


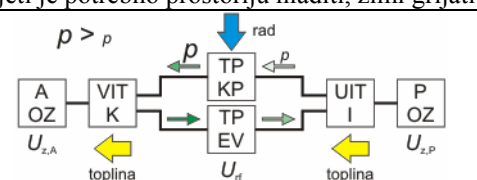
9.1 Strojarski toplinski sustavi – primjeri

Strojarski toplinski sustavi ispunjavaju različite zahtjeve korisnika na temelju pretvorbi kemijska ↔ unutarnja ↔ mehanička energija.

Primjer P-9.1: Klimatizirati prostoriju | Ljeti je potrebno prostoriju hladiti, zimi grijati:




unutarnja jedinica klimatizera



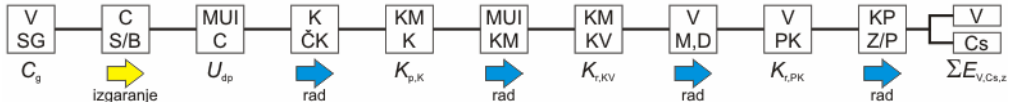
A – atmosfera, OZ – okolni zrak, VJK – vanjski izmjenjivač topline, K – kondenzator, TP – toplinska pumpa, KP – kompresor, EV – ekspanzioni ventil, UIT – unutarnji izmjenjivač topline, P – prostorija, I – isparivač, U – unutarnja energija, p – tlak, z – zrak, rf – radni fluid

Prethodna blok shema ne obuhvaća blok s pretvaranjem električne energije u rad uz korištenje elektromotora.

Primjer P-9.2: Pogon vozila

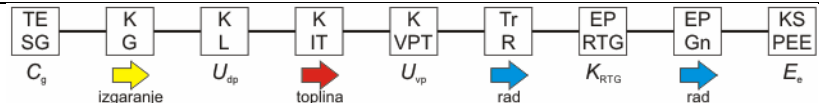


RCC 398



V – vozilo, SG – spremnik goriva, C – cilindarski prostor, S/B – okolica elektroda/sapnica, MUI – motor s unutarnjim izgaranjem, K – klip, ČK – čelo klipa, KM – klipni mehanizam, KV – koljenasto vratilo, M,D – mjenjač i diferencijal, PK – pogonski kotači, KP – kontaktna površina, Z/P – zračnica/podloga, Cs – cesta, C – kemijska energija, U – unutarnja energija, K – kinetička energija, E – energija, g – gorivo, dp – dimni plinovi, p – pravocrtno gibanje, r – rotacija, z – zrak

Primjer P-9.3: Termoelektrana (TE) komunalnog sustava (KS)



TE – termoelektrana, KS – komunalni sustav, K – kotao, G – gorionik, L – ložište, IT – izmjenjivači topline, VPT – vodeno-parni trakt, Tr – turbina, R – rotor, EP – elektro-pogon, RTG – rotori turbine i generatora, Gn – generator električne struje, PEE – potrošači električne energije, E_e – električna energija, vp – vodena para (ostale oznake su kao u P-9.2)

9.2 Unutarnja energija i razmjene

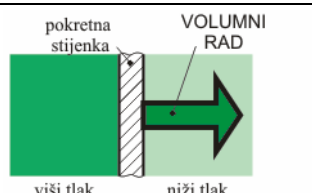
Unutarnja energija, U, J – skalarna makro veličina, pokazatelj ukupne kinetičke i potencijalne energije čestica sadržanih u sustavu.

Razmjene – različiti oblici razmjena sustava s okolinom (drugim sustavom) praćeni promjenama unutarnje energije sustava i okoline:

RAZMJENE SUSTAV/OKOLINA


volumni rad (W_v), J toplina (Q), J supstancije (M), J

Izborom skupine značajnih razmjena se ograničava i broj značajnih veličina stanja. [električni rad (W_E), električni potencijal (φ) i količina naelektrisanja (Q_E)] .



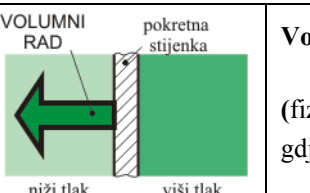
VOLUMNI RAD

viši tlak niži tlak



RAVNOTEŽA

jednaki tlakovi



VOLUMNI RAD

niži tlak viši tlak

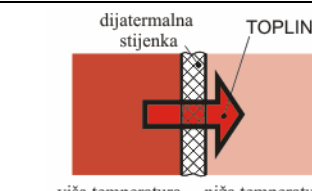
Volumni rad:

$$W_{1/2} = -p \Delta V_{1/2}, J$$

(fizičko-termodinamička konvencija)

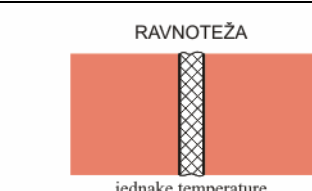
gdje je: p – tlak, bar
 V – volumen, m^3

Uvjeti razmjene W : pokretna stijenka, $p_1 \neq p_2$. $+\Delta U$ kada sustav obavlja rad okolinom, $+W$.



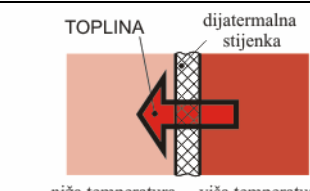
TOPLINA

viša temperatura niža temperatura



RAVNOTEŽA

jednake temperature



TOPLINA

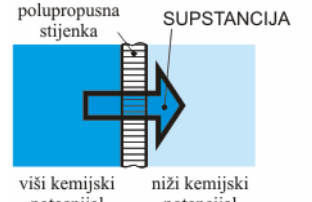
niža temperatura viša temperatura

Toplina:

$$Q_{1/2} = T \Delta S_{1/2}, J$$


gdje je: T – temperatura, K
 S – entropija, $J \cdot K^{-1}$

Uvjeti razmjene Q : diatermalna (toplinski vodljiva) stijenka, $t_1 \neq t_2$. $+\Delta U$ kada okolina grije sustav, $+Q$.



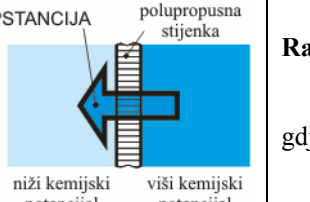
SUPSTANCIJA

viši kemijski potencijal niži kemijski potencijal



RAVNOTEŽA

jednaki kemijski potencijali



SUPSTANCIJA

niži kemijski potencijal viši kemijski potencijal

Razmjena supstancija (množina):

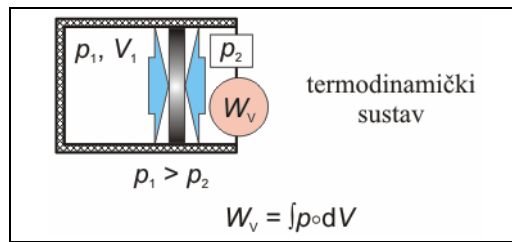
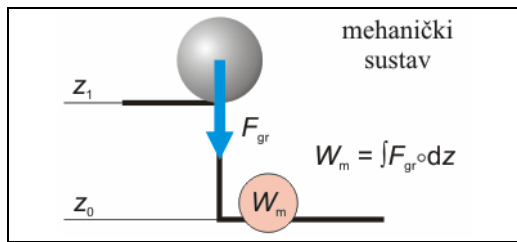
$$\dot{n}_{i,1/2} = \sum \mu_i \Delta n_{i,1/2}, J$$

gdje je: n_i – množina supstancije, mol,
 μ – kemijski potencijal, $J \cdot mol^{-1}$

Uvjeti razmjene \dot{n}_i : polupropusna stijenka (za i-tu supstanciju), $\mu_{i,1} \neq \mu_{i,2}$. $+\Delta U$ kada iz okoline u sustav struji supstancija, $+\dot{n}_i$.

9.3 Drugi zakon termodinamike i entropija

Drugi zakon termodinamike – sustavi spontano teže uspostavljanju stanja ravnoteže (pri čemu se izjednačavaju potencijali). Generalizirano, spontana razmjena je posljedica razlike **potencijala**, a količina razmjene pri određenom potencijalu ovisi i o **naboju**.



U prikazanim promjenama potencijali su sila (F) i tlak (p), a naboji visina (z) i volumen (V):

- (a) bez potencijala ($F = 0, p = 0$) nije moguće obavljanje rada, neovisno o raspoloživim naboju (z, V), a
- (b) koliko rada pri aktualnim potencijalima (F, p) sustav može obaviti ovisi o raspoloživim naboju (z, V).

Entropija – termodinamička veličina stanja sustava (opisuje stanje sustava) koja se koristi pri:

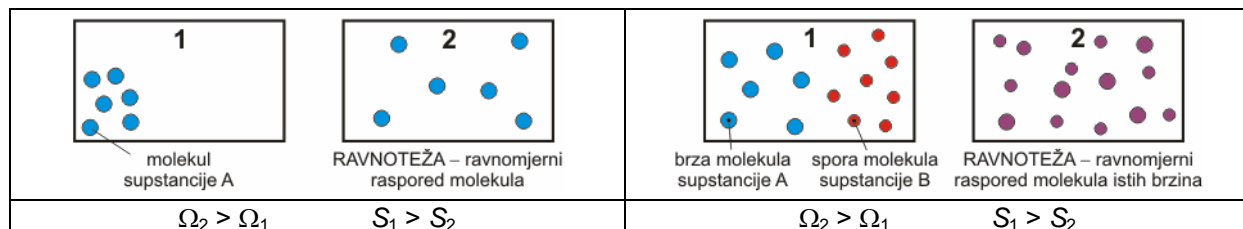
- (a) bilancama energija – naboj sustava za razmjenu topline (potencijal je temperatura): $Q_{1/2} = T \cdot \Delta S_{1/2}$
- (b) analizi ravnoteže – pokazatelj «širenja» sustava – težnje ravnomjernoj raspodjeli čestica po prostoru i energije po česticama (pri širenju raste entropija): $\Delta S_{1/2} \geq 0$

Statističkom obradom se dobiva:

$$S = k \cdot \ln \Omega$$

gdje je: k – konstanta,
 Ω – statistička težina aktualnog stanja.

Statistička težina je pokazatelj vjerojatnosti uspostavljanja nekog stanja aktualnog sustava u odnosu na druga moguća stanja. Što je vjerojatnost uspostavljanja nekog stanja veća, veća mu je i statistička težina, te time i entropija. Najveće se vrijednosti dobivaju za ravnomjerne raspodjele čestica po prostoru i energije po česticama, koje se, prema iskustvu, uspostavljaju u stanjima ravnoteže.



9.4 Prvi zakon termodinamike i bilance

Prvi zakon termodinamike – jedan od izraza općeg zakona o održanju energije. Često se koristi u bilancama energija i supstancija pri različitim razmjenama.

Za odabrane značajne razmjene sustav/okolina: (a) volumni rad i (b) toplina, prema fizičko-termodinamičkoj konvenciji:

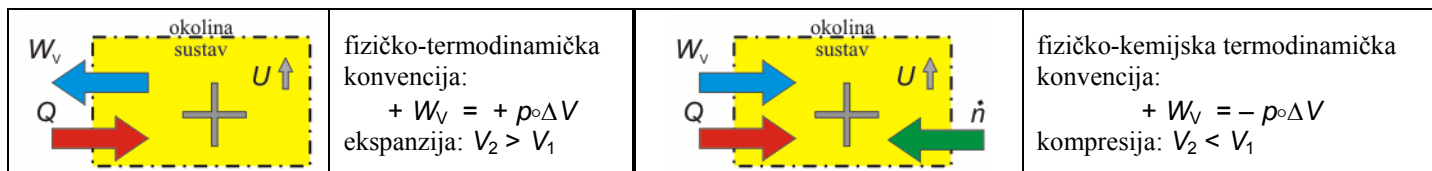
$$\delta Q = dU + \delta W_V \quad \Rightarrow \quad dU = \delta Q - \delta W_V \quad (\text{beskonačno male: } \delta - \text{količine i } d - \text{razlike})$$

Izvor konvencije: jeftina toplina (dovođenje topline sustavu iz okoline: $+\delta Q$) može se iskoristiti za povećanje unutarnje energije sustava ($+dU$) i/ili za obavljanje skupocjenog rada (rad koji obavlja sustav nad okolinom: $+\delta W_V$).

U fizičko-kemijskoj termodinamici se uvodi kao značajna razmjena: (c) razmjena supstancija, te koristi izmijenjena konvencija:

$$dU = \delta W + \delta Q + \Sigma \delta \dot{n}_i$$

Izvor konvencije: unutarnja energija sustava (može se koristiti za obavljanje različitih razmjena) može se akumulirati ($+dU$) obavljanjem rada okoline nad sustavom ($+\delta W$), dovođenjem topline ($+\delta Q$) ili dovođenjem supstancija ($\Sigma \delta \dot{n}_i$). ($+$ za bogaćenje sustav)



U biti, zbrke nema – za povećanje unutarnje energije okolina mora izvršiti rad nad sustavom, samo što taj rad u prvom slučaju smatramo negativnim učinkom (rasipanje skupocjenog rada okoline), a u drugom pozitivnim učinkom (povećanje korisne unutarnje energije sustava). Neovisno o konvenciji prvi zakon termodinamike uvijek vrijedi i dobivaju se uvijek isti rezultati.

Oznakom δ za beskonačno male količine (ne promjene) se naglašava da W, Q i \dot{n}_i nisu veličine stanja (ne opisuju svojstva sustava) već oblici razmjene sustava s okolinom, ovisni o veličinama stanja sustava i okoline, te svojstvima granice sustav/okolina.

