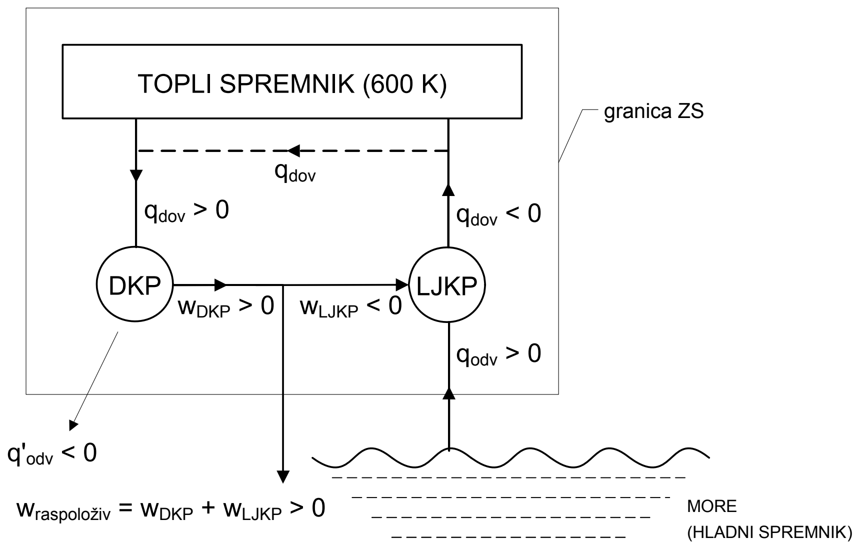
6 Ograničenja pretvorbama oblika energije u eksergiju (mehanički rad)

Drugi glavni stavak termodinamike, entropija, gubici mehaničkog rada, eksergija oblika energije, određivanje eksergije

S uspostavljanjem se ljevokretnog kružnog procesa, činilo se, ostvaruje san inženjera: raspolaganje s praktički beskonačnim, ako već ne besplatnim, a ono vrlo jeftinim količinama energije (unutrašnje kaloričke energije) akumulirane u okolici (zraku, vodama i tlu okolice), na temperaturi i tlaku okolice, koja se uz to još i neprekidno obnavlja i nadoknađuje dozračivanjem golemih količina Sunčeve energije i radioaktivnim raspadanjem u unutrašnjosti Zemlje. Treba se samo poslužiti njome i svi će strojevi raditi crpeći tu energiju: brodovi će ploviti morima koristeći se, izvan svake sumnje, bezmalo neiscrpnim količinama akumulirane unutrašnje kaloričke energije mora, zrakoplovi će na isti način letjeti zrakom, vlakovi, automobili crpit će tu energiju iz tla ili zraka, kao i svi ostali nebrojeni uređaji i strojevi. Valja samo povezati rad dvaju kružnih procesa: ljevokretnog i desnokretnog, Slika 6-1.

(I ne samo to. Nastupanjem zime, kao što to svatko zna, oslobađaju se nepregledne količine energije („latentna toplina“) smrzavanjem voda mora, jezera, rijeka i potoka: 334 kJ po 1 kg smrznute vode. Zašto je ne iskoristiti za pogon elektrana koje bi, izgrađene na obali, recimo Norveškog mora, u kružnom procesu iskorištavale tu energiju pretvarajući je u električnu energiju?)



Slika 6-1 Perpetuum mobile druge vrste

Toplinskom ćemo pumpom (ljevokretnim kružnim procesom) unutrašnju kaloričku energiju mora (hladnog spremnika) pretvarati u toplinsku energiju koju ćemo zatim odvoditi (predavati) u neki topli spremnik (ili izravno u desnokretni kružni proces, Slika 6-1. U toplom će se spremniku dovedena toplinska energija pretvarati u unutrašnju kaloričku energiju održavajući temperaturu spremnika konstantnom, npr., 600 K. Izvan svake je sumnje, takav je ljevokretni kružni proces i moguć i ostvariv; jedino, dakako, za pogon toplinske pumpe (ljevokretnog kružnog procesa) treba raspolagati s mehaničkim radom. No, taj će nam rad osiguravati desnokretni kružni proces koji će unutrašnju kaloričku energiju toplog spremnika, pretvorenu ponovno u toplinsku energiju, pretvarati u mehanički rad. Dio će se tog rada iskoristiti za pogon toplinske pumpe, a dio će nam ostati na slobodnom raspolaganju. Koliki dio? Pretpostavimo li da se u desnokretnom kružnom procesu sva toplinska energija pretvara u mehanički rad *(princip očuvanja energije, 1. glavni stavak termodinamike, ne osporava takvu mogućnost:* $q_{12} = q_{dov} = w_{12} + \delta u = w_{12}$ */*$\delta u = 0$ *– radi se o kružnom procesu/)*, taj će dio biti, budući da vrijede relacije (sada je vidljivo zašto smo inzistirali na istim oznakama za ljevokretni i desnokretni kružni proces)

$$w_{LJKP} = q_{dov} + q_{odv} < 0 \text{ i} \qquad [6.1]$$

(pritom je $q_{dov} < 0$*, a* $q_{odv} > 0$*; radi se o ljevokretnom kružnom procesu:* q_{odv} *je toplinska energija odvedena iz hladnog spremnika (mora) i dovedena u ljevokretni kružni proces, a* q_{dov} *je toplinska energija koja se odvodi iz ljevokretnog kružnog procesa i predaje toplom spremniku /desnokretnom kružnom procesu/)*

$$w_{DKP} = q_{dov} > 0, \qquad [6.2]$$

(sada je $q_{dov} > 0$ *budući da se radi o desnokretnom kružnom procesu: to je toplinska energija dovedena iz toplog spremnika, ili direktno iz ljevokretnog kružnog procesa /toplinske pumpe/, u desnokretni kružni proces),*

bit će ukupno dobiveni rad (raspoloživi rad):

$$w_{raspoloživ} = w_{DKP} + w_{LJKP} = q_{odv} > 0. \qquad [6.3]$$

$w_{raspoloživ}$ je pozitivan, jer je $q_{odv} > 0$, što znači da bismo iz kombiniranog pogona ljevokretnog i desnokretnog kružnog procesa mogli dobivati mehanički rad. Odnosno, mehanički bismo rad trebali moći dobivati u količinama po želji velikim pretvaranjem iz unutrašnje kaloričke energije mora ne morajući pritom kupovati i trošiti (skupo) gorivo. Naime, kombinaciju ljevokretnog i desnokretnog kružnog procesa možemo smatrati zatvorenim sustavom, Slika 6-1: granice tog sustava očito ne prelazi masa (gorivo) za vrijeme opisanog procesa.

No, govorili smo o tome, izgleda da nije moguće svu toplinsku energiju (u kružnom procesu) pretvoriti u mehanički rad. Ništa zato. I nadalje će se zajednički rad kružnih procesa i više nego li isplatiti: i nadalje ne ćemo morati trošiti nikakve druge energente (goriva) tako dugo dok je ispunjena nejednakost:

$$q_{odv} > |q'_{odv}|. \qquad [6.4]$$

Pritom je q_{odv}, kao i dosad, toplinska energija koja se dovodi u ljevokretni kružni proces ($q_{odv} > 0$), a q'_{odv} toplinska energija što se iz desnokretnog kružnog procesa odvodi u okolicu ($q'_{odv} < 0$).

Vrijedit će naime sada:

$w_{LJKP} = q_{dov} + q_{odv}$ i $w_{DKP} = q_{dov} + q'_{odv}$, odnosno,

$w_{raspoloživ} = w_{DKP} + w_{LJKP} = q_{odv} + q'_{odv} = q_{odv} - |q'_{odv}| > 0.$ [6.5]

Nažalost, do danas, takvi uređaji, strojevi koji bi kombinirali rad ljevokretnog i desnokretnog kružnog procesa i pretvarali unutrašnju kaloričku energiju okolice u mehanički rad, odnosno elektrane koje bi energiju oslobođenu smrzavanjem voda pretvarale u električnu energiju, nisu izgrađeni. *(Pokušaji njihovih ostvarenja nazvani su stoga „perpetuum mobile druge vrste".)*

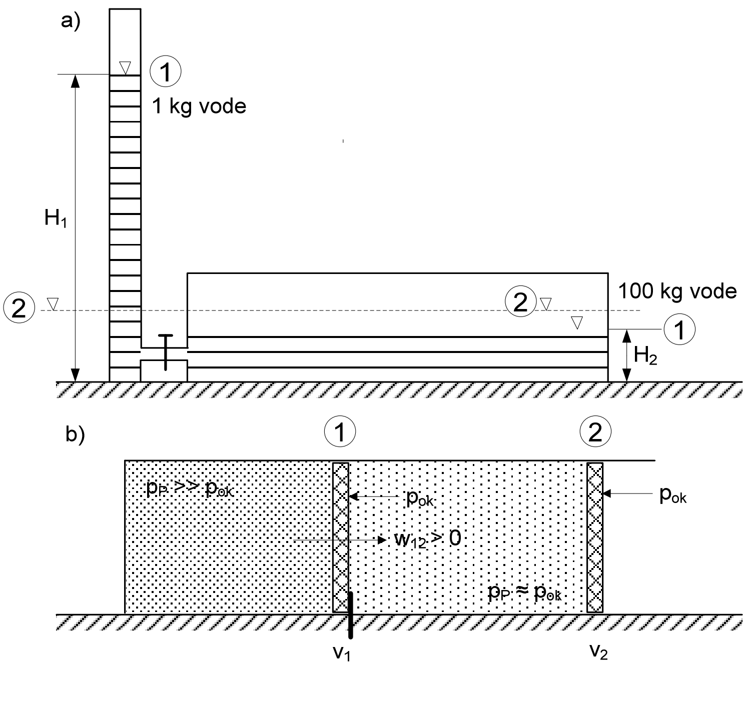
Nameće se dakako pitanje: zašto? Je li je razlog nedostatan tehnički odnosno tehnološki razvoj ili se radi o nekom od osnovnih principa (zakona) prirode koji onemogućuju materijalizaciju opisanih ideja? Da bismo odgovorili na postavljena pitanja, odgovorimo prvo na pitanje kada je uopće moguće energiju akumuliranu u nekom sustavu pretvoriti u mehanički rad (eksergiju)?

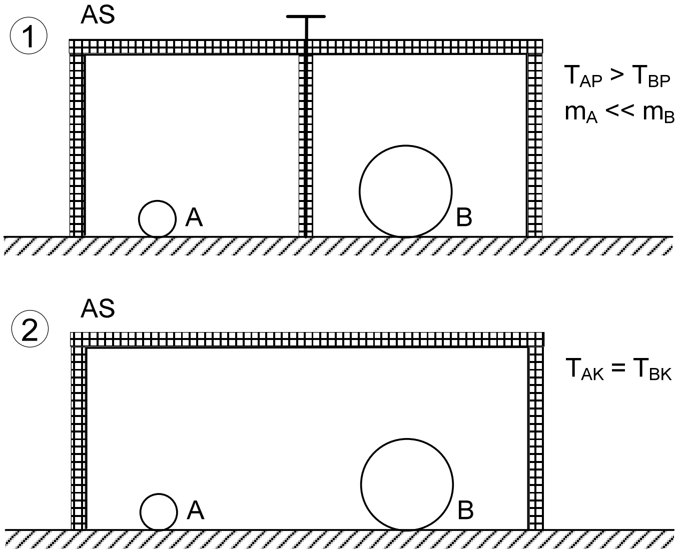
6.1 O mogućnostima pretvorbi oblika energije u mehanički rad (eksergiju)

Razmotrimo tri procesa (događanja) koja su nam iskustveno dobro poznata, Slika 6-2. U prvom, Slika 6-2 a), promatramo dvije posude povezane pri dnu s vodoravnom cijevi u koju je ugrađen ventil koji prekida ili omogućuje vezu između posuda. Početno ventil je zatvoren, a razina je vode u posudama označena brojkom 1 (početno stanje sustava koji izgrađuju dvije spojene posude).

U drugom primjeru, Slika 6-2 b), promatrajmo cilindar s početno zakočenim stapom, stanje 1. U cilindru se nalazi plin pod tlakom većim od tlaka okolice: $p_p > p_{ok}$.

I, konačno, u trećem primjeru promatramo adijabatski spremnik krutih stijenki podijeljen u dva dijela adijabatskom pregradom. U jednom se dijelu nalazi kuglica A, temperature T_{Ap}, a u drugom kugla B, temperature T_{Bp}, Slika 6-2 c). Pritom neka vrijedi odnos: $T_{Ap} > T_{Bp}$, stanje 1.





Slika 6-2 Izjednačavanje početno nejednolike raspodjele gustoće energije

Što će se dogoditi otvorimo li ventil, otkočimo li stap, odnosno uklonimo li adijabatsku pregradu?

Istog će trenutka voda započeti teći iz lijeve u desnu posudu i teći će do trenutka izjednačavanja razine vode u obje posude, stanje 2, stap će se pomicati u desno do položaja 2 (kada će tlak u spremniku postati jednak tlaku okolice, p_{ok}) i zatim se zaustaviti, dok će se temperatura kuglice A snižavati, do neke temperature T_{Ak}, koja se zatim više ne će mijenjati, a temperatura će kugle B rasti do temperature T_{Bk} koja se isto tako više ne će mijenjati; lako je ustanoviti da su te temperature jednake: $T_{Ak} = T_{Bk} = T_k$.

Opisani su nam procesi (događanja) toliko dobro poznati da nitko, tko ima i najmanjeg iskustva sa svijetom, ne će posumnjati da je svjedočio spontanim i neizbježivim procesima (događanjima). Primjerice, kad bismo otvorili ventil i voda ne bi potekla iz lijeve u desnu posudu, zaključili bismo da su ventil ili cijev ili oboje začepljeni. Ukoliko bi pak voda iz desne posude počela prelaziti u lijevu, zaključili bismo da je morala biti upotrijebljena pumpa. Kad bi ventil i cijev bili neosporno otvoreni i kad bi bilo jasno da nema nikakve pumpe, a voda ne bi potekla iz lijeve u desnu posudu ili, još više zbunjujuće, kad bi potekla u suprotnom smjeru, prepoznali bismo zbivanje čuda.

(Da na filmu gledamo takav tijek vode, bili bismo sigurni da se film prikazuje unatrag.)

O sličnom bi se čudu radilo i kad bi se stap u cilindru počeo sam od sebe pomicati s položaja 2 u 1 komprimirajući plin, odnosno ukoliko bi se, u adijabatskom sustavu, kugla B, temperature T_k, sama od sebe počela hladiti a kuglica A, temperature T_k, zagrijavati, ili obratno; u analima čovječanstva međutim ne postoje svjedočanstva ma i o jednom takvom čudu.

Što je zajedničko opisanim procesima (događanjima)?

Početno nejednolika raspodjela gustoće energije akumulirane u posudama, u cilindru sa stapom i okolici (okolnom zraku), kao i u kuglici i kugli, i zatim spontani (samonikli, samopoticajni, samopokretački, samoodržavajući) proces promjene, uklone li se ograničenja poput zatvorenog ventila, zakočenog stapa ili adijabatske pregrade, nejednolike raspodjele gustoće energije u jednoliku. I zapravo sva se zbivanja, svi procesi koji se odvijaju u našem svijetu, odvijaju samo zbog početno nejednolike raspodjele gustoće energije, a odvijaju se tako da se transformacijama i zatim strujanjem energije (prijelazom energije) izjednačuju gustoće energije najrazličitijih sustava ili prostora. U svijetu kojem živimo energija struji samo zbog postojećih razlika u gustoći pokrećući pritom sva, doslovce sva, zbivanja i sve promjene sudjelujući i sama u tim promjenama.

(Energija je stoga najvažnije svojstvo koje svijet (svemir) posjeduje pa mnogi smatraju da je princip očuvanja energije najosnovniji princip (zakon) prirode.)

