

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

$$\frac{dp}{p} + \kappa \frac{dv}{v} = 0. \quad (92)$$

Integracijom (92) dobiva se jednadžba izentrope:

$$p v^\kappa = \text{const.} \quad (93)$$

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

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

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

$$dw_{\text{izentr}} = p dv = -du, \quad (95)$$

odakle slijedi da je specifični rad izentropne promjene stanja

$$w_{\text{izentr}} = \int_{v_1}^{v_2} p dv = - \int_{u_1}^{u_2} du = -c_v \int_{T_1}^{T_2} dT. \quad (96)$$

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

$$\begin{aligned} w_{\text{izentr}} &= c_v T_1 \left[1 - \frac{T_2}{T_1} \right] = \frac{R_i T_1}{\kappa - 1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right] = \\ &= \frac{p_1 v_1}{\kappa - 1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right] = \frac{p_1 v_1}{\kappa - 1} \left[1 - \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\kappa-1} \right]. \end{aligned} \quad (97)$$

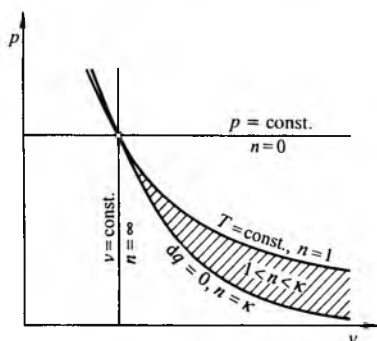
Politrope su mnogovrsne promjene stanja pri kojima se, osim promjena veličina stanja p , v i T , s okolišem izmjenjuje toplina dq i ostvaruje rad dw .

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

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

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

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



Sl. 26. Politrope u p, v -dijagramu

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

Prema (93) jednadžba je politrope

$$p v^n = \text{const.}, \quad (98)$$

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

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

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

$$\begin{aligned} w_n &= \frac{R_i T_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} \right] = \frac{p_1 v_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} \right] = \\ &= \frac{p_1 v_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{n-1} \right]. \end{aligned} \quad (100)$$

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

Deriviranjem izraza (98) po v dobiva se

$$n p v^{n-1} dv + v^n dp = 0, \quad (101)$$

odnosno

$$n p dv + v dp = 0. \quad (102)$$

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

$$p dv + v dp = R_i dT. \quad (103)$$

Oduzimanjem jednadžbe (103) od (102) dobiva se

$$p dv = - \frac{R_i dT}{n-1}. \quad (104)$$

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

$$dq_n = du + p dv = c_v dT - \frac{R_i dT}{n-1} = \left(c_v - \frac{R_i}{n-1} \right) dT, \quad (105)$$

a uz $c_p/c_v = \kappa$ slijedi

$$dq_n = c_v \frac{n-\kappa}{n-1} dT = c_n dT. \quad (106)$$

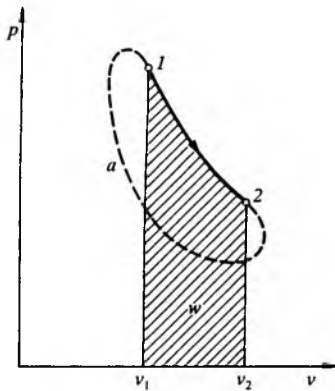
Dakle, specifični je toplinski kapacitet pri politropnoj promjeni stanja određen izrazom

$$c_n = c_v \frac{n-\kappa}{n-1}. \quad (107)$$

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

KRUŽNI PROCESI

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

Sl. 27. Mehanički rad u p,v -dijagramu

27) radnu tvar treba vratiti ponovno u početno stanje 1. Dakako, bilo bi besmisleno radnu tvar vratiti u stanje 1 po istom putu promjenom stanja, samo u suprotnom smislu, od stanja 2 u stanje 1. Tada bi rad dobiven za vrijeme ekspanzije bio odmah i utrošen za kompresiju. Bilo bi, dakle,