Ako se odvija samo jedna od mogućih razmjena (priroda stjenke) ili se pretpostavi (realni se procesi tako ne odvijaju, ali se takvim pristupom omogućavaju izračunavanja) više uzastopnih „kvazistatičkih“ (beskonačno sporih – neznatne razlike potencijala) promjena:

- (a) **volumni rad** (pokretna, adijabatska, nepropusna stjenka):

Prema fizičko-termodinamičkoj konvenciji:

$$\delta W = p \cdot dV$$

Prema fizičko-kemijskoj termodinamičkoj konvenciji:

$$\delta W = -p \cdot dV$$

- (b) **toplina** (nepokretna, dijatermalna, nepropusna stjenka): $\delta Q = T \cdot dS$

- (c) **razmjena supstancija** (nepokretna, adijabatska, polupropusna stjenka): $\delta \dot{n}_i = \mu \cdot d n_i$

9.5 Identifikacija termodinamičkog sustava

Za **identifikaciju** sustava potrebno je odrediti (kvantitativno opisati) dovoljan broj svojstava po kojima se aktualni sustav razlikuje od drugih termodinamičkih sustava. Svojstva sustava u stanju ravnoteže se opisuju termodinamičkim **veličinama stanja**. (neravnoteža?)



Intenzivne veličine stanja, kao što su tlak (p) ili temperatura (t), mogu se odrediti za svaku točku sustava. Njihove vrijednosti su jednake u svim točkama u slučaju ravnoteže, dok se u slučaju neravnoteže mijenjaju od točke do točke. (potencijali)

Ako su aktualne pokretne, dijatermalne, nepropusne stjenke (značajne su razmjene W i Q) iskustva su pokazala kako je za potpuno definiranje stanja sustava dovoljno odrediti dvije veličine stanja, a vrijednosti svih ostalih intenzivnih veličina stanja mogu se izračunati koristeći odgovarajuće izraze:

$$I_i = f(I_1, I_2) \quad (i = 3, 4, \dots, k)$$

Na primjer, molarni volumen idealnog plina jednak je:

$$v_n = \frac{R \cdot T}{p} \quad [v_n] = \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (R = 8,3143 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

Kako je R univerzalna molarna konstanta idealnih plinova, to se T i p mogu odrediti mjerenjem, te izračunati v_n .

S intenzivnim veličinama stanja se ne može odrediti količinu tvari koju obuhvaća aktualni sustav.

Ekstenzivne veličine stanja, kao što su obujam (V) ili množina supstancije (n), aditivne su – vrijednosti veličina za cjelinu se dobivaju sumiranjem vrijednosti veličina za dijelove: $V = V_1 + V_2 + \dots$, $n = n_1 + n_2 + \dots$ (naboji)

Za potpuno definiranje sustava je pored potpunog definiranja stanja sustava potrebno odrediti i aktualnu količinu tvari, koja je obuhvaćena u izrazima za ekstenzivne veličine stanja:

$$E_j = n \cdot f(I_1, I_2) \quad (j = 1, 2, \dots, l)$$

Na primjer, volumen idealnog plina jednak je:

$$n = \frac{V}{v_n} = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} \quad [n] = \text{mol}$$

Prema tome, T , p i V se mogu odrediti mjerenjima, te izračunati n .

Specifične veličine stanja, što je u biti i i v_n , se dobivaju svođenjem ekstenzivnih veličina stanja na jedinične količine supstancija:

$$v_n = \frac{V}{n}$$

Kao i intenzivne veličine stanja, specifične veličine stanja mogu se načelno odrediti za svaku točku sustava.

9.6 Temperatura, termometri i nulti zakon termodinamike

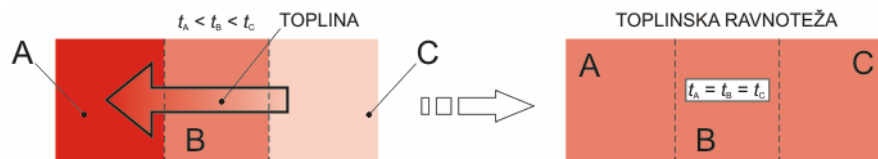
Temperatura (t) – termodinamička veličina stanja, pokazatelj (makroskopski skalarni) zagrijanosti/rashlađenosti sustava (tijela).

Celsiusova skala: (a) $t_{\text{MržnjenjaVode}} = 0^\circ\text{C}$ ($= 32^\circ\text{F}$), (b) $t_{\text{KljučanjaVode}} = 100^\circ\text{C}$ ($= 212^\circ\text{F}$); $t = 5/9 \cdot (t_F - 32)$ [t] = $^\circ\text{C}$ [t_F] = $^\circ\text{F}$

Kelvinova skala: (a) $T_{\text{TrojneTočkeVode}} = 273,16 \text{ K}$ ($t_{\text{TrojneTočkeVode}} = 0,01^\circ\text{C}$), (b) $\Delta T \text{ K} = \Delta t^\circ\text{C}$; $T = t + 273,15$ [T] = K

Toplina – oblik razmjene energije između sustava (tijela) uzrokovan razlikom temperatura.

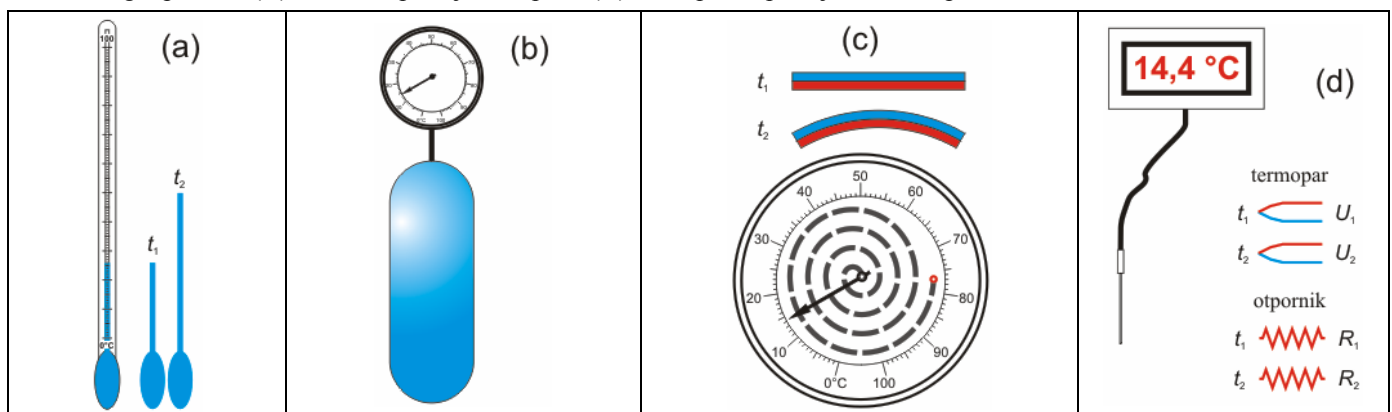
Nulti zakon termodinamike – objekti (tijela ili sustavi) se nalaze u toplinskoj ravnoteži ako su im jednake temperature. (Ako su tijela A/B i B/C u toplinskoj ravnoteži onda će u toplinskoj ravnoteži biti i tijela A/C – temelj za mjerenje temperatura termometrima.)



