*, pojavljuje se *trofazno ravnotežno heterogeno stanje* unutar kojeg svako stanje ima jednaku temperaturu (sl. 91). Lijevo od granice topljivosti α i desno od granice topljivosti β smjese su homogene i njihovo isparivanje teče kao na slici 90. Posebno je zanimljivo isparivanje heterogene smjese unutar granica topljivosti. Kapljevina stanja 1 (sl. 91) predstavlja dvofaznu heterogenu smjesu faza α i β temperature ϑ_1 . Zagrijana na temperaturu ϑ_2 binarna će smjesa, sastavljena od vrelih kapljevinih faza A i B , uzavreti, pa će se iz obiju vrelih kapljevina isparivati para istoga sastava D temperature ϑ_2 . S daljim dovođenjem topline entalpija će *trofazne smjese* A, B i D rasti pri stalnoj temperaturi ϑ_2 , npr. do točke 3, uz isparivanje u paru stanja D nepromijenjena masenog udjela ξ_D . Dakle, dovođenjem se topline mijenjaju samo maseni udjeli pojedinih faza. Budući da se stanje 3 nalazi unutar trofaznog izotermnog područja, svaki pravac povučen točkama 3 i D predstavlja trenutnu izotermu isparivanja i postaje *pravac razmješavanja* heterogenog stanja 3. U tom stanju udio pare stanja D iznosi

$$\delta = \frac{\xi_3 - \xi_{2'}}{\xi_D - \xi_{2'}}, \quad (308)$$

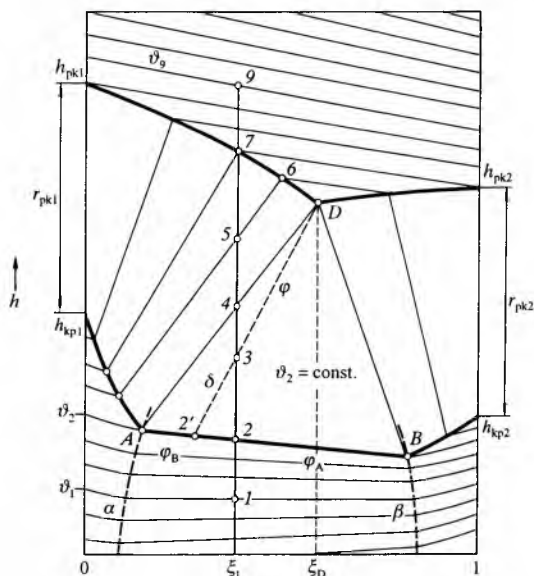
a preostale dvofazne kapljevine stanja $2'$:

$$\varphi = \frac{\xi_D - \xi_3}{\xi_D - \xi_{2'}}, \quad (309)$$

Tada su prisutne kapljevite faze A i B s udjelima (pravac razmješavanja $A-B$):

$$\varphi_A = \frac{\xi_B - \xi_{2'}}{\xi_B - \xi_A}, \quad \varphi = \frac{\xi_{2'} - \xi_A}{\xi_B - \xi_A}, \quad (310)$$

Daljim dovođenjem topline pri konstantnoj temperaturi ϑ_2 do točke 4 isparit će se i zadnja kapljica faze B ($\xi_{2'} = \xi_A$), pa će tada biti $\varphi_B = 0$. Ako se toplina i dalje dovodi, npr. do stanja 5, temperatura će, sada već dvofazne smjese, u toku isparivanja rasti, pa se isparivanje nastavlja kao kod smjese potpune topljivosti.



Sl. 91. h, ξ -dijagram binarne smjese komponentata ograničene međusobne topljivosti

Kondenzacija se takve smjese odvija odvođenjem topline točno obrnutim redoslijedom. Toplina je isparivanja za prikazani primjer $r = h_7 - h_2$.

Skrucivanje i taljenje smjese. Pri dovoljno niskoj temperaturi (krutište, ledište) svaka smjesa prelazi u čvrsto agregatno stanje, krutinu ili led. Skrucivanje i taljenje vrlo je slično ukapljivanju i isparivanju. Bitna je razlika u tome što su komponente smjese mnogo češće međusobno djelomično ili potpuno netopljive u čvrstom stanju, što je detaljno opisano u člancima *Fazne ravnoteže*, TE 5, str. 384 i *Metalografija*, TE 8, str. 424.

KEMIJSKE REAKCIJE

Glavni zakoni termodinamike vrijede kako za fazne pretvorbe, tako i za kemijske reakcije (v. *Termodinamika, kemijska*). Svaka kemijska reakcija uzrokuje promjenu stanja sustava, te priraste entalpije i entropije, pomoću kojih se daje procijeniti bi li kemijska reakcija mogla ili ne bi mogla teći spontano, sama od sebe, ili bi se u sustavu uspostavila kemijska ravnoteža. U tehničkoj je termodinamici bilo dovoljno da sustav, da bi bio u ravnoteži, postigne toplinsku, mehaničku i, možda, električnu ravnotežu. Ipak, potpuna se ravnoteža svakog sustava postiže tek pošto se uz to ostvari i kemijska ravnoteža.

Ravnoteža kemijskih reakcija. Poznato je da su skoro sve kemijske reakcije povratne (reverzibilne), tj. da proizvodi kemijskih reakcija (produkti) međusobno reagiraju i stvaraju ponovno polazne tvari (reaktante). Ako se produkti ne odvede iz sustava, nakon nekog će se vremena između reaktanata i produkata uspostaviti dinamička ravnoteža pa njihove količine u sustavu ostaju konstantne. Zakon o djelovanju masa, odnosno zakon kemijske ravnoteže, govori o odnosu koncentracija komponenata neke povratne kemijske reakcije u postignutoj kemijskoj ravnoteži. Te se zakonitosti mogu uočiti razmatranjem neke općenite reakcije:

