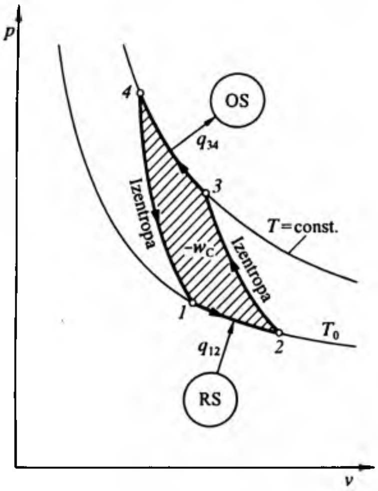
spremniku. Pretvaranje topline u mehanički rad i mehaničkog rada u toplinu u osnovi su dvije različite termodinamičke pojave.



Sl. 33. Ljevokretni Carnotov kružni proces u p,v-dijagramu

DRUGI GLAVNI STAVAK TERMODINAMIKE

Carnot je prvi shvatio bit pretvorbe topline u mehanički rad. Umro je mlad, u 36. godini, i tako prepustio R. J. E. Clausiusu da četvrt stoljeća poslije formulira *drugi glavni stavak termodinamike*. Njegova formulacija glasi: »Toplina ne može sama od sebe prijeći od hladnijega na toplije tijelo, i to niti neposredno niti posredno«. Clausius je otkrio također da omjer topline i temperature, Q/T, u prirodnim pojavama ima svojstvo da uvijek i stalno raste, te ga je nazvao *entropija* ili veličina preobrazbe. Što je toplina koja se iskorišćuje na nižoj temperaturi, to se od nje može dobiti manje rada, a entropija je veća.

Oslanjajući se na Clausiusa i Kelvina, M. Planck dao je svoju formulaciju drugoga glavnog stavka termodinamike: »Nije moguće izraditi periodički stroj koji ne bi proizvodio ništa drugo osim dizanja nekog tereta uz ohlađivanje jednog jedinog toplinskog spremnika«. Dakle, nije moguće ostvariti perpetuum mobile druge vrste.

Obje su formulacije jednako vrijedne i predstavljaju izuzetno važnu generalizaciju pojava u prirodi. Prvi i drugi glavni stavak termodinamike dva su neovisna prirodna zakona, ne mogu se jedan iz drugoga izvesti i ne trpe nikakvih izuzetaka.

Povrativi i nepovrativi procesi. Promatranjem prirodnih pojava stečeno je iskustvo da sve one teku u sasvim određenom smislu. Prema W. T. Kelvinu svaka se energija nastoji pretvoriti u toplinu, koja, zatim, konačno prelazi u neupotrebljiv oblik. Tako se npr. u kočnicama vozila njegova kinetička energija pretvara u toplinu, a zatim se zauvijek gubi u okolišu. Na isti se način prenosi toplina između različito zagrijanih tijela i konačno njihove okoline, pri izgaranju goriva itd. U prirodi se, zaista, sve zbiva u smjeru iz kojega nema povratka.

Prirodni su procesi nepovrativi, zbijaju se spontano, sami od sebe, od nekog početnog do konačnog stanja. Spontano pak vraćanje natrag nije prirodno moguće. Prema Plancku je proces koji se ni na koji način ne može potpuno vratiti na početak nepovrativ (ireverzibilan), a sustav u kojem se zbiva neki nepovrativ proces može se vratiti u polazno stanje samo ako nakon toga u nekom drugom sustavu u okolišu zaostanu neke izmjerljive i trajne promjene.

Naprotiv, povrativi (reverzibilni) procesi idealizirani su granični slučajevi prirodnih procesa. Povrativi procesi nemaju predviđena smjera. Oni se jednako dobro mogu zbivati u jednom ili u njemu suprotnom smjeru. Procesi su, naime, povrativi ili reverzibilni ako se svi sudionici u njima mogu vratiti u svoja polazna stanja a da pritom ne ostanu nikakve trajne promjene u njihovu okolišu.

Analitička formulacija drugoga glavnog stavka termodinamike. Za tvar kojoj se toplinsko stanje može odrediti dvjema neovisnim veličinama stanja, npr. p i v, vrijedi izraz (17) za prvi glavni stavak termodinamike. No, tada je i $u=f(p, v)$ pa je

$$\mathrm{d}q = \mathrm{d}f(p,v) + p\,\mathrm{d}v. \qquad (126)$$

Prije je utvrđeno da je izraz (17) nepotpuni diferencijal i da njegova vrijednost ovisi o putu integracije. Postoje, međutim, takve funkcije y i x koje ovise o veličinama stanja p i v:

$$y = \varphi(p,v), \quad x = \psi(p,v), \qquad (127)$$

pa se izraz (126) može napisati u obliku

$$\mathrm{d}q = \mathrm{d}f(p,v) + p\,\mathrm{d}v = \varphi(p,v)\,\mathrm{d}\psi(p,v) = y\,\mathrm{d}x. \qquad (128)$$

Takve funkcije y i x također su čiste veličine stanja jer ovise samo o neovisnim veličinama stanja p i v.

Funkcija y predstavlja integracijski nazivnik i ima svojstvo da nepotpuni diferencijal pretvara u potpuni:

$$\frac{\mathrm{d}q}{y} = \mathrm{d}x, \qquad (129)$$

što integracijom daje

$$\int_{q_1}^{q_2} \frac{\mathrm{d}q}{y} = \int_{x_1}^{x_2} \mathrm{d}x = x_2 - x_1. \qquad (130)$$

Izraz (130) vrijedi za bilo koji put integracije, a vrijednost mu ovisi samo o početnom stanju *1* i konačnom stanju *2*.