Toplinski vodiči/izolatori – materijali koji dobro/loše vode toplinu.

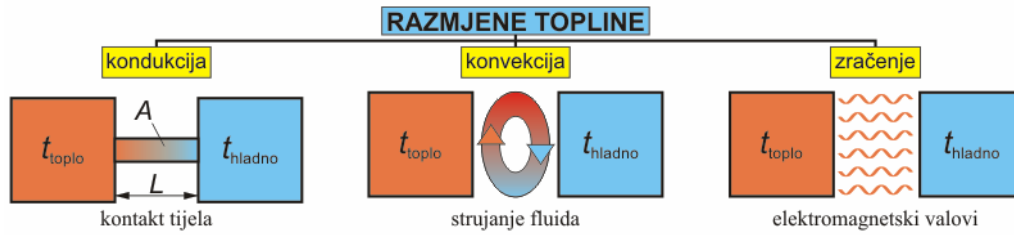
Termometar – instrument za mjerenje temperature. (Jednake temperature imaju tijela/sustavi, u toplinskoj ravnoteži).

Vrste termometara: (a) promjene volumena (dužine stupca ?) tekućine (živa, alkohol ?) s promjenama temperature, (b) promjena tlaka (volumena ?) plina s promjenama temperature, (c) deformacije bimetalnih traka s promjenama temperature, (d) mjerenje (digitalno) promjena otpora električnog otpornika (R), odnosno promjena napona (U) termopara s promjenama temperature.



9.7 Mehanizmi razmjena topline

Mehanizmi razmjene topline:



Kondukcija – molekule (atomi) s većim kinetičkim energijama (veće temperature, t_{toplo}) povećavaju susjednim molekulama kinetičku energiju (manje temperature, t_{hladno}), te se energija prenosi s molekule na molekulu bez prijenosa tvari. Toplina se prenosi i slobodnim elektronima. (metali i metalna kristalna rešetka; zašto pri dodiru plastična masa djeluje toplo, a metal hladno)

Eksperimentalno je utvrđena jednadžba brzine razmjene topline kroz homogenu agregaciju:

Intenzitet razmjene energije (snaga):

$$\frac{dQ}{dt} = k \cdot A \cdot \frac{t_v - t_h}{L} \quad [W] = J/s$$

gdje je: k – toplinska vodljivost, $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$,
 A – površina okomita na pravac prijenosa topline, m^2 ,
 L – duljina vodiča, m .

Količnik $(t_v - t_h)/L$ (promjena temperature po jedinici duljine toplinskog vodiča) naziva se gradijentom temperature.

tvar	$k/(W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$	tvar	$k/(W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$	tvar	$k/(W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$
srebro	406	čelik	50	drvo	0,12 ÷ 0,04
bakar	385	staklo	0,8	stiropor	0,03
aluminij	205	beton	0,8	zrak	0,024

Konvekcija – razmjena topline uslijed gibanja masa fluida. (zrak u prostoriji i grijanje) . Ova je razmjena komplicirana – kvalitativno:

- razmjena topline se povećava s povećanjem kontaktne površine (površina radiatora).
- viskoznost fluida povećava debljinu graničnog sloja (smanjena brzina toka fluida uz nepokretnu stjenku u odnosu na glavni tok fluida) koja se smanjuje prinudnom konvekcijom (ventilator, crpka),
- razmjena topline konvekcijom (bez prinude) približno je razmjerna s $\Delta t^{5/4}$.

Zračenje – razmjena topline elektromagnetnim valovima (Sunce, usijana tijela). Za razliku od prethodna dva mehanizma, odvija se i kroz vakuum. Razmjena topline zračenjem se odvija i pri nižim temperaturama, ali je zanemarivo mala [$dQ/dt = f(T^4)$].

9.8 Razmjena topline u odsustvu faznih promjena i kalorimetrija

Razmijenjena količina topline, u odsustvu faznih promjena, može se odrediti na osnovu promjene temperature:

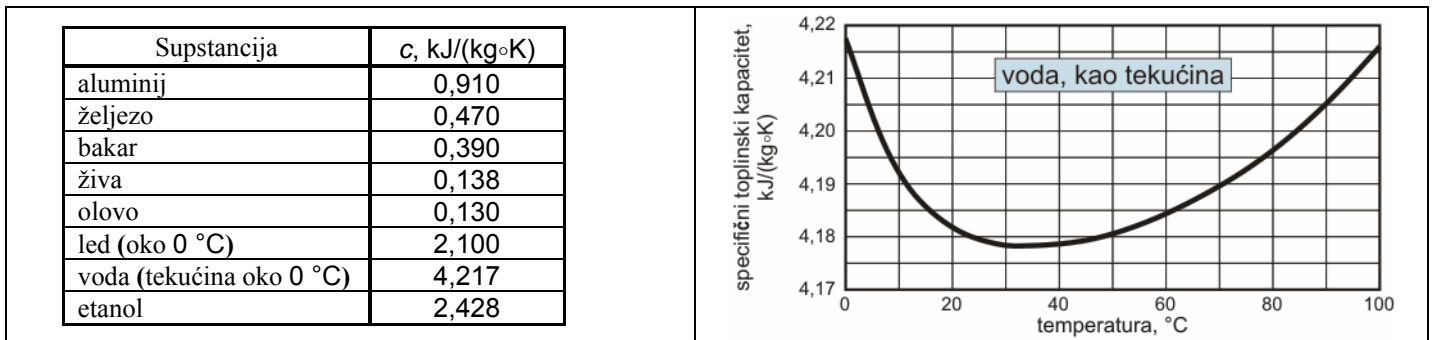
$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T \quad \delta Q = m \cdot c \cdot dT \quad (\text{infinitesimalni oblik}) \quad Q = m \cdot c \cdot \Delta t \quad (\Delta t = \Delta T)$$

gdje je: m – masa, kg, (razmijenjena količina topline razmjerna je masi)

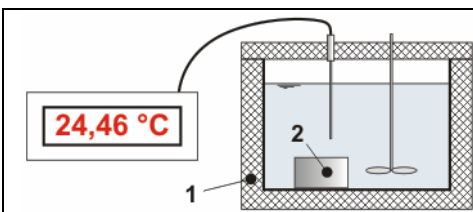
- c – specifični toplinski kapacitet, $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$, („kapacitet“ navodi na pogrešan zaključak – c je svojstvo razmjene)
- Δ – konačna razlika,
- δ – beskonačno mala količina,
- d – beskonačno mala razlika.