Djelići energije struje od jednog mjesta na drugo, od jednog sustava (tijela) do drugog, mijenjajući pritom oblik. To znači da se moramo zapitati što je to što pokreće energiju da se ponaša na ovaj ili onaj način? Uzrok je, očito, u tome što je energija rasprostranjena na Zemlji (u svemiru) nejednoliko; na nekim je mjestima koncentriranija, na drugim manje koncentrirana. Cijeli se tijek dijelova energije od jednog mjesta na drugo, od jednog sustava (tijela) do drugog, transformacija iz jednog u drugi oblik, odvija tako da se zadovolji tendencija izjednačavanja početno nejednolike raspodjele gustoće energije. *(Dakako, postavlja se odmah pitanje zašto je energija nejednoliko raspoređena i zašto postoji tendencija izjednačavanja raspodjele gustoće energije? Odgovorit ćemo ubrzo na ta pitanja.)* Upravo se samo i jedino tijek energije (strujanje, prijelaz energije), koji nejednoliku raspodjelu gustoće energije pretvara u jednoliku, može upotrijebiti za obavljanje (mehaničkog) rada i izazivanja svih promjena koje vidimo da se događaju; svih promjena koje povezujemo sa Zemljom, sa životom, s razumom, sa svemirom kakvoga poznajemo.

Očito, radi se o nejednolikoj raspodjeli **gustoće** oblika energije a ne o **ukupnim količinama** energije; u lijevoj je posudi naime pohranjena manja količina gravitacijske potencijalne energije nego li u desnoj:

$$m_{\text{lijeva}} \cdot g \cdot \frac{H_1}{2} = 1\text{kg} \cdot g \cdot \frac{H_1}{2} < m_{\text{desna}} \cdot g \cdot \frac{H_2}{2} = 100\text{kg} \cdot g \cdot \frac{H_2}{2},$$

no gustoća je gravitacijske potencijalne energije u lijevoj posudi veća od gustoće u desnoj posudi:

$$g \cdot \frac{H_1}{2} > g \cdot \frac{H_2}{2}.$$

Isto vrijedi i za ostala dva promatrana događaja: količina je unutrašnje kaloričke energije akumulirane u okolici, $U_{ok} = m_{ok} \cdot u_{ok} = m_{ok} \cdot c_v \cdot T_{ok}$, odnosno u kugli B, $U_B = m_B \cdot u_B = m_B \cdot c \cdot T_{Bp}$, (neusporedivo) veća od količine unutrašnje kaloričke energije akumulirane u cilindru sa stapom ($m_{ok} >>$ mase plina u cilindru) odnosno unutrašnje kaloričke energije akumulirane u kuglici A, $U_A = m_A \cdot u_A = m_A \cdot c \cdot T_{Ap}$ ($m_B >> m_A$), no gustoća je unutrašnje kaloričke energije akumulirana u cilindru veća od gustoće unutrašnje kaloričke energije akumulirane u okolici ($m_{ok} >> m_{plina}$; $m_{ok} \approx \infty$), kao i gustoća unutrašnje kaloričke energije akumulirane u kuglici A u odnosu na kuglu B:

$$u_A = \frac{U_A}{m_A} = c \cdot T_{Ap} > u_B = \frac{U_B}{m_B} = c \cdot T_{Bp}, \text{ jer } T_{Ap} > T_{Bp},$$

pa zbog toga energija struji iz lijeve u desnu posudu, iz cilindra u okolicu, odnosno iz kuglice A u kuglu B, sve do trenutka izjednačenja gustoće energije u posudama, cilindru i okolici, odnosno u kuglici i kugli. Nakon izjednačenja gustoća energije prestaje strujanje (prijelaz) energije, prestaje svako zbivanje, svaka promjena, sustavi se ponašaju kao da su zamrznuti u prostoru i vremenu.

Procesi su izjednačavanja gustoća energije, čini se, jednosmjerni: odvijaju se, samopoticajno i samoodržavajuće, iskustvo to potvrđuje, samo u jednom smjeru, ne i u obratnom. Energija struji, sama od sebe, odnosno energetski se procesi odvijaju samo tako da se (sumarno) izjednačuju početno nejednolike raspodjele gustoće energije. U makroskopskim (energetskim) sustavima do dana današnjeg nije zabilježen suprotan proces: samoodvijajući proces koji bi rezultirao povećanjem gustoće energije pojedinih sustava, ili dijelova sustava, na račun smanjenja gustoće energije drugih.

Procesi su izjednačavanja nepovratljivi (nepovratni, ireverzibilni). Što to znači? Nepovratljivost (nepovratnost, ireverzibilnost) ne znači da sustav ne možemo vratiti u početno stanje već da ćemo, vraćajući sustav u početno stanje (primjerice vodu u lijevu posudu, stap u početni položaj, kuglicu i kuglu na početne temperature), odnosno uspostavljajući početnu nejednoliku raspodjelu gustoće energije, uzrokovati trajnu i zabilježivu promjenu u sustavu ili okolici, odnosno i u sustavu i okolici. Naime, da bismo isteklu vodu vratili u lijevu posudu, da bismo stap vratili u početni položaj, moramo obaviti mehanički rad: svladavati silu težu odnosno silu tlaka. Potrebni mehanički rad osigurat će nam odvijanje desnokretnog kružnog procesa koje će, međutim, uzrokovati i trajnu, zabilježivu promjenu u okolici (sustavima u okolici): manjak unutrašnje kaloričke energije u toplom spremniku i višak u hladnom. Slično, da bismo kuglicu A zagrijali na njezinu početnu temperaturu, i pritom kuglu B ohladili na njezinu početnu temperaturu, morat ćemo oduzimati toplinsku energiju, nastalu transformacijom unutrašnje kaloričke energije, kugli B i predavati je kuglici A. Za to će nam biti nužno potreban ljevokretni kružni proces, dakle i mehanički rad kojeg ćemo i opet morati osigurali desnokretnim kružnim procesom izazivajući opisane promjene.

Što, međutim, postavimo li u cijev između posuda vodnu turbinu, osiguramo li da stap prilikom ekspanzije plina u cilindru obavi rad svladavajući neku (promjenljivu) silu (uz konstantnu silu tlaka okolice kojom okolni zrak djeluje na stap), odnosno postavimo li u struju toplinske energije između kuglice A i kugle B desnokretni kružni proces?

U tim bismo slučajevima onda, ispunjenjem određenih uvjeta (povratljivim procesima), o kojima ćemo govoriti, dobili mehanički rad, pretvorbom iz eksergije struje energije kojom se uravnotežuje početno nejednolika raspodjela gustoće energije, količina dostatnih da istu količinu vode, kojom je izjednačena razina u posudama, vratimo u lijevu posudu, na početni položaj, da komprimiramo plin vraćajući stap u početni položaj, odnosno da pogoneći ljevokretni kružni proces uspostavimo početne temperature kuglice A i kugle B. Pritom u okolici, kao i u sustavima, ne bismo uzrokovali nikakve promjene; bilo bi nemoguće utvrditi jesu li se, bezbroj puta, ili uopće ne, odvijali opisani procesi: izjednačavanje početno nejednolike raspodjele gustoće energije i zatim uspostava početnog stanja. Uz koji uvjet? Takvi bi procesi morali biti povratljivi (povratni), reverzibilni procesi: procesi u kojima se ne bi ni najmanji dio eksergije (mehaničkog rada) pretvorio u anergiju. Bili bi to onda procesi koji bi se mogli odvijati kako u jednom tako i u drugom, suprotnom smjeru ne uzrokujući nikakve promjene u okolici (i sustavima). U svijetu kojem živimo međutim, nažalost, golema većina procesa nisu povratljivi (povratni) već nepovratljivi (nepovratni): u promatranim slučajevima, zbog pojave trenja (nepovratljivi proces, pokazat ćemo) u prva dva slučaja, odnosno zbog „nepovratljivog prijelaza“ toplinske energije (što to znači pokazat ćemo kasnije), dio će se eksergije (dobivenog mehaničkog rada) pretvoriti u anergiju; bez nadoknađivanja tog dijela (provođenja desnokretnih kružnih procesa, time i uzrokovanja promjena u okolici) početno se stanje ne može uspostaviti: nedostaje nam mehaničkog rada da svu vodu koja je prešla u desnu posudu vratimo u lijevu, da komprimiramo plin na početni tlak, odnosno da pomoću ljevokretnog kružnog procesa postignemo početne temperature kuglice i kugle. Zaostaju dakle trajne, uočljive i zabilježive promjene u sustavima. Želimo li pak otkloniti te promjene, mehanički rad što nam nedostaje morat ćemo nadoknaditi desnokretnim kružnim procesom uzrokujući zbog toga neopozive promjene u toplinskim spremnicima (u okolici sustava). Drugim riječima, procesi su uspostavljanja jednolike raspodjele gustoće energije, a to su zapravo (i isključivo) jedini procesi što se odvijaju u našem makroskopskom svijetu, nepovratljivi procesi: procesi koji uzrokuju smanjivanje raspoloživih količina eksergije.