S druge strane, za takve tvari kojih je stanje odredivo dvjema neovisnim veličinama stanja, npr. p i v, vrijedi i termička jednadžba stanja (30), pa se njezinim logaritmiranjem i diferenciranjem dobiva

$$\mathrm{d}T = T\frac{\mathrm{d}p}{p} + T\frac{\mathrm{d}v}{v}. \qquad (131)$$

Ako se u (17) umjesto $\mathrm{d}T$ uvrsti izraz (131) i postavi da je $\mathrm{d}u = c_v \mathrm{d}T$, a $p=R_i T/v$, dobiva se

$$\mathrm{d}q = T\left[c_v \frac{\mathrm{d}p}{p} + c_v \frac{\mathrm{d}v}{v} + R_i \frac{\mathrm{d}v}{v}\right], \qquad (132\,\mathrm{a})$$

odnosno

$$\mathrm{d}q = T\left[c_v\,\mathrm{d}(\ln p) + c_v\,\mathrm{d}(\ln v) + R_i\,\mathrm{d}(\ln v)\right]. \qquad (132\,\mathrm{b})$$

Uz $R_i = c_p - c_v$ dobiva se nakon integracije i deriviranja

$$\mathrm{d}q = T\,\mathrm{d}\left(c_v \ln p + c_p \ln v + \mathrm{const.}\right). \qquad (133)$$

Ako se izraz među zagradama označi kao veličina s, slijedi da je

$$\mathrm{d}q = T\,\mathrm{d}s. \qquad (134)$$

Usporedbom (128) i (134) dobiva se

$$\mathrm{d}q = y\,\mathrm{d}x = T\,\mathrm{d}s. \qquad (135)$$

Očito su tako pronađene funkcije y i x. Funkcija y ovisi samo o temperaturi i identična je termodinamičkoj, tzv. apsolutnoj temperaturi T kojoj je vrijednost, tzv. apsolutnu nulu, Kelvin utvrdio na temperaturi od −273,15 °C. Dakle T/K = ϑ/°C + 273,15. Temperatura T je univerzalna Carnotova temperaturna funkcija koja ne ovisi o tvari.

Funkciju x otkrio je već Clausius kao omjer Q/T ili ovdje kao

$$\frac{\mathrm{d}q}{T} = \mathrm{d}s \qquad (136)$$

i nazvao je *entropija*. Entropija je također čista veličina stanja jer, npr. prema (133), ovisi samo o dvjema čistim veličinama stanja, p i v. Istina, ona se ne može izravno izmjeriti.

Izraz (135) predstavlja analitičku formulaciju drugoga glavnog stavka termodinamike prema kojem je toplina $\mathrm{d}q$ dovedena nekom tijelu temperature T jednaka umnošku apsolutne temperature T i prirasta entropije tog tijela $\mathrm{d}s$. Entropija je osobita veličina stanja koja omogućuje ocjenu pretvorbe topline u mehanički rad, te ocjenu stupnja nepovrativosti različitih procesa. Entropija stalno raste! Prema Kelvinu: Entropija zatvorenog sustava stalno raste, pa kad postigne svoj maksimum, u sustavu će nastati potpuna ravnoteža, u njemu se ništa više neće moći događati. Taj će sustav doživjeti svoju toplinsku smrt!

T,s-**dijagram za jednostavne homogene tvari.** Kad se izjednače izrazi (17) i (134) i uzme u obzir formulacija I. stavka termodinamike pomoću specifične entalpije, $dq = dh - v\,dp$, te pretpostave kvazistatičke (ravnotežne) promjene stanja, slijedi

$$dq = T\,ds = du + p\,dv = dh - v\,dp, \qquad (137)$$

pa je prirast entropije

$$ds = \frac{du + p\,dv}{T} = \frac{dh - v\,dp}{T}. \qquad (138)$$

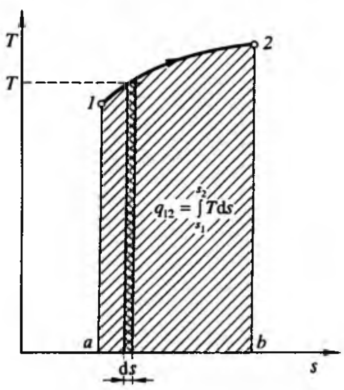
Integracijom izraza (137) dobiva se za zatvoreni sustav

$$\int_{s_1}^{s_2} T\,ds = u_2 - u_1 + \int_{v_1}^{v_2} p\,dv, \qquad (139)$$

a za protočni stacionarni sustav

$$\int_{s_1}^{s_2} T\,ds = h_2 - h_1 - \int_{p_1}^{p_2} v\,dp. \qquad (140)$$

Izrazi (138) do (140) osnova su za izvedbu *T,s*-dijagrama (sl. 34) u kojemu integral na lijevoj strani izraza (140) predstavlja privedenu toplinu proporcionalnu površini *1–2–b–a* ispod krivulje, nacrtane zasad po volji, koja prikazuje tok promjene stanja, npr. nekog plina, od stanja *1* do *2*.



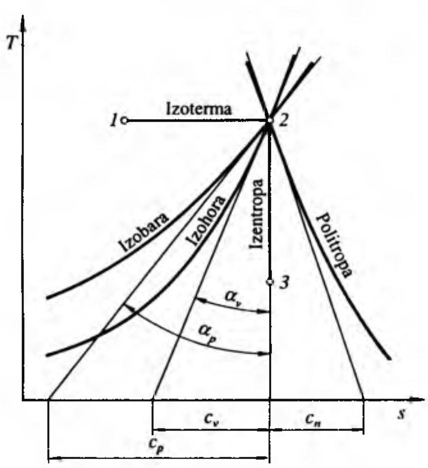
Sl. 34. Prikaz topline q_{12} površinom u *T,s*-dijagramu