Specifični toplinski kapacitet (pokazatelj aktualne razmjene, a ne svojstva sustava) određuje se pokusima i ovisi o:

1. prirodi tvari (sastav i struktura),
2. agregatnom stanju (krutina, tekućina, plin) i
3. temperaturi (u većoj ili manjoj je mjeri različita pri različitim temperaturama).



Kalorimetrija – eksperimentalno određivanje termodinamičkih veličina.



Jednake su količine topline koje preda tijelo (2) kalorimetru (1) i kalorimetar tijelu:

$$Q_2 = Q_1 \Rightarrow m_2 \cdot c_2 \cdot (t_2 - t_{rav}) = m_1 \cdot c_1 \cdot (t_{rav} - t_1) \quad t_1 < t_{rav} < t_2$$

$$c_2 = c_1 \cdot \frac{m_1 \cdot (t_{rav} - t_1)}{m_2 \cdot (t_2 - t_{rav})}$$

gdje je: t_{rav} – temperatura sustava nakon uspostavljanja stanja ravnoteže.

9.9 Razmjena topline uz fazne promjene i kemijske reakcije

Razmijenjena količina topline (pri konstantnoj temperaturi) tijekom faznih promjena može se odrediti:

$$Q = \pm m \cdot L \quad \text{gdje je: } \pm \text{ – znak ovisan o smjeru fazne promjene (taljenje ili skrućivanje),}$$

$$L \text{ – latentna toplina fazne promjene, } \text{J} \cdot \text{kg}^{-1} .$$

Latentna toplina **fazne promjene** (pokazatelj aktualne razmjene, a ne svojstva sustava) određuje se pokusima i ovisi o:

1. prirodni tvari (sastav i struktura) i
2. vrsti fazne promjene (krutina → tekućina).

Primjer P-9.4:

Koja je količina topline potrebna za taljenje 1 kg olova početne temperature 24 °C?

$$Q = Q_g + Q_t$$

gdje je: g – grijanje do tališta (tema 9.1)
 t – taljenje

$$Q_g = m \cdot c \cdot (t_2 - t_1)$$

$$Q_g = 1 \cdot \text{kg} \cdot 0,130 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (327 - 24) \text{ K} = 39,4 \text{ kJ}$$

$$Q_t = m \cdot L = 1 \cdot \text{kg} \cdot 23 \cdot \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} = 23 \text{ kJ}$$

$$Q = 39,4 + 23 = 62,4 \text{ kJ} = 62 \text{ kJ}$$

$$Q = 62 \text{ kW} \cdot \text{s} = 62/3600 \text{ kW} \cdot \text{h} = 0,017 \text{ kW} \cdot \text{h}$$

(toplinski gubici)

Supstancija	taljenje (skrućivanje)		isparavanje (kondenzacija)	
	$t_f, \text{ }^\circ\text{C}$	$L_T, \text{ kJ/kg}$	$t_i, \text{ }^\circ\text{C}$	$L_i, \text{ kJ/kg}$
helij	*	*	-269	20
vodik	-259	59	-253	448
živa	-39	11	357	295
voda	0,00	334	100,00	2256
olovo	327	23	1749	870
aluminij	660	400	2519	10 890
bakar	1085	204	2562	4726
željezo	1538	247	2861	6259

* He ostaje tekuć sve do 0 K. Prelazi u krutinu pod $p = 25 \text{ bar}$.

Razmijenjena količina topline tijekom odvijanja **kemijskih reakcija** se može odrediti:

$$Q = m \cdot \Delta H^\circ$$

gdje je: ΔH° – standardna reakcijska entalpija, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Standardna reakcijska entalpija (pokazatelj aktualne razmjene, a ne svojstva sustava) određuje se pokusima i ovisi o:

1. prirodni reaktanata (sastav i struktura),
2. vrsti kemijske reakcije (izgaranje metana, benzena, benzina) i
3. uvjetima odvijanja kemijske reakcije (temperatura i tlak).

U priručnicima se najčešće navode vrijednosti standardnih reakcijskih entalpija za $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ i $p = 1 \text{ bar}$. Te vrijednosti uključuju preračunavanje rezultata mjerenja: $\Delta H^\circ = \Delta H + \sum Q_i$, gdje su Q_i količine topline potrebne za: (a) korekcije za razmjenu topline kalorimetra s okolinom tijekom provedbe pokusa, te (b) grijanje (hlađenje) reaktanata i (c) hlađenje (grijanje) produkata do $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

9.10 Gibbsovo pravilo faza

Gibbsovo pravilo faza – određuje broj stupnjeva slobode aktualnog fizičko-kemijskog sustava.

Broj stupnjeva slobode – broj koji pokazuje koliko se veličina stanja aktualnog sustava može slobodno mijenjati (izmjeriti ili postaviti), dok se ostale veličine stanja spontano uspostavljaju (mogu se izračunati ili izmjeriti).

Broj stupnjeva slobode sustava u odsustvu kemijskih reakcija:

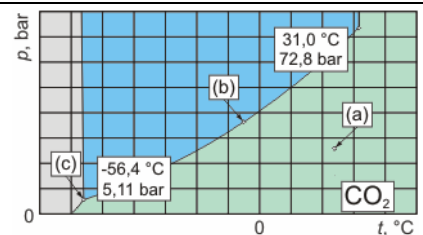
$$F = C + 2 - P$$

gdje je: C – broj komponenti u aktualnom sustavu,
 F – broj faza u aktualnom sustavu.

Primjer P-9.5: Koliko je potrebno ponijeti mjernih instrumenata za određivanje termodinamičkog (fizičko-kemijskog) stanja u spremniku s:

- (a) plinovitim ugljik-dioksidom,
- (b) plinovitim/tekućim ugljik-dioksidom i
- (c) plinovitim/tekućim/krutim ugljik-dioksidom,

ako se pretpostavi da je u spremniku uspostavljeno stanje ravnoteže.



Rješenje P-9.5 i diskusija rezultata:

(a) $F = C + 2 - P = 1 + 2 - 1 = 2 \Rightarrow$ potrebno je ponijeti dva instrumenta – termometar (temperatura) i manometar (tlak).

Zaključak slijedi i iz dijagrama stanja $p = f(t)$ – točka (a) se nalazi u području plina, te je za određivanje stanja plina potrebno izmjeriti obje veličine – temperaturu i tlak. Za određivanje treće koordinate, molarnog volumena v_m , potrebno je ponijeti i pogodan priručnik. Ako se pak pretpostavi da je aktualno stanje dovoljno daleko od linija kondenzacije/resublimacije, u uvjetima ravnoteže vrijedi jednadžba stanja idealnog plina ($p \cdot v_m = R \cdot T$), te ako se izmjere vrijednosti dvije veličine (p, T) treća se može izračunati (v_m se spontano uspostavlja) – pored dva instrumenta dovoljno je ponijeti digitron i znati vrijednost $R = 8,3143 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

(b) $F = C + 2 - P = 1 + 2 - 2 = 1 \Rightarrow$ potrebno je ponijeti samo jedan instrument – termometar ili manometar.