No, zašto se u našem svijetu neprestano odvijaju (energetski) procesi uspostavljanja jednolike raspodjele gustoće energije?

Zbog toga jer je stanje jednolike raspodjele gustoće energije stanje veće vjerojatnosti od stanja nejednolike raspodjele gustoće energije.

Kako to pokazati?

Lako je shvatiti zašto se voda u dvije posude ponaša točno onako kako nam je to iskustvom duboko uvriježeno: reagira na nejednako djelovanje sile teže u dvije posude. Kada u obje posude voda dosegne istu razinu, djelovanje je sile teže u njima jednako i više nema daljnjeg gibanja. Slično se ponaša i stap: na početku postoji mehanička neravnoteža. Sila je što djeluje na lijevu stranu stapa veća od sile na desnu; stap se zbog toga pomiče u desno do trenutka izjednačavanja jakosti sila.

Ali što to, analogno djelovanju sile, djeluje na toplinsku energiju uzrokujući njezin prijelaz s toplijeg na hladnije tijelo?

Razlika u gustoćama unutrašnje kaloričke energije.

U svakom se plinu njegovi atomi ili molekule kreću najrazličitijim brzinama, no, u toplijim je plinovima prosječna brzina veća nego u hladnijim. *(Zapravo ono što nazivamo temperaturom odgovara prosječnoj brzini čestica od kojih je sastavljen plin. Pritom spominjemo plin (plinovito agregatno stanje tvari) samo zbog očitosti zbivanja. Isto vrijedi i za tekućine (kapljevine) i kruta tijela, osim što u krutim tijelima sastavne čestice titraju oko nekog srednjeg položaja umjesto stvarnog kretanja.)*

Kako bismo pojednostavnili promatranje, pretpostavimo da se u svakom uzorku materije, pri određenoj temperaturi, sve čestice, od kojih je ona sastavljena, kreću (ili titraju) prosječnom brzinom karakterističnom za tu temperaturu. Što će se dogoditi omogućimo li dodir toplijeg i hladnijeg tijela? Čestice uz rub toplijeg tijela sudarit će se s onima uz rub hladnijeg; brza će se čestica toplijeg tijela sudariti sa sporijom hladnijeg i odbiti jedna od druge. Ukupna će količina gibanja dviju čestica ostati ista, ali može doći do prijenosa količine gibanja s jedne čestice na drugu. Drugim riječima, dvije se čestice nakon sudara (radi se o elastičnom srazu) mogu odvojiti brzinama različitim (po apsolutnom iznosu) od onih kojima su se približile. Moguće je da brža čestica preda nešto od svoje količine gibanja sporijoj, pa će se brža čestica, nakon odvajanja, kretati sporije, dok će se sporija čestica nakon odvajanja kretati brže. Moguće je, međutim, također da sporija čestica preda nešto svoje količine gibanja bržoj tako da će se sada sporija čestica odvojiti još sporije, a brža čestica još brže. Samo slučajnost određuje u kojem će se smjeru odvijati prijenos količine gibanja, ali je vjerojatnije da će se količina gibanja prenijeti od brže na sporiju; da će se brža čestica odvojiti sporije, a sporija brže. Zašto je to tako? Zato što je broj načina na koji se količina gibanja može prenijeti s brže na sporiju česticu veći od broja načina na koji se količina gibanja može prenijeti sa sporije na bržu česticu. Ako su svi različiti načini jednako vjerojatni, tada postoji bolja prilika (veća vjerojatnost) da to bude jedan od mnogih (brojnih) mogućih prijenosa s brže na sporiju česticu, a ne jedan od nekoliko mogućih prijenosa sa sporije na bržu. Da bismo jasno uvidjeli zašto je to tako zamislimo pedeset potpuno jednakih (veličinom i na osjet dodira) kuglica, obilježenih brojevima od 1 do 50, u nekoj posudi. Nasumce odabiremo jednu od njih; neka je to kuglica s brojem 49. To je veliki broj koji predstavlja česticu što se brzo kreće. Stavite kuglicu 49 natrag u posudu (to predstavlja sudar) i uzmite ponovno nasumce kuglicu iz posude (to predstavlja brzinu pri odbijanju). Mogli ste opet uzeti kuglicu 49 i odbiti se istom brzinom kojom ste se sudarili. Ili ste mogli uzeti kuglicu 50 i odbiti se brzinom većom od brzine kojom se sudarate. Ili ste mogli izvući kuglicu bilo kojeg broja između (uključivo) 48 i 1, četrdesetosam različitih mogućnosti, i u svakom se slučaju odbiti sporije nego što ste se sudarili. Uzevši na početku kuglicu 49, šansa je za odbijanje pri višoj brzini samo 1 prema 50, dok je šansa odbijanja s manjom brzinom 48 prema 50. Situacija bi bila obrnuta da ste najprije izvukli kuglicu s brojem 2. To bi predstavljalo vrlo malu brzinu. Kad biste tu kuglicu bacili natrag u kutiju i uzeli drugu, imali biste samo jednu mogućnost prema 50 da uzmete kuglicu 1 i odbijete se još sporije nego što ste se sudarili, dok bi vaša šansa bila 48 prema 50 da ćete izvući bilo koji broj (kuglicu) između 3 i 50 uključivo te da ćete se odbiti brže nego što ste se sudarili.

Ako zamislimo sada deset ljudi od kojih svaki uzima kuglicu 49 iz posude i svaki je baca natrag da ponovno iskuša sreću, vjerojatnost bi da svaki od njih izvadi kuglicu 50, i da se tako odbije brže nego što se sudario, bila reda veličine 10^{-17}. Ista bi se stvar dogodila obratno ako zamislimo da je deset ljudi izvuklo kuglicu s brojem 2 i pokušalo izvući zatim kuglicu s brojem 1.

Dakako, svi ljudi ne moraju izvući isti broj. Recimo da velik broj ljudi uzima kuglice i dobiva najrazličitije brojeve, ali da je prosjek tih brojeva dosta visok. Ako ponovno pokušaju, mnogo je vjerojatnije da će prosjek biti niži, a ne još viši. Isto vrijedi i ako mnogo ljudi uzima kuglice te nalazi da je prosječna vrijednost niska. U drugom je pokušaju vrlo vjerojatno da će se prosjek povećati. Što je više ljudi, to je vjerojatnije da će prosjek porasti.

U svakom tijelu (sustavu) dostatno velikom da omogućuje eksperimentiranje u laboratoriju, broj atoma ili molekula u njemu nije deset ili pedeset ili čak milijun, već milijarde bilijuna. Ako te milijarde bilijuna čestica u toplom tijelu imaju veliku prosječnu brzinu, i ako milijarde bilijuna čestica u hladnom tijelu imaju malu prosječnu brzinu, tada postoji golema vjerojatnost da će slučajni sudari među mnoštvom od njih smanjiti prosječnu brzinu čestica u toplom tijelu i povećati prosjek u hladnom tijelu. Kad prosječna brzina čestica u oba tijela postane ista, tada je prijenos količine gibanja u jednom ili drugom smjeru posve jednako vjerojatan. Pojedine će se čestice kretati sad brže sad sporije, ali će prosječna brzina (pa prema tome i temperatura: gustoća unutrašnje kaloričke energije) ostati ista.