U *T,s*-dijagramu mogu se prikazati već spomenute osnovne promjene stanja (sl. 35). Izoterma (T=const.) prikazana je horizontalnim pravcem. Izentropa, za koju mora biti $dq = T\,ds = 0$, dobiva novi tok uz uvjet da je $ds = 0$, jer T može imati samo pozitivnu vrijednost. Tako se ravnotežna adijabata *2–3* naziva i izentropa, s=const. Kad se radi o izohornoj promjeni stanja, $dv = 0$, dobiva se prema (47)

$$T\,ds = du = c_v\,dT, \qquad (141)$$

pa za izohoru vrijedi

$$\left(\frac{ds}{dT}\right)_v = \frac{c_v}{T} = \tan\alpha_v. \qquad (142)$$



Sl. 35. Osnovne promjene stanja u *T,s*-dijagramu

Za izobaru pak, uz $dp = 0$, izraz (137), uzimajući u obzir (58), prelazi u oblik

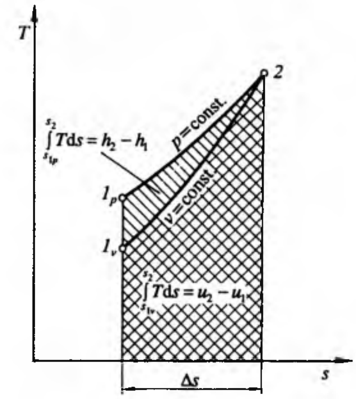
$$T\,ds = dh = c_p\,dT, \qquad (143)$$

pa za izobaru vrijedi

$$\left(\frac{ds}{dT}\right)_p = \frac{c_p}{T} = \tan\alpha_p. \qquad (144)$$

To znači da je izohora, u skladu sa (133), logaritamska krivulja kojoj je suptangenta c_v, dok je izobari suptangenta c_p (sl. 35).

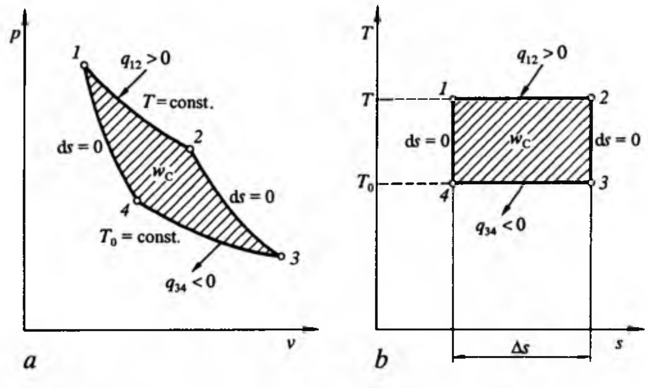
T,s-dijagram je izvrsno pomagalo u kojem se izmjenjivane topline, prikazane kao površine, mogu uspoređivati i ocjenjivati. Tako se, npr., može pokazati da je za jednak prirast entropije toplina dovedena izohornoj promjeni stanja uvijek manja od topline dovedene izobarnoj promjeni stanja (sl. 36) za isto krajnje stanje *2*.



Sl. 36. Odnos izmijenjenih toplina pri p=const. i v=const.

Carnotov proces u T,s-dijagramu. Carnotov proces u *p,v*-dijagramu (sl. 37 a) jednostavno se prikazuje u *T,s*-dijagramu (sl. 37 b). Površina ispod izoterme T=const. od *1* do *2* proporcionalna je toplini dovedenoj procesu $q_{12} = T\Delta s$, a površina ispod izoterme T_0=const. od *3* do *4* odvedenoj toplini $-q_{34} = T_0\Delta s$. Značenje Carnotove korisnosti (pretvorba topline u rad) sada je uz primjenu drugoga glavnog stavka termodinamike očita, jer je prema (123)

$$\eta_C = \frac{|w_C|}{|q_{12}|} = \frac{q_{12} - q_{34}}{q_{12}} = \frac{T\Delta s - T_0\Delta s}{T\Delta s} = 1 - \frac{T_0}{T}. \qquad (145)$$



Sl. 37. Carnotov proces u *p,v*-dijagramu (*a*) i u *T,s*-dijagramu (*b*)

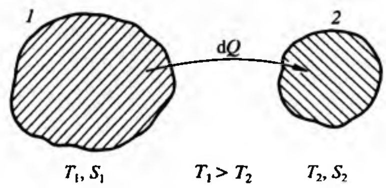
Izmjena topline i nepovratívost. Izmjena topline (v. *Termodinamika, prijenos topline)* između tijela različitih temperatura, između sustava koji nisu u termičkoj ravnoteži ili između njihovih podsustava prirodna je pojava koja teče spontano, pa je prema tome i nepovrativa. Analitički izraz za drugi glavni stavak termodinamike (135) daje mogućnost da se ta nepovrativost i dokaže, a po potrebi i ocijeni. Kad dva tijela različite temperature dođu u dodir, izmjenjuju toplinu prirodno jedino tako da toplije tijelo temperature T_1 predaje diferencijalni iznos topline $-\mathrm{d}Q$ hladnijem tijelu temperature T_2. Pritom treba da bude $T_1 > T_2$ (sl. 38). Tijelo *1* predaje diferencijalni iznos topline $-\mathrm{d}Q$ pri temperaturi T_1, pa je prema (135)

$$\mathrm{d}S_1 = -\frac{\mathrm{d}Q}{T_1}. \tag{146}$$

Tijelo *2* istodobno preuzima tu toplinu kao $+\mathrm{d}Q$ pri temperaturi T_2, te je

$$\mathrm{d}S_2 = \frac{\mathrm{d}Q}{T_2}. \tag{147}$$

Uzima se diferencijalni iznos topline $\mathrm{d}Q$ da bi temperature T_1 i T_2 ostale pri toj izmjeni nepromijenjene.



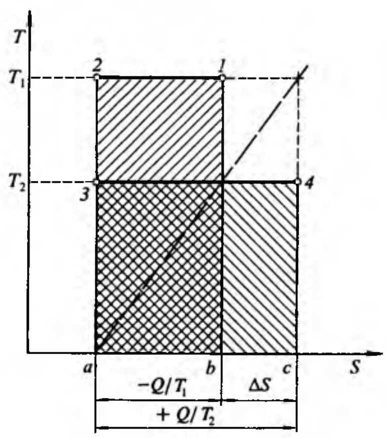
Sl. 38. Nepovrativa izmjena topline

Ukupni je prirast entropije zbroj promjena entropija svih sudionika u prijenosu topline $\mathrm{d}Q$, dakle i tijela *1* i tijela *2*, pa se prema (146) i (147) dobiva

$$\mathrm{d}S = \mathrm{d}S_2 - \mathrm{d}S_1 = \frac{\mathrm{d}Q}{T_2} - \frac{\mathrm{d}Q}{T_1} = \mathrm{d}Q\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) > 0, \tag{148}$$

jer je $T_1 > T_2$.