$$\int_{v_1}^{v_2} p dv = - \int_{v_2}^{v_1} p dv. \quad (108)$$

Iz stanja 2 u 1 treba se vraćati nekim drugim putem, npr. putem a (sl. 28). Na putu od stanja 4, preko 1 i 2, do stanja 3 radnoj se tvari neprekidno povećava obujam, pa se dobiva rad prikazan površinom ispod krivulje 4-1-2-3. Zatim se stanje radne tvari mijenja putem a od stanja 3 do 4 uz smanjivanje obujma, pa se zato troši rad prikazan površinom ispod krivulje od 3 do 4. Tada je

$$\int_{v_4}^{v_3} p dv > - \int_{v_3}^{v_4} p dv, \quad (109)$$

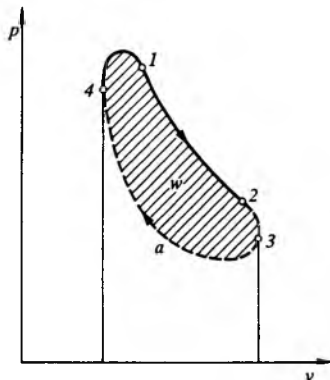
a korisni je uzastopno dobiveni specifični rad jednak razlici

$$w = \int_{v_4}^{v_3} p dv - \int_{v_3}^{v_4} p dv = \oint p dv > 0. \quad (110)$$

Prvi glavni stavak za takav kružni proces za svaki pojedini opisani ciklus glasi

$$q = u_2 - u_1 + w. \quad (111)$$

Kružnim se procesom radna tvar ponovno dovodi u početno stanje, npr. u stanje 1. Tako se i sve veličine stanja vraćaju ponovno u početno stanje, pa tako i unutrašnja energija, te je $u_2 = u_1$. Tada je prema (111) $q = w$, tj. rad se ponavljanjem kružnog procesa može dobivati samo na račun izmjene topline sustava s okolišem. Sama radna tvar unutrašnjom energijom ne sudjeluje u dobivanju rada.

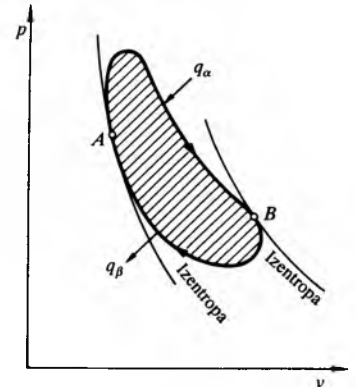
Sl. 28. Rad kružnog procesa u p,v -dijagramu

Termički stupanj djelovanja. Ako se proces na slici 29 uklopi između porodica izentropa, onda postoje dvije izentropne koje

tangiraju proces u točkama A i B , pa za točke A i B kružnog procesa vrijedi da je $dq=0$. Tada uz $q=w$ mora biti

$$q_\alpha - q_\beta = w, \quad (112)$$

tj. rad se kružnog procesa dobiva kao razlika sustavu privedene topline q_α od A do B i odvedene topline q_β od B do A . Slijedi zaključak: kružni se proces ostvaruje dovođenjem topline radnoj tvari i njezinim odvođenjem od radne tvari.



Sl. 29. Dovodjenje i odvođenje topline u desnokretnom kružnom procesu

U tehnici je važan pokazatelj iskorištenja topline pri dobivanju rada omjer dobivenog rada i dovedene topline:

$$\eta = \frac{w}{q_\alpha} = \frac{q_\alpha - q_\beta}{q_\alpha} = 1 - \frac{q_\beta}{q_\alpha} < 1. \quad (113)$$

To je *termička korisnost* ili *termički stupanj djelovanja* pri pretvorbi toplinske energije u mehanički rad u *desnokretnom kružnom procesu*. Na tim načelima rade svi toplinski strojevi za dobivanje rada, npr. procesi parnih i plinskih turbina, parnih stepnih strojeva, motora s unutrašnjim izgaranjem itd.

Promijeni li se smisao odvijanja kružnog procesa (sl. 30), proces postaje *ljevokretan*. Rezultirajući je rad tada negativan:

$$w = \oint p dv < 0. \quad (114)$$

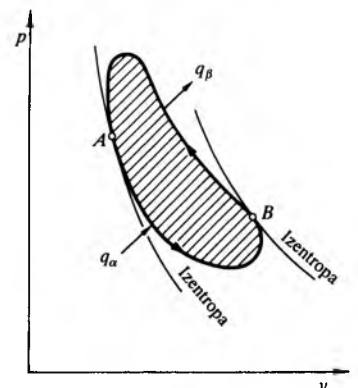
Toplina q_α dovodi se radnoj tvari na nižoj razini, a q_β se odvodi na višoj, tako da je prema (112)

$$q_\alpha - q_\beta = -w. \quad (115)$$

Takav je kružni proces *dizalica topline*. Toplina se q_α s neke niže temperature utroškom mehaničkog rada w diže na višu temperaturu. Takvi se kružni procesi provode u rashladnim postrojenjima. Termička se korisnost dizalice topline definira kao omjer topline q_α i utrošenog rada w :

$$\varepsilon = \frac{q_\alpha}{w} = \frac{q_\alpha}{q_\beta - q_\alpha}. \quad (116)$$

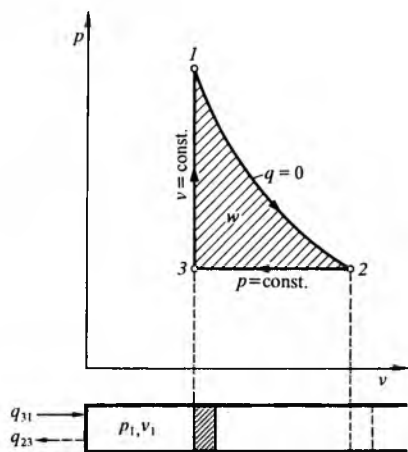
Taj se omjer naziva i *faktorom hlađenja* (v. *Rashladna tehnika*, TE 11, str. 430).



Sl. 30. Dovodjenje i odvođenje topline u ljevokretnom kružnom procesu

Kružni procesi zatvorenih sustava. Radna tvar u kružnom procesu zatvorenoga termodinamičkog sustava može, prema (112), dati rad samo ako joj se iz okoliša dovodi toplina q_α i, što je isto tako važno, odvodi toplina q_β . Dakle, u okolišu sustava mora postojati neki ogrjevni spremnik (OS) koji dobavlja toplinu q_α i rashladni spremnik (RS) koji preuzima toplinu q_β . Toplinski su spremnici nerazdvojni sudionici svakoga kružnog procesa, a njihovo je toplinsko stanje presudno za odvijanje procesa.

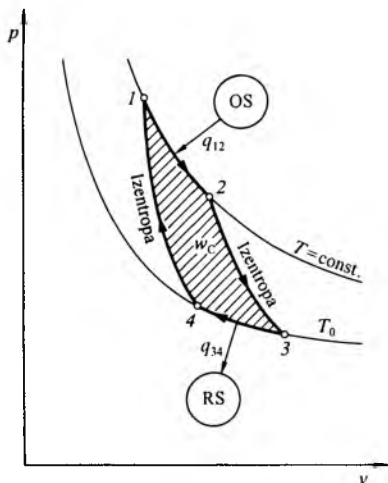
Kružni se proces može sastojati od slijeda najmanje triju osnovnih promjena stanja (sl. 31). Toplina q_{31} dovodi se radnoj tvari tijekom izohorne promjene stanja, zatim radna tvar izentropno ekspandira od 1 do 2, da bi se nakon toga toplina q_{23} odvodila izobarnom promjenom stanja. Rezultirajući rad jest dobiveni rad izentrope (površina ispod krivulje 1-2) umanjen za utrošeni rad izobare (površina ispod krivulje 2-3). Dakle, rad je jednak površini 1-2-3 unutar opisanoga kružnog procesa. U tehnici su mnogo češći kružni procesi sastavljeni od po dva para različitih promjena stanja, ali uvijek tako da se na jednom odsječku procesa toplina iz ogrjevnog spremnika procesu dovodi, a na drugome u rashladni spremnik odvodi.