To nam daje odgovor na pitanje zašto toplina prelazi s toplijeg na hladnije tijelo i zašto oba tijela postižu istu prosječnu temperaturu (istu gustoću energije) koja takvom i ostaje. Radi se jednostavno o zakonu vjerojatnosti, o prirodnom ostvarivanju neizvjesne mogućnosti. Zapravo, baš se zbog toga, u svijetu kojem živimo, izjednačuju početno nejednolike raspodjele gustoće energije. Postoji toliko mnogo, mnogo više načina da se zbiju promjene koje će izjednačiti raspodjelu gustoće energije, od onih koji je čine još nejednolikijom, pa je zato golema vjerojatnost da će se promjena (promjene) kretati u smjeru izjednačavanja raspodjele gustoće energije već zbog same puke i čiste slučajnosti. Svi se oblici energije, svjedoci smo, čekamo li (dovoljno dugo), konačno pretvaraju u unutrašnju kaloričku energiju, koja se zatim pretvara u toplinsku energiju kako bi se izjednačile gustoće unutrašnje kaloričke energije. Nakon toga prestaju transformacije i strujanje (prijelaz) energije, prestaje svako zbivanje, nestaje život. Međutim, ne tvrdimo pritom da se opisano mora uvijek događati, već samo opisujemo ono što će se događati s golemom vjerojatnošću. U tome je bitna razlika. Suprotan će se događaj, ma kako malo bio vjerojatan, s protokom vremena, konačno ipak dogoditi; mora se dogoditi kad-tad. Zamislimo golemo mnoštvo čestica, možda bez granica, uključenih u stalnu igru sudara i odbijanja, gdje se pojedine čestice kreću brže ili sporije, ali prosjek im brzina ostaje isti. U jednom trenutku, u jednom dijelu prostora, čestice među sobom razvijaju višu prosječnu brzinu, dok je na nekom drugom mjestu ta brzina niža. Sveukupni prosjek brzina nije izmijenjen, no ta razlika u gustoćama energije može obaviti neki rad tako dugo dok se gustoće energije ne izjednače. Ponekad će se, nakon dugih razdoblja, stvoriti veća nejednolikost u gustoći energije izazvana tim slučajnim sudarima, a u još većim razmacima, još veća nejednolikost. Mogli bismo zamisliti da se nakon bilijun bilijuna bilijuna godina stvorila toliko velika nejednolikost u toliko velikom prostoru da će trebati mnogo godina, bilijun ili više, da se ponovo izjednači nejednolika raspodjela gustoće energije. Možda se to dogodilo s nama u nama poznatom svemiru. U beskrajnom prostranstvu jednolike raspodjele gustoće energije, djelovanjem puke vjerojatnosti i slučajnosti, stvorila se nejednolika raspodjela gustoće energije a njeno izjednačavanje omogućilo stvaranje galaksija, zvijezda i planeta, stvaranje života, razvijanje razuma i nas koji se trudimo proniknuti u sve to.

Možemo li na temelju promatranja i eksperimentiranja obavljenih kroz manje od dva stoljeća, u uvjetima koji vladaju na planetu Zemlja, dokučiti što se događalo (što će se događati) u galaksijama udaljenim milijunima svjetlosnih godina, u nezamislivim prostranstvima svemira, ili tu, „neposredno“ kraj nas, pod uvjetima koji su toliko različiti od naših poput onih u, recimo, središtu Sunca?

Ne, vrlo vjerojatno, ne možemo. Možemo reći samo to da se u našem svijetu nikada do sada, ni pod kojim uvjetima, nisu zbili događaji koji bi spriječili ili opovrgnuli spontano, samopoticajno i samoodržavajuće odvijanje procesa izjednačavanja početno nejednolike raspodjele gustoće energije u jednoliku (stvore li se za to uvjeti), ili dali naslutiti da bi se to moglo dogoditi. Zbog toga, možda, smijemo pretpostaviti (jer nedostaje dokaza za suprotno) da se

spontana promjena nejednolike u jednoliku raspodjelu gustoće energije

odvija u cijelom prostoru (svemiru) i vremenu i pod svim uvjetima.

Formulacija se **„spontana promjena nejednolike u jednoliku raspodjelu gustoće energije“** naziva **„drugim glavnim stavkom termodinamike“.**

6.2 Drugi glavni stavak termodinamike

U svijetu koji nastanjujemo neprestano se odvija jedan te isti proces. Taj je proces spontani, samonikli, samopoticajni, samopokretački, samoodržavajući i, u golemoj većini slučajeva, jednosmjeran: odvija se sam od sebe samo u jednom smjeru. On je i nepovratljiv (nepovratan, ireverzibilan): odvijajući se ostavlja iza sebe promjene koje su uočljive, mjerljive i zabilježive i koje se ne mogu ukloniti a da ne izazovu slične (iste, istovrsne) promjene u svijetu kojeg obitavamo. Radi se o procesu izjednačavanja nejednolike raspodjele gustoće energije u jednoliku, o postizanju termodinamičke ravnoteže. Pritom energija, ne postoje li ograničenja (zapreke) slične opisanim (radi se i o mehaničkim, kemijskim i nuklearnim vezama koje zadržavaju i otklanjaju, barem kroz neko vrijeme, odvijanje procesa), transformirajući se u prijelazne oblike, struji (prelazi) iz sustava (prostora) veće gustoće energije u sustave (prostore) manje tako dugo dok se gustoće ne izjednače. Nakon toga prestaje svako zbivanje, nestaje život i razum (koji inače nastaju samo u protoku (tijeku, struji, strujanju, prijelazu) energije). Ljudsko je biće spoznalo bit odvijanja tog procesa iskorištavajući tijek energije što sa Sunca dopire do Zemlje, iskorištavajući slične procese na Zemlji (vjetar, strujanje vode, prijelaz topline) naučivši s vremenom kako ih pokrenuti pokrećući kemijske (izgaranje) i nuklearne procese (fisija i fuzija) izjednačavanja gustoće energije, gradeći brane stvarajući velike vodne rezervoare povećavajući tako gustoću potencijalne energije dostupne vode, ili fokusirajući s istim ciljem Sunčevo zračenje, povećavajući tako snagu tijeka izjednačavanja gustoće energije.

Stečena iskustva, spoznaje i logička razmišljanja o mogućnostima iskorištavanja tijeka energije za svoje potrebe, tražeći odgovore na pitanja poput **„kako to da postoji problem opskrbe energijom ako je energija nestvoriva i neuništiva (oduvijek je bila „tu“ i uvijek će biti), je li je moguće provoditi kružni proces sa samo jednim toplinskim spremnikom, je li je moguće svu toplinsku energiju dovedenu u kružni proces, ili neki sličan proces odnosno procese, trajno pretvarati u mehanički rad, je li je moguće unutrašnju kaloričku energiju akumulirana u okolici (u podsustavima okolice: zraku vodi i tlu) pretvoriti u mehanički rad i slična (zašto se betonski blok može podići uvis raspolaže li se s mehaničkim radom a ne može ložimo li vatru ispod njega itd.)“**, čovjek je sažeo i formulirao u niz izjava (više od stotinu) koja je nazvao „drugim glavnim stavkom termodinamike“. Primjerice, zamisao ostvarenja desnokretnog kružnog procesa sa samo jednim toplinskim spremnikom, Slika 6-1, nije nimalo „bedasta“. Prvo, usporedbom s jednostavnom mogućnošću pretvorbe mehaničkog rada u toplinsku energiju, na primjer trenjem, koja se zatim privodi nekom toplinskom spremniku, jednom jedinom (okolici), to bi trebalo biti moguće. (Što je provedivo s jednim oblikom energije, zašto bi bilo neprovedivo s drugim?) Drugo, princip se očuvanja energije (prvi glavni stavak termodinamike) ne protivi tome. Treće, u tom bi slučaju taj toplinski spremnik morala nužno biti okolica (u protivnom imali bismo dva toplinska spremnika: okolicu i toplinski spremnik koji nije okolica, odnosno, „sa samo jednim toplinskim spremnikom“ znači da su i kružni proces i njegova okolica na istoj temperaturi kao i toplinski spremnik), pa bi „problem opskrbe energijom“, prema rečenome u 6, bio zauvijek riješen.