Prijenos topline između dvaju tijela različitih temperatura nepovrativ je događaj, što pokazuje povećanje entropije $\mathrm{d}S > 0$ (148). Taj se prirast entropije, uz konstantne temperature T_1 i T_2, dobro vidi u *T,S*-dijagramu (sl. 39). Površina *1–2–a–b* predstavlja toplinu $-Q$ odvedenu tijelu *1*, a površina *3–4–c–a* jednaka je površini *1–2–a–b* jer je jednaka i količina topline $+Q$ predana tijelu *2*. Entropija se tijela *1* umanjila za iznos $-Q/T_1$, ali se zato entropija tijela *2* istodobno povećala za veći iznos Q/T_2. Razlika ΔS pokazatelj je nepovrativosti prijenosa topline koji se u prirodi zbiva spontano.



Sl. 39. Nepovrativost izmjene topline u *T,S*-dijagramu

Promjena entropije jednostavnih homogenih tvari. Prirast entropije jednostavnih tvari može se odrediti integracijom izraza (138):

$$s_2 - s_1 = \frac{1}{T}\left(\int_{u_1}^{u_2} \mathrm{d}u + \int_{v_1}^{v_2} p\,\mathrm{d}v\right) = \frac{1}{T}\left(\int_{h_1}^{h_2} \mathrm{d}h - \int_{p_1}^{p_2} v\,\mathrm{d}p\right). \tag{149}$$

Ako se uzmu u obzir izrazi (47) za $\mathrm{d}u$, (58) za $\mathrm{d}h$ i termička jednadžba stanja, dobiva se

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_v \frac{\mathrm{d}T}{T} + R_i \int_{v_1}^{v_2} \frac{\mathrm{d}v}{v} = \int_{T_1}^{T_2} c_p \frac{\mathrm{d}T}{T} - R_i \int_{p_1}^{p_2} \frac{\mathrm{d}p}{p}. \tag{150}$$

Ako se uzme da su specifični toplinski kapaciteti c_v i c_p za idealne plinove konstante, integracija izraza (150) daje

$$s_2 - s_1 = c_v \ln\frac{T_2}{T_1} + R_i \ln\frac{v_2}{v_1} = c_p \ln\frac{T_2}{T_1} - R_i \ln\frac{p_2}{p_1}. \tag{151}$$

Za ostale jednostavne tvari kojima se toplinsko stanje može jednoznačno odrediti dvjema neovisnim veličinama stanja računanje je prirasta entropije prigodom promjene stanja nešto složenije. Ako se izrazi $u = u(T, v)$ i $h = h(T, p)$ diferenciraju, dobiva se

$$\mathrm{d}u = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \mathrm{d}v, \tag{152a}$$

$$\mathrm{d}h = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p, \tag{152b}$$

pa se nakon uvrštenja u (138) dobiva

$$\mathrm{d}s = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - \frac{v}{T}\right]\mathrm{d}p. \tag{153}$$

Odatle slijede *Maxwellove relacije*

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T}, \tag{154a}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + \frac{p}{T}, \tag{154b}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T}, \tag{154c}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - \frac{v}{T}. \tag{154d}$$

Daljim se diferenciranjem izraza (154a) po v i (154b) po T te nakon toga njihovim izjednačenjem dobiva

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = p\beta, \tag{155}$$

gdje je β *izohorni koeficijent napetosti* (33). Daljim se pak diferenciranjem izraza (154c) po p i (154d) po T te njihovim izjednačenjem dobiva

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - v = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -v\alpha, \tag{156}$$

gdje je α *izobarni koeficijent rastezanja* (32). Ako se (155) i (156) uvrste u (153) te uzmu u obzir izrazi (154a) i (154c), dobiva se

$$\mathrm{d}s = \frac{c_v}{T}\mathrm{d}T + \beta\frac{p}{T}\mathrm{d}v = \frac{c_p}{T}\mathrm{d}T - \alpha\frac{v}{T}\mathrm{d}p. \tag{157}$$

Integracijom izraza (157) dobiva se prirast entropije za tvari za koje je poznata termička jednadžba stanja:

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_v \frac{dT}{T} + \int_{v_1}^{v_2} \beta \frac{p}{T} dv = \int_{T_1}^{T_2} c_p \frac{dT}{T} - \int_{p_1}^{p_2} \alpha \frac{v}{T} dp. \quad (158)$$

Za idealne je plinove $\alpha = 1$ i $v/T = R_i/p$ te $\beta = 1$ i $p/T = R_i/v$, pa izraz (158) prelazi u oblik (151).

Za većinu se kapljevitih i čvrstih tvari može dovoljno točno prihvatiti da su nestlačive te je $\alpha = 0$, zbog čega je $c_p = c_v = c_F$, pa izraz (158) prelazi u oblik

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_F \frac{dT}{T} = c_F \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (159)$$

gdje je c_F specifični toplinski kapacitet kapljevitih i čvrstih tvari.