Zaključak slijedi i iz dijagrama stanja $p = f(t)$ – točka (b) se nalazi na liniji ravnoteže kondenzacija/isparavanje, te se po mjerenju t ili p do presjeka s njom povlači linija okomita na odgovarajuću os, t ili p . Također, po logici termodinamike, stanje ravnoteže obje faze je određeno s po dvije vrijednosti veličina stanja (t i p). S druge strane, ravnoteža faza sustava je određeno s tri jednakosti: $p_t = p_p$ (ne razmjenjuje se volumni rad između faza), $t_t = t_p$ (ne razmjenjuje se toplina) i $\mu_t = \mu_p$ (ne razmjenjuju se supstancije) $\Rightarrow F = 4 - 3 = 1$.

(c) $F = C + 2 - P = 1 + 2 - 3 = 0 \Rightarrow$ instrumenti nisu potrebni.

Zaključak slijedi i iz dijagrama stanja $p = f(t)$ – točka (c) se nalazi u trojnoj točki. Po logici termodinamike, za stanje tri faze: 3×2 veličine stanja, iz ravnoteža tri faze (svaka sa svakom: $p_k = p_t = p_p, t_k = t_t = t_p, \mu_k = \mu_t = \mu_p$): 6 jednadžbi $\Rightarrow F = 6 - 6 = 0$

9.11 Pomoćne termodinamičke funkcije i entalpija

Priroda unutarnje energije je jasna i korisna za kvalitativnu analizu ali se rijetko sreću uvjeti koji se jednostavno kvantitativno rješavaju uz njeno korištenje (sustavi energetike i procesne tehnike u pravilu ne obavljaju rad niti razmjene tvari tvari u uvjetima : $V = \text{const}$ i $n_i = \text{const}$ $\Rightarrow dV = 0$ i $\sum \mu_i \cdot dn_i = 0 \Rightarrow W_V = 0$ i $m = 0$):

$$dU = \delta W + \delta Q + \sum \delta \dot{n}_i \Rightarrow dU = -p \cdot dV + T \cdot dS + \sum \mu_i \cdot dn_i \quad (\text{isti se rezultat dobiva po obje konvencije})$$

$$dU = T \cdot dS + \sum \mu_i \cdot dn_i \quad dV = 0 \quad (\text{bez razmjene volumnog rada})$$

$$dU = T \cdot dS \quad \sum \mu_i \cdot dn_i = 0 \quad (\text{bez razmjene tvari})$$

$$\boxed{dU = T \cdot dS} \quad dV = 0 \quad \sum \mu_i \cdot dn_i = 0$$

Prema tome, pri konstantnom volumenu ($V = C_V \Rightarrow dV = 0$), bez razmjena tvari sustava s okolinom ($\sum \mu_i \cdot dn_i = 0$), promjena unutarnje energije jednaka je toplini koju sustav razmijeni s okolinom, odnosno drugim sustavom.

Kako bi se jednostavnije rješavali u tehničarima često sretani problemi, uvedene su pomoćne toplinske veličine. Posebnu pozornost treba posvetiti korektnim primjenama pomoćnih toplinskih veličina, dok pokušaji objašnjavanja njihove fizičke prirode nemaju osobitog smisla i mogu voditi k pogrešnim zaključcima. Pomoćne toplinske veličine su ekstenzivne veličine stanja, definirane jednadžbama:

Entalpija:

$$\boxed{H \equiv U + p \cdot V} \quad (\text{unutarnjoj energiji se jednostavno dodaje umnožak tlaka i volumena})$$

Helmholtzova funkcija:

$$\boxed{A \equiv U - T \cdot S} \quad (\text{od unutarnje energije se jednostavno odbija umnožak temperature i entropije})$$

Gibbsova funkcija:

$$\boxed{G \equiv H - T \cdot S} \quad (\text{od entalpije se jednostavno odbija umnožak temperature i entropije})$$

Korištenje entalpije za izračunavanja je pogodno ukoliko se aktualna promjena odvija pri konstantnom tlaku ($p = C_p \Rightarrow dp = 0$):

$$dH = -p \cdot dV + T \cdot dS + \sum \mu_i \cdot dn_i + p \cdot dV + V \cdot dp \quad (\text{kao da rad obavi sustav nad okolinom pa potom okolina nad sustavom})$$

$$dH = T \cdot dS + \sum \mu_i \cdot dn_i \quad dp = 0 \quad (\text{konstantan tlak plina})$$

$$\boxed{dH = T \cdot dS} \quad dp = 0 \quad \sum \mu_i \cdot dn_i = 0 \quad (\text{bez razmjene tvari})$$

Prema tome, pri konstantnom tlaku ($p = C_p \Rightarrow dp = 0$), bez razmjena tvari aktualnog sustava s okolinom ($n = C_n \Rightarrow dn = 0$), promjena entalpije jednaka je toplini koju sustav razmijeni s okolinom, odnosno drugim sustavom.

Helmholtzova i Gibbsova funkcija se često koristi u fizičko-kemijskoj termodinamici, a rijetko u tehničkoj termodinamici.

9.12 Razmjene energija – primjeri

Radi usporedbe, izračunava se prvo mehanički rad koji je potreban za dizanje 100 kg tereta na 10 m visine:

$$100 \text{ kg} \cdot 10 \text{ m/s}^2 \cdot 10 \text{ m} = 10 \text{ kJ. } (m \cdot g \cdot H)$$

Mehanički rad i toplina su dva po prirodi različita oblika razmjene energije između sustava.

Primjer P-9.6: Koliko je topline potrebno za grijanje po 2 kg olova, željeza i aluminija od 0 do 100 °C?

Specifične su topline: olova 0,13 kJ/(kg·K), željeza 0,46 kJ/(kg·K) i aluminija 0,92 kJ/(kg·K).

$$Q_{Pb} = m \cdot c_{p,Pb} \cdot \Delta t = 2 \cdot 0,13 \cdot 100 = 26 \text{ kJ} \quad Q_{Fe} = 2 \cdot 0,46 \cdot 100 = 92 \text{ kJ} \quad Q_{Al} = 2 \cdot 0,92 \cdot 100 = 184 \text{ kJ}$$

Primjer P-9.7: Koliko je topline potrebno za promjenu stanja $V = 5$ litara vode u slučajevima: (a) grijanja leda od -15 do 0 °C, (b) topljenje leda na 0 °C, (c) grijanja vode od 0 do 15 °C, (d) grijanja vode od 15 do 100 °C, (e) isparavanje vode na temperaturi od 100 °C, (f) grijanja vodene pare od 100 do 115 °C? Promjene stanja se odvijaju pri konstantnom tlaku.