(U okolici su, naime, pohranjene toliko goleme količine (besplatne) energije da bi uređaj koji prikazuje Slika 6-1. (pretvorba toplinske energije u mehanički rad pomoću jednog toplinskog spremnika) za čovječanstvo bio od praktički iste važnosti kao i „običan“ perpetuum mobile (perpetuum mobile prve vrste). Zbog toga je takvu zamisao (odvijanje kružnog procesa sa samo jednim toplinskim spremnikom) i uređaj koji bi je trebao omogućiti (materijalizirati) W.Oswald nazvao „perpetuum mobile druge vrste“.)

Nažalost, iskorištavanje se energije pohranjene u okolici protivi stečenim i sažetim iskustvima, drugom glavnom stavku termodinamike *(danas razumijemo zašto je to tako: sva je energija akumulirana u okolici anergija)*, koji se, prema R.Clausiusu ovako formulira: ***„Toplina ne može sama od sebe prijeći od hladnijeg tijela na toplije, i to ni neposredno ni posredno“***. Težište je na riječima „sama od sebe“, što znači da takav prijelaz nije moguć neovisno i izolirano tako da se ograniči samo na ta dva tijela. Takav je prijelaz međutim moguć ako se dopusti promjena na ostalim tijelima okolice. To se npr. događa u rashladnim strojevima i dizalicama topline (toplinskim pumpama) u kojima se mora upotrijebiti mehanički rad (iz nekog drugog procesa) da bi se toplinska energija „digla“ na višu temperaturu. Drugi se glavni stavak termodinamike formulira i ovako, prema W.Thompsonu: ***„Nije moguće izgraditi periodički stroj koji ne bi proizvodio ništa drugo do dizanja nekog tereta (mehanički rad) uz odgovarajuće ohlađivanje jednog toplinskog spremnika“***. (Takva formulacija izriče da je nemoguće ostvariti perpetuum mobile druge vrste.)

Navedene su formulacije istoznačne: jedna nužno slijedi iz druge. Nasuprot tome, prvi i drugi glavni stavak termodinamike međusobno su neovisni; neuspješni su bili svi pokušaji da se izvede jedan iz drugog. Oba su stavka stoga, čini se, prirodni zakoni čije se razumijevanje, kao i većine prirodnih zakona, oslanja na vrlo bogato životno i laboratorijsko iskustvo.

Nadalje, drugi glavni stavak odriče nedvosmisleno mogućnost **trajne** pretvorbe **sve** toplinske energije (odnosno i nekoliko drugih oblika energije) u mehanički rad razlikujući tri oblika (vrste, grupe) energije s obzirom na mogućnost pretvorbe u mehanički rad:

- **eksergiju**: to su oblici energije poput mehaničke i električne energije koji se, u povratljivim (povratnim, reverzibilnim) procesima, mogu u potpunosti i neograničeno pretvarati u mehanički rad odnosno međusobno ili u bilo koji drugi oblik energije. (Dakle, i mehanički je rad eksergija, uz mehaničku i električnu energiju, jer se u potpunosti pretvara u sve druge oblike energije.);
- **energiju**: to su oblici energije poput nuklearne, kemijske, unutrašnje kaloričke i toplinske energije i rada trenja koji se, zbog prirodnih ograničenja, ne mogu u potpunosti pretvoriti u mehanički rad odnosno u eksergiju; i
- **anergiju**: to su oblici energije koji se, i opet zbog prirodnih ograničenja, ne mogu pretvoriti u mehanički rad niti u bilo koji drugi oblik energije. To su unutrašnja kalorička energija akumulirana u okolici, točnije u podsustavima okolice: tlu, vodi i zraku, na temperaturi i tlaku okolice, i energija svih sustava u termodinamičkoj ravnoteži (nuklearnoj, kemijskoj, toplinskoj i mehaničkoj) s okolicom.

Temeljem uočavanja takvih razlika između oblika energije, drugi se glavni stavak termodinamike može i ovako formulirati: ***„Svaka se energija sastoji od eksergije i anergije od kojih jedna može imati vrijednost nula“.***

S obzirom na vladanje eksergije i anergije u povratljivim i nepovratljivim procesima vrijedi sljedeće:

a) **u svim se nepovratljivim (nepovratnim) procesima pretvara eksergija u anergiju** (to bi ujedno mogla biti definicija nepovratljivih procesa: procesi u kojima se eksergija pretvara u anergiju);

b) **samo u povratljivim (povratnim) procesima ostaje eksergija konstantna** (moguća definicija povratljivih procesa: procesi u kojima se eksergija ne pretvara u anergiju);

c) nemoguće je anergiju pretvoriti u eksergiju; proces u kojem bi se anergija pretvarala u eksergiju je nemoguć.

Da bi se pokazala točnost tvrdnji a) i b), zamislimo neki povratljivi proces u kojemu eksergija ne ostaje konstantna. U tom slučaju dio se eksergije pretvara u anergiju. Ako se obrne smjer povratljivog procesa, svi sustavi koji su sudjelovali u procesu (i okolica) morali bi doći u početno stanje, prema definiciji povratljivih procesa. Zbog toga bi se morala i anergija koja je nastala pretvorbom eksergije ponovno pretvoriti u eksergiju, što prema c) nije moguće. Pretpostavka dakle da postoji povratljivi proces u kojemu eksergija nije konstantna dovodi do proturječja. Pretvara li se u nekom procesu eksergija u anergiju taj se proces ne da obrnuti – on je nepovratljivi proces.

Zaključno utvrđujemo ovo:

- prema prvom glavnu stavku termodinamike (principu očuvanja energije) energija se ne može ni stvoriti ni uništiti, pa postoji samo mogućnost njezine pretvorbe iz jednog oblika u drugi;
- za pretvorbe energije vrijede bilance energije prema prvom glavnom stavku ***(„u svim procesima ostaje zbroj svih oblika energije konstantan“***), ali se u njemu međutim ništa ne govori o tome je li je neka pretvorba oblika energije moguća ili ne;
- o mogućim smjerovima pretvorbi energije i odvijanja energetskih procesa govori drugi glavni stavak termodinamike;
- kao što postoje ograničenja u odvijanju procesa (kružni se proces ne može odvijati ne raspolaže li se s dva toplinska spremnika različitih temperatura), tako su prema drugom glavnom stavku ograničene mogućnosti pretvorbi oblika energije:
- svaka se energija (svaki se oblik energije) ne može transformirati u po volji drugi oblik energije;
- drugi glavni stavak termodinamike pritom:
    - sažima iskustva i logička razmišljanja;
    - nije zakon jer ne može direktnim argumentima ništa potvrditi ili dokazati;
    - u osnovi odgovara na pitanje kako to da postoji problem opskrbe energijom kad se energija ne može ni stvoriti ni uništiti;
    - ne tvrdi da je nešto nemoguće već samo jako, jako, jako malo vjerojatno.

Prema prvom glavnom stavku termodinamike energija će (koju svemir sadrži) uvijek biti tu u točnoj istoj količini kao i sada, kao što je i uvijek bila (svemir je dakle besmrtan), no, prema drugom glavnom stavku termodinamike, vrijede li dakako njegove postavke, jednoga dana ta energija, premda i dalje nazočna u istoj količini, ne će više omogućavati promjene, ni kretanja, ni rad, ni život, ni inteligenciju; drugi glavni stavak termodinamike kao da ukazuje na bezvrijednost besmrtnosti svemira.