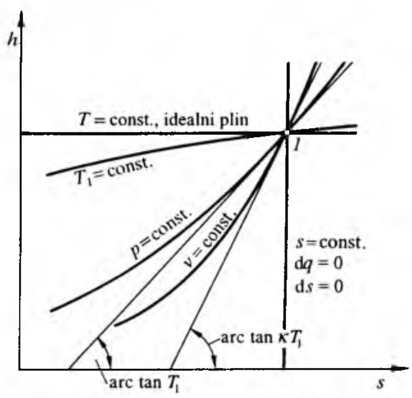
***h,s*-dijagram za jednostavne homogene tvari.** Za praćenje termodinamičkih promjena stanja otvorenih sustava pogodna je primjena h,s-dijagrama (sl. 40). Za jednostavne tvari vrijedi, prema (137), da je

$$dh = T\,ds + v\,dp, \quad (160)$$

odakle slijedi položaj izobare ($dp = 0$) u h,s-dijagramu, jer je

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p = T. \quad (161)$$

To znači da je izobara u h,s-dijagramu krivulja koja u svakoj točki ima tangentu s nagibom koji ima vrijednost termodinamičke temperature T u toj točki (sl. 40).



Sl. 40. Osnovne promjene stanja u h,s-dijagramu

Za izohoru ($dv = 0$) vrijedi

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_v = T + v\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v = T + \frac{vp}{T}\cdot\frac{T}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v. \quad (162)$$

Kad se u (162) uvrste (131) i (154 a), dobiva se

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_v = T\left(1 + \frac{vp}{Tc_v}\beta\right). \quad (163)$$

Za idealni je plin $\beta = 1$, a $R_i = pv/T = (\kappa - 1)c_v$, pa je

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_v = \kappa T. \quad (164)$$

Suptangenta je u svakoj točki izohorne promjene stanja κT, što znači da je u istoj točki h,s-dijagrama izohora strmija od izobare (sl. 40).

Tok izotermne promjene stanja slijedi iz (160):

$$T\,ds = dh - v\,dp, \quad (165)$$

odakle je

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_T = T + v\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_T. \quad (166)$$

Ako se uzmu u obzir izrazi (154 d) i (156), dobiva se

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_T = T - v\frac{T}{v\alpha} + T\left(1 - \frac{1}{\alpha}\right). \quad (167)$$

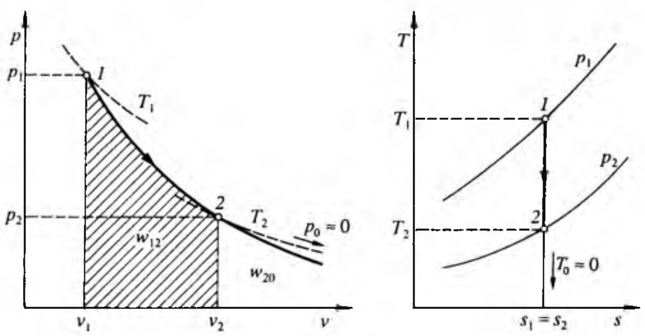
Za idealni je plin $\alpha = 1$, što znači da je $(\partial h/\partial s)_T = 0$, pa je izoterma u h,s-dijagramu horizontalan pravac. Tok izentrope prikazuje se vertikalnim pravcem, dakle $ds = 0$ (sl. 40).

Okoliš i pretvorba energije. Od samog početka poimanja o pretvorbi energije u prirodi, a posebno nakon spoznaje da je toplina najšire rasprostranjeni oblik energije, postavljala su se pitanja kada se u nekom termodinamičkom sustavu može ostvariti mehanički rad, koliko se rada može ostvariti te kako provoditi pretvorbu energije da se dobije najviše rada.

Odgovor je na prvo pitanje već poznat. Mehanički se rad može dobiti samo u termodinamičkom sustavu koji još nije u ravnoteži ili unutar samog sebe ili s drugim sustavom. Dakle, samo neravnoteža između dvaju termodinamičkih sustava ili između dijelova jednoga te istog sustava može uzrokovati takve promjene stanja u sustavu koje omogućuju i dobivanje mehaničkog rada.

Odgovor je na drugo pitanje sadržan u činjenici da se tehnički procesi pretvorbe energije provode u termodinamičkom sustavu koji se naziva okolišem. Okoliš je sve što nas okružuje, zemlja, voda, zrak, sva moguća materijalna tijela, pa i sami ljudi, životinje i biljke. Okoliš nije u termodinamičkoj ravnoteži i podložan je neprestanim spontanim prirodnim izmjenama energije između svojih podsustava, s konačnim ciljem da se postigne ravnoteža. Ipak se i u takvu okolišu pronalazi vrlo mnogo tvari koje, unatoč izmjeni topline s ostalim podsustavima, samo zanemarivo malo mijenjaju svoje toplinsko stanje. Njihov je toplinski kapacitet golem, pa se smatraju mjerodavnim tehničkim ili termodinamičkim okolišem. Na prvom mjestu tako se ponaša atmosferski zrak temperature T_a i tlaka p_a, a često i raspoloživa voda u okolišu predstavlja tehnički okoliš. Okoliš zbog svojih termodinamičkih svojstava (stanja) omogućuje pretvorbu energije u mehanički rad.

Pri opisu izentropne promjene stanja ($dq = 0$, $ds = 0$) prešutno se prihvaća idealizirani model u kojem se tvar u toplinskom stanju *1* (p_1, v_1, T_1) naprosto zatekla u promatranom zatvorenom termodinamičkom sustavu oko kojega je prazan prostor, vakuum (sl. 41).