Sl. 31. Kružni proces sastavljen od triju različitih promjena stanja

Desnokretni Carnotov kružni proces. N. L. S. Carnot objavio je 1824. svoje jedino djelo *Réflexions sur la puissance motrice du feu* (Osvrti na pokretačku snagu vatre) kojim je sebi osigurao mjesto u povijesti znanosti. U to je doba Wattov parni stroj već bio u upotrebi više od trideset godina, ali s korisnošću samo 0,05...0,07.

Potaknut činjenicom da se 93...95% topline izgorjela goriva gubi u okoliš, Carnot je uspio dokazati, opisujući svoj idealizirani proces (sl. 32), da iskorištenje topline ovisi o razlici najviše i najniže temperature kružnog procesa.



Sl. 32. Desnokretni Carnotov kružni proces u p,v-dijagramu

Od stanja 1 do 2 radna je tvar izvrnuta izotermnoj promjeni stanja uz $T_1=T_2=T=const.$, te je za idealni plin također

$u_1=u_2=const.$ Prema (77) privedena će toplina q_{12} iz ogrjevnog spremnika biti jednaka izvršenom radu od 1 do 2:

$$w_{12} = q_{12} = R_1 T \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (117)$$

Od 2 do 3 radna tvar izentropno ekspandira, pa će uz $q_{23}=0$ i s (97), uzimajući u obzir (94), izvršeni rad od 2 do 3 biti

$$w_{23} = \frac{R_1}{\kappa - 1} (T - T_0) \quad (118)$$

Radna se tvar zatim od 3 do 4 izotermno komprimira uz $T_3=T_4=T_0=const.$ i uz $u_3=u_4=const.$, pa slijedi da će utrošeni rad od 3 do 4 prema (77) i uzevši u obzir (78) biti

$$w_{34} = q_{34} = R_1 T_0 \ln \frac{p_3}{p_4} \quad (119)$$

Carnot je proces zatvorio izentropnom kompresijom od 4 do 1, uz $q_{41}=0$, pa slijedi da je utrošeni rad

$$w_{41} = \frac{R_1}{\kappa - 1} (T_0 - T) = -w_{23} \quad (120)$$

Rezultirajući je rad Carnotova procesa jednak zbroju radova pojedinih promjena stanja (117), (118), (119) i (120):

$$w_c = R_1 (T - T_0) \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (121)$$

jer je

$$\frac{p_4}{p_3} = \frac{p_1}{p_2} \quad (122)$$

Termička je korisnost Carnotova procesa, prema (113),

$$\eta_c = \frac{|w_c|}{|q_{12}|} = \frac{R_1 (T - T_0) \ln \frac{p_1}{p_2}}{R_1 T \ln \frac{p_1}{p_2}} = \frac{T - T_0}{T} = 1 - \frac{T_0}{T} < 1 \quad (123)$$

Carnotov kružni proces kojemu je temperatura ogrjevnog spremnika T , a rashladnog spremnika T_0 , može uz najbolji mogući način djelovanja stroja pretvoriti toplinu u mehanički rad samo s korisnošću koja ne može biti veća od η_c (123).