6.3 Entropija i drugi glavni stavak termodinamike

Drugi glavni stavak termodinamike govori o odvijanju (smjeru odvijanja) energetskih pretvorbi i procesa (o promjeni nejednolike u jednoliku raspodjelu gustoće energije) razlikujući pritom povratljive (povratne, reverzibilne), nepovratljive (nepovratne, ireverzibilne) i nemoguće procese. Da bi se ti odnosi mogli i kvantificirati (odgovoriti na pitanja poput kada će neki proces biti povratljiv, nepovratljiv odnosno nemoguć, koliko će se eksergije u nepovratljivom procesu pretvoriti u anergiju, koliki je dio neke energije eksergija i na još neka pitanja o kojima ćemo kasnije govoriti), potrebno je bilo pronaći matematičku formulaciju drugog glavnog stavka termodinamike. Budući da je u svim procesima definirano konačno i početno stanje kao stanje ravnoteže, valjalo je pronaći neku **veličinu stanja** koja ima takve promjene da se na osnovi njih može zaključiti je li je riječ o povratljivom, nepovratljivom ili nemogućem procesu. Ta veličina stanja mora osim toga biti tako određena kako bi se iz poznavanja početnog i konačnog stanja moglo reći je li proces povratljiv, nepovratljiv ili nemoguć. Tako određena nova veličina stanja, koja daje osnovu za matematičku formulaciju drugog glavnog stavka termodinamike pomoću jednadžbi ili nejednadžbi, nazvana je **entropija** (R.J.E.Clausius, 1822.-1888.) i definirana ovom matematičkom relacijom:

$$ds = \frac{dq}{T} + \frac{d}{T}\text{(anergija nastala u nepovratljivim procesima)} = \frac{dq}{T} + ds_{proizvedena} \ \text{[J/kgK]} \qquad [6.6]$$

Diferencijalnom je jednadžbom [6.6] određena promjena entropije sustava mase 1 kg koji, podvrgnut nekom realnom (nepovratljivom) procesu, izmjenjuje toplinsku energiju s okolicom (drugim sustavima).

Radi li se o sustavu mase m kg, jednadžba glasi

$$dS = \frac{dQ}{T} + dS_{proizvedena} \ \text{[J/K]} \qquad [6.7]$$

Sa S [J/K], odnosno sa s [J/kgK] označena je **entropija,** fizikalna veličina koja je veličina stanja a jednaka je omjeru ukupne količine toplinske energije izmijenjene između sustava i okolice i temperature pri kojoj se to događa.

Promjena se entropije pritom dijeli na strujanje entropije ($\frac{dq}{T}$) i na proizvodnju entropije ($ds_{proizvedena}$) koju uzrokuju nepovratljivi procesi poput: neelastična deformacija, mehanički procesi s pojavom trenja (trenje krutina – krutina), strujanje viskoznih fluida, histereza, uključivanje električnog otpora u strujni krug, udarni valovi, unutrašnje prigušenje vibrirajućeg sustava, nekontrolirana ekspanzija plina (bez obavljanja mehaničkog rada), prigušivanje fluida, spontane kemijske reakcije, miješanje različitih plinova i kapljevina, osmoza, miješanje istih fluida početno različitih temperatura i tlakova, izmjena toplinske energije pri konačnim temperaturnim razlikama, … Na primjer, treba li se svladavati sila trenja za vrijeme nekog procesa, jednadžba [6.8] postaje jednaka

$$ds = \frac{dq}{T} + \frac{|dw_{RT}|}{T} \qquad [6.8]$$

Drugi je član (proizvodnja entropije) dakle uvijek veći od nule, a predznak prvog člana ovisi o predznaku toplinske energije. Dovodi li se toplinska energija sustavu, povećava se entropija sustava; u njega struji entropija. Obratno vrijedi istrujava li toplinska energija iz sustava: entropija se sustava smanjuje, struja entropije napušta sustav.

Jednadžba [6.6] nije rezultat neke komplicirane teorije ili matematičkih jednadžbi: rezultat je intuicije R.J.E.Clausiusa, njemačkog fizičara i matematičara, kojem se, tijekom razmatranja tijekova (i gubitaka) toplinske energije u kružnim procesima te pretvorbe u mehanički rad, učinilo pogodnim u razmatranja uvesti veličinu koja će pokazivati kako se mijenja omjer toplinske energije i temperature za vrijeme energetskih procesa, Q/T. Nazvao ju je „**entropija**" koristeći se grčkom riječi **τροπη** ***(trope)***, transformacija (preobrazba), sa željom da nađe riječ koja će biti što sličnija riječi „**energija**". Naime, uočio je da je u energetskim procesima svojstvo te veličine da uvijek i stalno raste te da što je toplinska energija koja se iskorišćuje na nižoj temperaturi, to se od nje može dobiti manje mehaničkog rada, a entropija je veća. S vremenom ideja je evoluirala u oblik [6.6] koji je danas analitički oblik (jedan od analitičkih oblika) drugog glavnog stavka termodinamike, odnosno u oblik [6.8]. Naime, do izraza [6.9] dolazimo ovako:
za zatvoreni sustav vrijedi $dq = Tds = du + pdv$,
a za otvoreni $dq = Tds = dh - vdp$.
Integriranjem se tih izraza (diferencijalnih jednadžbi) za promjenu od stanja 1 do 2 dobiva

$$\int_1^2 \mathrm{Tds} = \mathrm{u_2} - \mathrm{u_1} + \int_1^2 \mathrm{pdv} = \mathrm{h_2} - \mathrm{h_1} - \int_1^2 \mathrm{vdp}$$

Budući da za zatvoreni sustav prema prvom glavnom stavku vrijedi

$$\mathrm{q_{12}} + |\mathrm{w_{RT12}}| = \mathrm{u_2} - \mathrm{u_1} + \int_1^2 \mathrm{pdv}$$

a za otvoreni sustav

$$\mathrm{q_{12}} + |\mathrm{w_{RT12}}| = \mathrm{h_2} - \mathrm{h_1} - \int_1^2 \mathrm{vdp},$$

zaključujemo da i za zatvoreni i otvoreni proces vrijedi da je

$$\mathrm{q_{12}} + |\mathrm{w_{RT12}}| = \int_1^2 \mathrm{Tds}.$$

Napišemo li tu jednadžbu u diferencijalnom obliku i podijelimo s T, dobivamo izraz [6.10]

$$\mathrm{ds} = \frac{\mathrm{dq}}{\mathrm{T}} + \frac{|\mathrm{dw_{RT}}|}{\mathrm{T}}$$

(Budući da je rad je trenja uvijek negativan, može se samo dovoditi u sustav, uzimamo stoga njegovu apsolutnu vrijednost. Rad trenja, naime, povećava entropiju sustava jer se, nakon pretvorbe u unutrašnju kaloričku energiju, u obliku toplinske energije dovodi sustavu.

Pokazalo se da se na temelju promjene entropije može nedvosmisleno odrediti vrsta procesa:

- ostaje li entropija adijabatskog sustava (AS) konstantna (dakle promjena, prirast entropije jednak nuli, $ds_{AS} = 0$) za vrijeme energetskih procesa (izjednačavanja početno nejednolike raspodjele gustoće energije u adijabatskom sustavu, odnosno pretvorbi eksergije u korisne oblike energije) radi se o odvijanju povratljivih procesa, idealnih procesa: sva eksergija (raspoloživih oblika energije) ostaje sačuvana, ništa se eksergije ne pretvara u anergiju;

- raste li entropija adijabatskog sustava, $ds_{AS} > 0$, radi se o nepovratljivim, realnim procesima (izjednačavanja početno nejednolike raspodjele gustoće energije u adijabatskom sustavu, odnosno pretvorbi eksergije u korisne oblike energije). Što je veći porast entropije, to je promatrani proces lošiji, dalje od povratljivog: više se eksergije (raspoloživih oblika energije) pretvara u anergiju;

- smanjuje li se entropija adijabatskog sustava, $ds_{AS} < 0$, radi se o nemogućim procesima: pokušajima pretvaranja anergije u eksergiju (perpetuum mobile druge vrste), odnosno o pokušajima da energija struji sa sustava (iz prostora) s manjom gustoćom energije na sustave (u prostore) s većom gustoćom energije.