Formule: 1. grijanje: $Q = m \cdot c_p \cdot \Delta T = m \cdot c \cdot \Delta t$ 2. promjena agregatnog stanja: $Q = \pm m \cdot L$ 3. voda: $\{m\} \approx \{V\}$ za $[V] = L, [m] = \text{kg}$

Podaci	led	voda	vodena para		led → voda	voda → vodena para
$c_p, \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$	2	4,2	2	$L, \text{ kJ}/\text{kg}$	334	2256
Rezultati	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
$Q, \text{ kJ}$	$5 \cdot 2 \cdot 15 = 150$	$5 \cdot 344 = 1720$	$5 \cdot 4,2 \cdot 15 = 315$	$5 \cdot 4,2 \cdot 85 = 1785$	$5 \cdot 2256 = 11280$	$5 \cdot 2 \cdot 15 = 150$

Primjer P-9.8: Koliko je topline potrebno za grijanje $V = 10 \text{ m}^3$ zraka od 15 do 25 °C pri konstantnom tlaku?

Specifična je toplina zraka : $c_{p,z} = 1,29 \text{ kJ}/(\text{m}_N^3 \cdot \text{K})$. Volumen je 10 m^3 zraka pri 20 °C jednak $10 \cdot (288/298) \text{ m}_N^3 = 9,7 \text{ m}_N^3$.

$$Q = m \cdot c_p \cdot \Delta t \quad (p/p) = (m/p) \cdot (c_p \cdot p) \cdot \Delta t = V \cdot c_{p,v} \cdot \Delta t = 9,7 \cdot 1,29 \cdot 10 = 125 \text{ kJ} \quad ([c_{p,z}] = [c_{p,z}] \cdot [p] = \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$$

Primjer P-9.9: Koliko će približno biti potrošeno električne struje (ili energije?) u kWh za odvijanje promjena opisanih u P-9.6?

Preračunavanje: $[P] = 1 \cdot W = 1 \cdot \text{J} \cdot \text{s}^{-1} \rightarrow [E] = 1 \cdot \text{J} = 1 \cdot \text{W} \cdot \text{s} \rightarrow 1000 \cdot \text{J} = 1000 \cdot \text{W} \cdot (1/3600) \cdot \text{h} \rightarrow 1 \text{ kJ} = 0,2778 \text{ Wh}$

Rezultati	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
$E, \text{ Wh}$	$150 \cdot 0,278 = 41,7$	$1720 \cdot 0,278 = 478$	$315 \cdot 0,278 = 87,6$	$1785 \cdot 0,278 = 496$	$11280 \cdot 0,278 = 3136$	$150 \cdot 0,278 = 41,7$

Primjer P-9.10: Koliko će biti potrošeno tekućeg goriva za grijanje prostorije volumena $V = 100 \text{ m}^3$ od 15 do 25 °C (koristi se rezultat P-9.8). Standardna reakcijska entalpija goriva je $\Delta H^0 = 45 \text{ 000 kJ}/\text{kg}$.

$$Q = 10 \cdot Q_{P-9.8} = 10 \cdot 125 \text{ kJ} = 1250 \text{ kJ} \quad Q = m \cdot \Delta H^0 \quad m = \frac{Q}{\Delta H^0} = \frac{1250 \cdot \text{kJ}}{42100 \cdot \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}} = 0,0297 \text{ kg} = 30 \text{ g} \quad (\text{gubici})$$

9.13 Promjene stanja idealnog plina

Promjene stanja idealnog plina (stanje 1 ⇒ stanje 2) mogu se opisati s politropom:

$$p \circ v^n = C \quad \rightarrow \quad \ln p + n \circ (\ln v) = C_1$$

Posebni su slučajevi (jedinična količina idealnog plina):

PROMJENE STANJA			
izoterma	izobara	izohora	adijabata
$T = \text{const}_T$	$p = \text{const}_p$	$v = \text{const}_v$	$q = 0, (Q = 0)$
$T = \text{const}_T$ podrazumijeva i $t = \text{const}_t$, jer je $p \circ v = R \circ T$, a $p \circ v \neq R \circ t$. $v = \text{const}_v$ podrazumijeva i $V = \text{const}_V$, što dalje podrazumijeva i $w_V = 0$, odnosno $W_V = 0$.			
izoterma, $T = C_T$ $\Delta U = 0$ 	izobara, $p = C_p$ $W_V = p \circ \Delta V$ 	izohora, $v = C_v$ $\Delta U = Q$ nepokretna stijenka $W_V = 0$ 	adijabata, $q = 0$ $\Delta U = -W$ adijabatna stijenka $Q = 0$
$W_V = \int_1^2 p \circ dV$ $p = \frac{n \circ R \circ T}{V}$	$W_V = \int_1^2 p \circ dV$ $p = C_p$	$W_V = \int_1^2 p \circ dV$ $V = C_v$	$W_V = \int_1^2 p \circ dV$ $p \circ v^\gamma = C_a$

Korištenje pogodne pomoćne toplinske veličine može znatno pojednostaviti proračun (entalpija za izobarne promjene – tema 9.11).

9.14 Carnotov ciklus

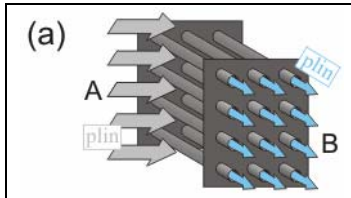
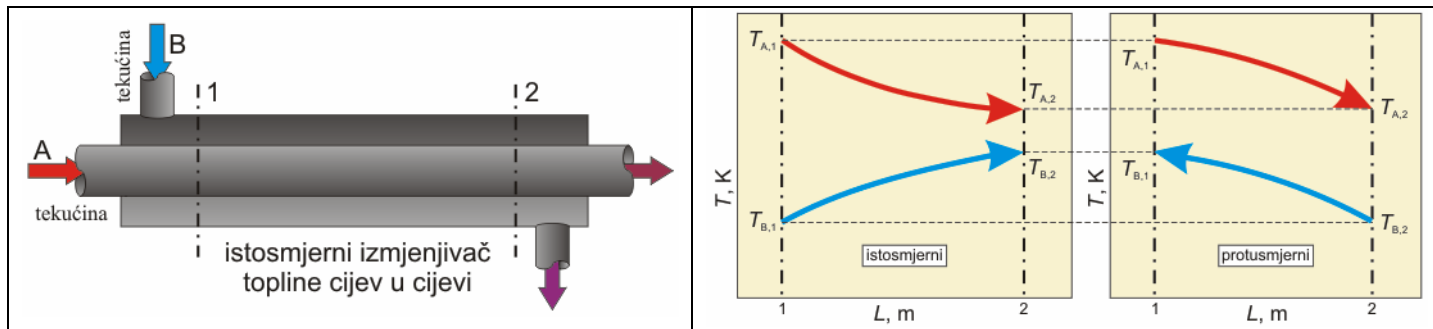
Za podizanje tereta s polugom (P) stoji nam na raspolaganju spremnik s toplom vodom (TS) i cilindar sa stapom (CS). Prostor cilindra zatvoren sa stapom je ispunjen radnim fluidom. Podići teret uz najveći mogući stupanj korisnog učinka (η).