Ljevokretni Carnotov kružni proces. U ljevokretnom se Carnotovu procesu rezultirajući rad troši, a toplina se odvodi iz rashladnog spremnika RS i dovodi ogrjevnom spremniku OS (sl. 33). Prema (115) slijedi

$$-w_c = q_{12} - q_{34} \quad (124)$$

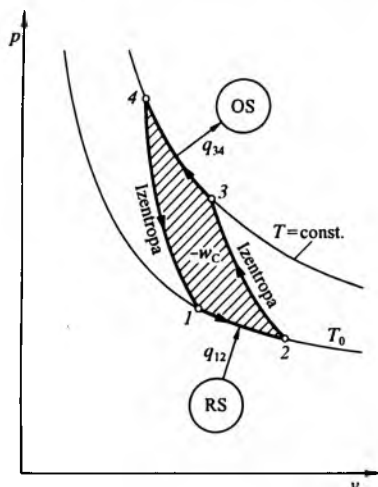
Za ocjenu ljevokretnih procesa obično se promatra omjer između topline $-q_{12}$ oduzete rashladnom spremniku i rada $-w_c$ utrošenog za to oduzimanje, pa je prema (116)

$$\epsilon_c = \frac{|q_{12}|}{|w_c|} = \frac{T_0}{T - T_0} \geq 1 \quad (125)$$

Za razliku od η_c koji je manji od jedan, ϵ_c je obično veći od jedan.

Carnotov proces prema (123) pokazuje da je toplinu nemoguće potpuno pretvoriti u mehanički rad te da su za to potrebna dva toplinska spremnika, jedan više i drugi niže temperature. Kad bi ipak bilo moguće ostvariti kružni proces za pretvorbu topline u mehanički rad uz upotrebu samo jednoga toplinskog spremnika, bio bi to, prema W. Ostwaldu, *perpetuum mobile druge vrste*. Tada bi, naime, brodovi mogli ploviti morima bez posebnog goriva, iskorištavajući goleme količine topline sadržane u morskoj vodi, a zrakoplovi bi letjeli na račun topline sadržane u atmosferi. Međutim, mehanički je rad moguće potpuno pretvoriti u toplinu (npr. trenjem) i predati je jednom jedinom toplinskom

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. Procesu 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

$$dq = df(p, v) + p dv. \quad (126)$$

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 :

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

pa se izraz (126) može napisati u obliku

$$dq = df(p, v) + p dv = \varphi(p, v) d\psi(p, v) = y dx. \quad (128)$$

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:

$$\frac{dq}{y} = dx, \quad (129)$$

što integracijom daje

$$\int_{q_1}^{q_2} \frac{dq}{y} = \int_{x_1}^{x_2} dx = x_2 - x_1. \quad (130)$$

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 određivo dvjema neovisnim veličinama stanja, npr. p i v , vrijedi i termička jednadžba stanja (30), pa se njezinim logaritmiranjem i diferenciranjem dobiva

$$dT = T \frac{dp}{p} + T \frac{dv}{v}. \quad (131)$$

Ako se u (17) umjesto dT uvrsti izraz (131) i postavi da je $du = c_v dT$, a $p = R_i T/v$, dobiva se

$$dq = T \left[c_v \frac{dp}{p} + c_v \frac{dv}{v} + R_i \frac{dv}{v} \right], \quad (132a)$$

odnosno

$$dq = T [c_v d(\ln p) + c_v d(\ln v) + R_i d(\ln v)]. \quad (132b)$$

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

$$dq = T d(c_v \ln p + c_p \ln v + \text{const.}). \quad (133)$$

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

$$dq = T ds. \quad (134)$$

Usporedbom (128) i (134) dobiva se

$$dq = y dx = T ds. \quad (135)$$

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 $-273,15^\circ\text{C}$. Dakle $T/\text{K} = \vartheta/^\circ\text{C} + 273,15$. 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

$$\frac{dq}{T} = ds \quad (136)$$

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 dq dovedena nekom tijelu temperature T jednaka umnošku apsolutne temperature T i prirasta entropije tog tijela ds . Entropija je osobita veličina stanja koja omogućuje ocjenu pretvorbe topline u mehanički rad,