Sl. 41. Prekinuta izentropna ekspanzija u p,v-dijagramu i T,s-dijagramu

Plin zatvoren u cilindru pomičnim stapom što ga s vanjske strane podržava promjenljiva sila ekspandira izentropno od početnog stanja *1* (p_1, v_1, T_1) do stanja *2* (p_2, v_2, T_2). Ostvareni specifični rad w_{12}, uz $q = 0$ i $s = \text{const.}$, prema (97) iznosi

$$w_{12} = c_v T_1\left[1 - \frac{T_2}{T_1}\right]. \quad (168)$$

Ekspanzija je prekinuta u stanju *2*, iako to termodinamički nije bilo ničim uvjetovano. Ona se mogla nastaviti i dalje do vrlo niskog tlaka $p_0 \approx 0$, pa možda i do $T_0 \approx 0$. U takvu bi hipotetskom slučaju rad bio konačan i jednak unutrašnjoj energiji plina u_1 na početku ekspanzije, jer bi bilo

$$w_{10} = c_v T_1 = u_1. \quad (169)$$

Rad u okolišu. Zbog postojanja okoliša tlaka p_a i temperature T_a kao termodinamičkog sustava u kojem se nalazi jedinica mase plina stanja *1* (p_1, v_1, T_1) kao podsustav u neravnoteži s okolišem, ostvaruje se rad prilikom izentropne ekspanzije od stanja *1* do stanja *2* (sl. 42). Silu $F_p = pA$ (A je površina presjeka cilindra), kojom plin tlači pomični stap, podržava u toku ekspanzije vanjska sila F_0 u kvazistatičkoj ravnoteži. Na vanjsku površinu stapa, međutim, djeluje i okolišni tlak p_a, pa se sila F_0 sastoji od dviju komponenata, sile F kojom se na putu *1* obavlja korisni vanjski rad i sile F_a kojom se potiskuje okoliš. Ravnoteža se uspostavlja kad je $F_p = F_0 = F + F_a$, pa je na putu s od stanja *1* do *2*

$$\int_{s_1}^{s_2} F_p \,\mathrm{d}s = \int_{s_1}^{s_2} F \,\mathrm{d}s + \int_{s_1}^{s_2} F_a \,\mathrm{d}s. \qquad (170)$$

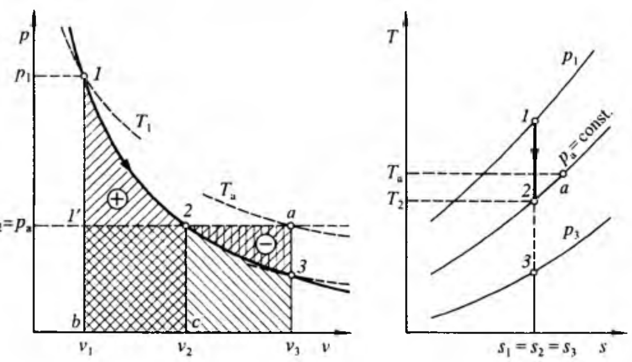
Prema (168) rezultirajući rad izentropne ekspanzije u okolišu stanja p_a i T_a bit će

$$w = \int_1^2 F \,\mathrm{d}s = w_{12} - p_a(v_2 - v_1) = c_v(T_1 - T_2) + p_a(v_1 - v_2). \quad (171)$$

Rad w prikazan je površinom *1–2–1'* u p,v-dijagramu (sl. 42). Površina *1'–2–c–b* predstavlja rad $p_a(v_1 - v_2)$ koji se utroši za potiskivanje okoliša. Treba uočiti još dalji utjecaj okoliša na dobivanje rada. On se u okolišu može dobiti ekspanzijom najviše do tlaka $p_2 = p_a$. Za svaku dalju ekspanziju, npr. od stanja *2* do *3*, postaje rad za potiskivanje okoliša $p_a(v_3 - v_2)$ veći od ostvarenog rada $\int_2^3 p\,\mathrm{d}v$, pa je prema (171) rezultirajući rad negativan, što znači da ga treba utrošiti, a iznosi

$$w = p_a(v_3 - v_2) - c_v(T_2 - T_3). \qquad (172)$$

On je prikazan površinom *2–a–3*.



Sl. 42. Izentropna ekspanzija u okolišu tlaka p_a i temperature T_a; prikaz u p,v-dijagramu i T,s-dijagramu

Maksimalni rad zatvorenog sustava. Odgovor na treće pitanje, koliko se najviše rada može dobiti od sustava koji nije u ravnoteži, glasi da sustav treba iskoristiti za dobivanje rada na posve povrativ način do uspostavljanja ravnoteže. To znači da u primjeru na slici 42 treba prevesti tvar iz polaznog stanja *1* potpuno povrativim putem do novog stanja *3* i tako uspostaviti ravnotežu, $p_3 = p_a$ i $T_3 = T_a$.

Nije važno kojim se putem mijenja stanje tvari od *1* do *3*, ali je važno da to bude potpuno povrativo. Jedan je od mogućih načina prikazan na slici 43 u p,v-dijagramu i T,s-dijagramu. Plin najprije ekspandira izentropno dok mu se ne izjednači temperatura T_2 s temperaturom okoliša T_a u stanju *2* pri tlaku $p_2 > p_a$, a zatim se ekspanzija nastavlja povrativom izotermom $T_a = \mathrm{const.}$ od stanja *2* do *3* do izjednačenja tlaka s okolišnim tlakom, $p_3 = p_a$. Izotermna je ekspanzija tako potpuno povrativa, jer se potrebna toplina $T_a(s_3 - s_2)$ dovodi radnoj tvari iz okoliša iste temperature, dakle uz $\Delta T = 0$, pa je i prirast entropije sustava (okoliš + plin), prema jednadžbi (148), $\Delta S_{\mathrm{sust}} = 0$.

Dobiveni rad, prikazan površinom *1–2–3–1'*, maksimalni je mogući jednokratno dobiveni specifični rad plina polaznog stanja p_1 i T_1, za zadano stanje okoliša p_a i T_a (sl. 43). On je jednak zbroju izentropnog rada od *1* do *2* i izotermnog rada od *2* do *3*, te potrošenog rada za potiskivanje okoliša od *1* do *3*, dakle

$$w_{\max} = \int_{v_1}^{v_2} p\,\mathrm{d}v + \int_{v_2}^{v_3} p\,\mathrm{d}v - p_a \int_{v_1}^{v_3} \mathrm{d}v. \qquad (173)$$

Odatle, uzimajući u obzir relacije (97), (77) i (72), uz $T_2 = T_3 = T_a$, $p_3 = p_a$ i $v_3 = v_a$, slijedi

$$w_{\max} = c_v(T_1 - T_a) + R_i T_a \ln\frac{p_2}{p_a} - p_a(v_a - v_1), \qquad (174)$$