(a) adijabatna kompresija uz spuštanje tereta 	(b) izotermna ekspanzija – grijanje u toploj vodi spremnika i podizanje tereta 	
(c) adijabatna ekspanzija uz podizanje tereta 	(d) izotermna kompresija uz spuštanje tereta i hlađenje u hladnoj okolini 	

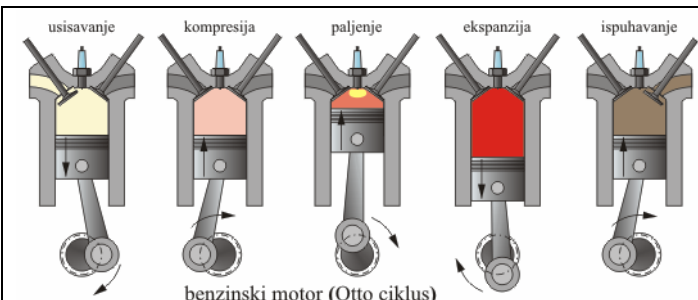
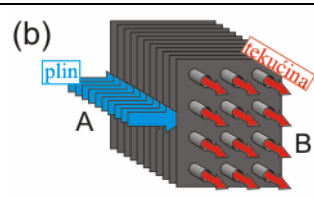
$\eta = \frac{W_{CS}}{Q_{HS}} = \frac{-Q_{TS} + Q_{HS}}{Q_{HS}} + \text{jednačbe promjena stanja idealnih plinova} \Rightarrow \eta = \frac{T_T - T_H}{T_H}$			

9.15 Izmjenjivači topline i motor i s unutarnjim izgaranjem

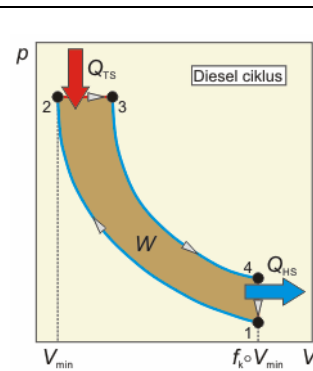
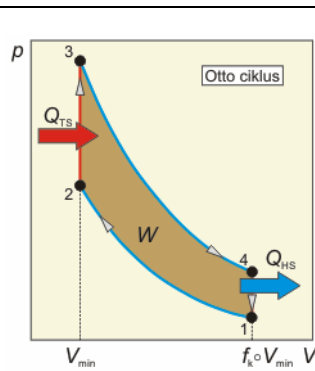
Za izmjenu topline tekućina/tekućina (voda/voda – grijanje) najčešće se koriste jedno i višeprolazni izmjenjivači topline cijev u cijevi.



Za izmjenu topline plin/plin (dimni plinovi/vodena para – kotlovi) najčešće se koriste križni toplinski izmjenjivači (a). Križni se toplinski izmjenjivači najčešće koriste i za izmjenu topline plin/tekućina (zrak/voda – vozila), ali im je konstrukcija izmijenjena (b) u odnosu na križne izmjenjivače plin/plin kako bi se poboljšala razmjena topline.



benzinski motor (Otto ciklus)
Pretvorba unutarnje energije u mehanički rad se najčešće sreće kod motora s unutarnjim izgaranjem. Prethodi joj pretvorba kemijske energije goriva u unutarnju energiju dimnih plinova.

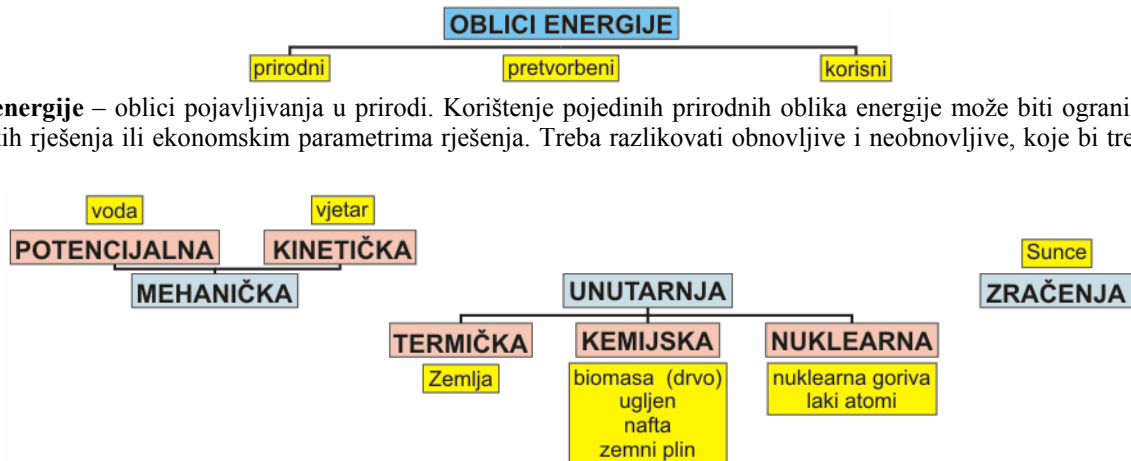


9.16 Energetika

Zakon o održanju – materija ne može ni nastati iz ničega ni nestati u ništa nego samo mijenja oblike pojavljivanja ($E = m \cdot c^2$).

Energetika – obrađuje izvore, pretvorbe i korištenja različitih oblika energije.

Energija – sposobnost obavljanja rada (u užem smislu), odnosno pretvorbi (u širem smislu). Različiti se oblici svrstavaju u tri grupe:



Pretvorbeni oblici energije – prirodni oblici energije se rijetko mogu upotrijebiti kao korisni oblici bez pretvorbi. Najčešće su:



Pretvorbe oblika energije se odvijaju uz manje ili veće gubitke koji se moraju imati na umu pri bilanciranju ($\eta_{motora\ sU1} = 20 \div 40 \%$).

Korisni oblici energije – oblici u energije u kojima je koriste potrošači:



Termičkom energijom (vatra, voda, sunce) se osigurava grijanje, mehaničkom zamjena ljudskog rada (strojevi transport), svjetlosnom se produžava dan (rasvjeta), kemijskom akumulacija (goriva, baterije, akumulatori), električnom učinkovita razmjena informacija.

Izvor energije potrebne za opstanak živih bića je hrana (oko 8,5 MJ po čovjeku na dan) za čije je osiguranje potrebna energija.