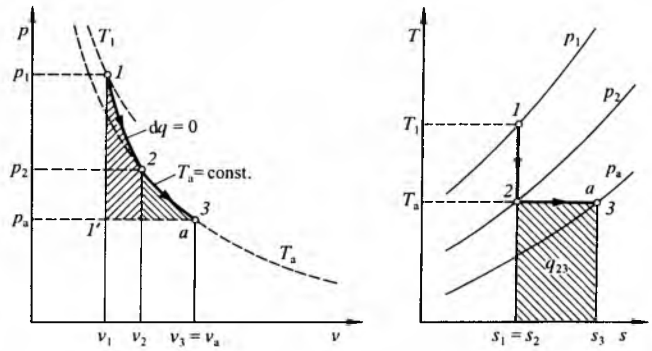
a budući da se toplina dovodi iz okoliša samo za vrijeme izotermne ekspanzije od *2* do *3* uz $T_2 = T_3 = T_a$, to iz (151) slijedi

$$s_2 - s_3 = s_1 - s_a = -R_i \ln\frac{p_2}{p_a}, \qquad (175)$$

pa se konačno dobiva izraz za maksimalni rad zatvorenog sustava u okolišu tlaka p_a i temperature T_a koji glasi

$$w_{\max} = u_1 - u_a - T_a(s_1 - s_a) + p_a(v_1 - v_a). \qquad (176)$$

Nikakvim se dosjetkama ne može dobiti više rada. To je zaista najveći specifični rad koji bi se mogao dobiti od zatvorenog sustava.



Sl. 43. Maksimalni mogući rad u okolišu stanja p_a, T_a; prikaz u p,v-dijagramu i T,s-dijagramu

Tehnički rad otvorenog sustava. Rad $w_{\max}$ je jednokratno dobiveni najveći specifični mehanički rad iz neke tvari u zatvorenom termodinamičkom sustavu. Tvar postaje neupotrebljiva za dalje dobivanje rada pošto postigne ravnotežu s okolišem.

Naprotiv, ako se iz nekog davaoca rada (podsustava u okolišu) stalno privodi u otvoreni termodinamički sustav neprekinuta struja tvari stalnog tlaka i temperature, moguće je opetovano i trajno ostvarivati mehanički rad. Uz svaki se iznos mase tvari koja ulazi u promatrani otvoreni sustav izvana dovodi specifični rad utiskivanja $p_1 v_1$ (sl. 44), što odgovara površini *a–1–d–c*. Nakon ekspanzije od *1* do *2* i ostvarivanja rada w_{12}, što odgovara površini *1–2–e–d*, za svaki se iznos mase neke struje stanja *2* mora u sustavu utrošiti specifični rad istiskivanja $p_2 v_2$, što odgovara površini *2–e–c–b*, kako bi se omogućilo da sljedeći iznos mase tvari uđe u sustav i ostvari specifični rad te da nakon toga bude također istisnut iz njega. Tako se rad ostvaruje trajno sve dok davalac rada dobavlja sustavu struju tvari nepromijenjena toplinskog stanja p_1 i T_1.

Rezultirajući tehnički rad w_{teh} dobiva se zbrajanjem rada utiskivanja, rada ekspanzije i rada utrošena na istiskivanje:

$$w_{\mathrm{teh}} = p_1 \int_a^1 \mathrm{d}v + \int_1^2 p\,\mathrm{d}v + p_2 \int_2^b \mathrm{d}v + \int_b^a p\,\mathrm{d}v. \qquad (177)$$

Kad je $q = 0$, što vrijedi za izentropnu promjenu, integracijom se dobiva

$$w_{\mathrm{teh}} = p_1 v_1 + c_v(T_1 - T_2) - p_2 v_2 + 0 = (u_1 + p_1 v_1) - (u_2 + p_2 v_2) =$$
$$= h_1 - h_2 = c_p(T_1 - T_2). \qquad (178)$$

Taj je rad prikazan u p,v-dijagramu (sl. 44) površinom *a–1–2–b* lijevo od linije ekspanzije *1–2*.

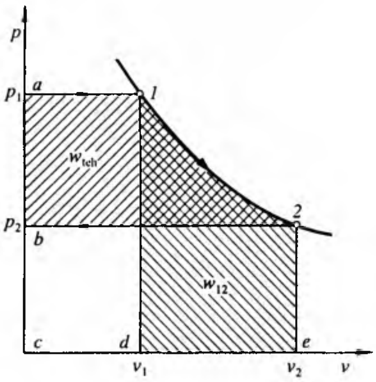
Izentropna je promjena poseban slučaj politropne promjene stanja za koju vrijedi općenita diferencijalna jednadžba (102), pa je za idealne plinove

$$n\int_{v_1}^{v_2} p\,\mathrm{d}v = -\int_{p_1}^{p_2} v\,\mathrm{d}p, \tag{179}$$

odnosno

$$n w_{12} = w_{\mathrm{teh}}, \tag{180}$$

jer je $-\int_{p_1}^{p_2} v\,\mathrm{d}p = w_{\mathrm{teh}}$. Negativni predznak znači da se pozitivan tehnički rad dobiva ekspanzijom, dakle uz sniženje tlaka.



Sl. 44. Tehnički rad otvorenoga termodinamičkog sustava

Izraz (180) znači da je tehnički rad otvorenog sustava općenito n puta veći od već opisanog rada politrope prema izrazu (100). Površina lijevo od linije promjene stanja *1–2* u p,v-dijagramu n puta je veća od površine ispod linije *1–2*. Budući da je za izentropu $n=\kappa$, tehnički se rad izentrope, uzimajući u obzir izraz (97), računa prema izrazu

$$(w_{\mathrm{izentr}})_{\mathrm{teh}} = p_1 v_1 \frac{\kappa}{\kappa-1}\left[1-\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}\right]. \tag{181}$$

Za izotermnu je ekspanziju $n=1$, pa je $w_{12}=w_{\mathrm{teh}}$, jer je izoterma istostranična hiperbola. Površina ispod izoterme jednaka je površini lijevo od nje, tako da je, prema (76)

$$(w_T)_{\mathrm{teh}} = p_1 v_1 \ln\frac{p_2}{p_1}. \tag{182}$$

Izrazi (181) i (182) predstavljaju specifični tehnički rad, tj. rad koji bi se dobio po svakom kilogramu struje. Ako je maseni protok plina $\dot{m}$, tehnička se snaga otvorenog sustava dobiva množenjem izraza za specifični tehnički rad s masenim protokom.

EKSERGIJA

Maksimalni rad otvorenog sustava. Zanimljivo je i važno pitanje koliko bi se najviše tehničkog rada moglo dobivati iz otvorenog (protočnog) sustava kroz koji protječe plin početnog ulaznog stanja p_1 i T_1. Odgovor je i tada da struju tvari treba iskoristiti za ostvarivanje snage na potpuno povrativ način do uspostavljanja ravnoteže s okolišem stanja p_a i T_a. Pritom treba ostvariti ekspanziju na dosljedno povrativ način, da bi na kraju struja tvari bila u ravnoteži s okolišem ($p_3=p_a$, $T_3=T_a$). Jedan je od načina prikazan na slici 45. Za specifični rad struje vrijedi

$$w_e = p_1\int_{v_b}^{v_1}\mathrm{d}v + \int_{v_1}^{v_2} p\,\mathrm{d}v + \int_{v_2}^{v_3} p\,\mathrm{d}v + p_3\int_{v_3}^{v_d}\mathrm{d}v + \int_{v_d}^{v_b} p\,\mathrm{d}v. \tag{183}$$

Ako se uzmu u obzir izrazi (77) i (97), zatim jednakosti $u_2=u_a$ zbog $T_2=T_3=T_a$ te $s_1=s_2$ zbog $\mathrm{d}q=0$ i $v_3=v_a$, dobiva se nakon integracije

$$w_e = h_1 - h_a + R_i T_a \ln\frac{v_a}{v_2}. \tag{184}$$

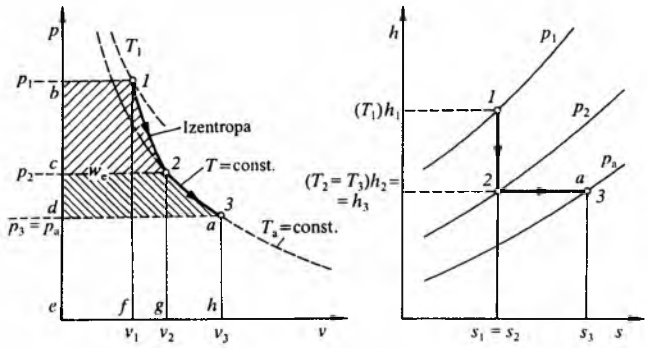
Pritom se svakom kilogramu struje iz okoliša od *2* do *3*, uz $T_2=T_3=T_a$, dovodi specifična toplina, pa je prema (151)

$$s_1 - s_2 = -R_i \ln\frac{v_a}{v_2} \tag{185}$$

i konačno

$$e = w_e = h_1 - h_a - T_a(s_1 - s_a). \tag{186}$$

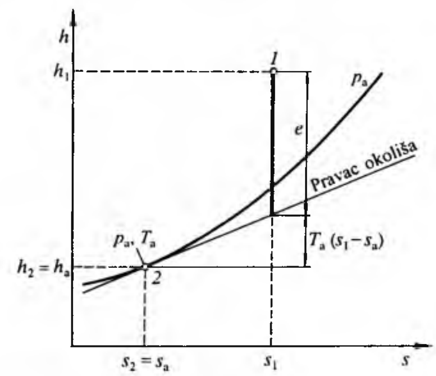
Izraz (186) predstavlja najveći mogući specifični tehnički rad koji bi se opetovano (trajno) mogao dobivati od neprekinute struje tvari. Taj najveći tehnički rad koji bi se mogao ostvariti samo u teorijski povrativim uvjetima nazvao je Z. Rant *eksergija*. Specifična entalpija h_1 i specifična entropija s_1 odnose se na stanje s kojim struja tvari ulazi u otvoreni protočni sustav, a h_a i s_a veličine su stanja iste struje nakon uspostavljanja ravnoteže s okolišem na izlazu. Prema tome, stanje je okoliša presudno za određivanje specifične eksergije neke tvari.



Sl. 45. Najveći mogući rad otvorenoga protočnog sustava; prikaz u p,v-dijagramu i h,s-dijagramu

Eksergija se može prikazati i odrediti grafički u h,s-dijagramu (sl. 46) kao dužina između ulaznog stanja *1* i pravca okoliša. Pravac je okoliša tangenta na krivulju u točki *2* koja odgovara stanju okoliša, $p_a=$const., s nagibom $\tan\alpha=\mathrm{d}h/\mathrm{d}s=T_a$ (svojstvo h,s-dijagrama).

Najčešće nije moguće naznačiti povrativi put tvari od početnog *1* do ravnotežnog stanja *2* s okolišem. To, međutim, uopće nije ni potrebno jer izraz (186) omogućuje izračunavanje eksergije već na osnovi toplinskog stanja tvari p_1, T_1 i njezina okoliša p_a, T_a.



Sl. 46. Eksergija u h,s-dijagramu

Ako se pak nekom masenom protoku $\dot{m}$ dovodi (ili odvodi) toplinski tok $\dot{Q}$, npr. za zagrijavanje od nekog stanja *1* do stanja *2* pri tlaku $p=$const. (sl. 47), izmjenjivat će se toplina:

$$\dot{Q} = \dot{m}(h_2 - h_1), \tag{187}$$

pa će struji porasti entropija za

$$\Delta\dot{S} = \dot{m}(s_2 - s_1), \tag{188}$$

a eksergijski potencijal za

$$\dot{E} = \dot{m}(e_2 - e_1). \tag{189}$$