Adijabatski sustav grade sustav (sustavi) u kojem (kojima) se odvijaju energetski procesi i okolica.

Zašto promatramo zbivanja u adijabatskom sustavu?

Jer odabirući adijabatski sustav sprječavamo ustrujavanje i istrujavanje entropije (povezane s prijelazom toplinske energije) u sustav, pa je promjena entropije adijabatskog sustava posljedica samo (nepovratljivih) procesa koji se odvijaju u adijabatskom sustavu. Nadalje, i jer se odabirom adijabatskog sustava mogu zadovoljiti postavljeni zahtjevi s obzirom na definiciju entropije, [6.6], i s obzirom na tražene promjene entropije za vrijeme odvijanja povratljivih, nepovratljivih, odnosno nemogućih procesa. Naime, promjena entropije adijabatskog sustava može biti jednaka nuli ($ds_{AS} = 0$) samo ako se unutar adijabatskog sustava ne odvijaju nepovratljivi procesi tj. procesi koji uzrokuju proizvodnju (porast) entropije poput, npr., trenja ili prijelaza toplinske energije pri konačnim temperaturnim razlikama. U protivnom, promjena je entropije adijabatskog sustava veće od nule. Npr., nije li rad trenja jednak nuli, vrijedi (prema [6.8])

$$ds_{AS} = \frac{dq}{T} + \frac{\left|dw_{trenja}\right|}{T} > 0 \qquad [6.8a]$$

jer je $|dw_{trenja}| > 0$ a član $\dfrac{dq}{T}$ jednak nuli (dq je toplinska energija koja prelazi granice sustava: u promatranom je slučaju jednaka nuli - radi se o adijabatskom sustavu).

Odnosno, drugim riječima iskazano, porast će entropije adijabatskog sustava biti jednak nuli (sva će eksergija biti sačuvana) samo ukoliko se unutar adijabatskog sustava odvijaju povratljivi procesi izjednačavanja početno nejednolike raspodjele gustoće energije (npr. „prijelaz toplinske energije na povratljivi način", mehanički povratljivi procesi ($dw_{trenja} = 0$), ekspanzija uz obavljanje mehaničkog rada, itd.) odnosno povratljivi procesi preobrazbi oblika energije. U tom se slučaju jednadžba [6.6] reducira u oblik:

$$ds_{pov} = \frac{dq_{povratljivo}}{T} \equiv \left(\frac{dq}{T}\right)_{povratljivo} \qquad [6.11]$$

a jednadžba [6.8a] postaje $ds_{AS} = 0$.

(O uvjetu koji mora biti ispunjen da bi toplinska energija „prelazila na povratljivi način" govorit ćemo uskoro.)

Nadalje, budući da je entropija **veličina stanja** (tako je definirana), u što ćemo se uvjeriti, to onda promjenu entropije sustava, podvrgnutog nekom realnom (nepovratljivom) procesu, možemo (pokazat ćemo) izračunati tako da između početnog i konačnog stanja sustava, podvrgnutog nekom, naglašavamo, realnom, dakle nepovratljivom energetskom procesu, zamislimo odvijanje nekog poznatog povratljivog (reverzibilnog) procesa, procesa koji će se odvijati između istih stanja, i pomoću njega, primjenom jednadžbe [6.11] izračunamo promjenu entropije sustava. (Dakako, prisiljeni smo tako postupati budući da ne poznajemo odvijanje realnog (nepovratljivog) procesa do stupnja koji bi omogućio proračun promjene entropije sustava.)

(Kako se ta promjena entropije izračunava, odnosno što energetski znači promjena (porast) entropije sustava podvrgnutog energetskom procesu, uskoro ćemo pokazati.)

Drugim riječima, promjenu entropije određivat ćemo (isključivo) pomoću izraza [6.11] koji, naglasimo ponovno, vrijedi samo za povratljive procese.

(Ne računamo li s povratljivim procesom, promjena bi se entropije morala odrediti izrazom [6.6].*)*

Primjenjujući jednadžbu [6.11] pojednostavnit ćemo pisanje: umjesto $dq_{povratljivo}$, odnosno $\left(\frac{dq}{T}\right)_{povratljivo}$, pisat ćemo dq $(\frac{dq}{T})$ znajući da se radi o povratljivim procesima:

$$ds = \frac{dq}{T} \qquad [6.12]$$

Jednadžbu kojom se određuje promjena entropije adijabatskog sustava u kojem se odvijaju energetski procesi možemo kraće predstaviti nejednadžbom:

$$ds_{AS} \geq 0 \qquad [6.13]$$

Znak jednakosti odnosi se pritom na povratljive, a nejednakosti na nepovratljive procese koji se odvijaju u adijabatskom sustavu.

Nejednadžba [6.13] samo je još jedna od formulacija drugog glavnog stavka termodinamike; naziva se **principom rasta entropije**. Ukazuje na činjenicu da algebarska suma promjena entropije svih dijelova adijabatskog sustava ne može postati negativna. Izriče se na dva načina:

„Svi su prirodni procesi nepovratljivi. Povratljivi su procesi samo idealizirani granični slučajevi nepovratljivih procesa.“ ili

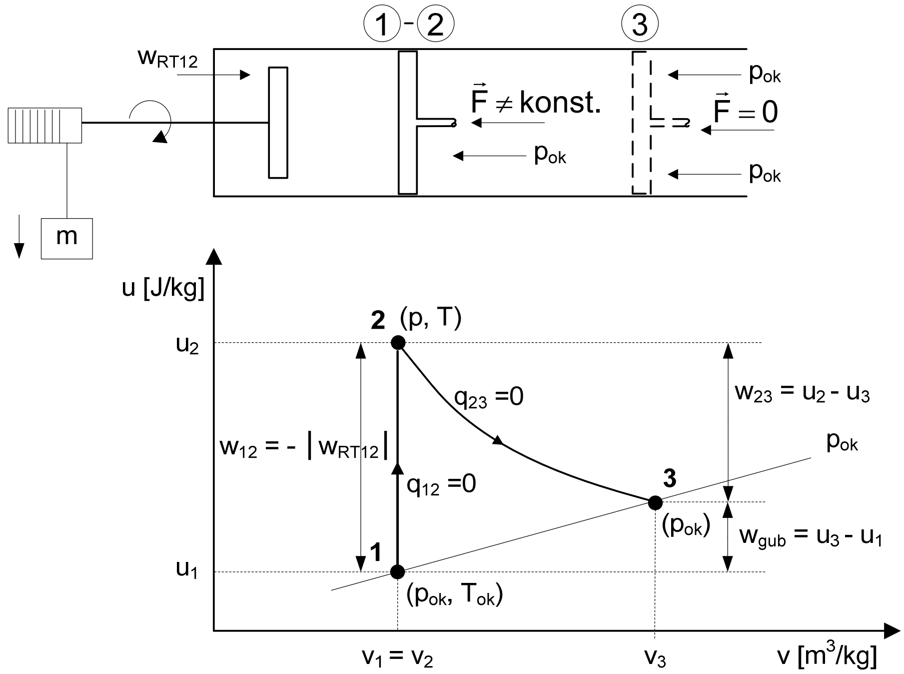
„Entropija adijabatskog sustava raste s vremenom dosežući svoju maksimalnu vrijednost.“

Time se entropija povezuje s raspodjelom gustoće energije i s procesom izjednačavanja početno nejednolike raspodjele gustoće energije u adijabatskom sustavu. Što je, naime, vrijednost entropije nekog adijabatskog sustava manja (izolirani je sustav po definiciji isto i adijabatski sustav), to je raspodjela energije u tom sustavu nejednolikija. Budući da je spontana tendencija (odvijanje spontanih procesa izjednačavanja gustoće energije) usmjerena uvijek prema promjeni nejednolike raspodjele gustoće energije u jednoliku, ta spontana tendencija, čini se, vrijedi i za entropiju: promjenu entropije od malih prema velikim iznosima. Naime, jer je unutrašnja kalorička energija najslabije organizirani oblik energije, oblik koji se, posredovanjem toplinske energije, najlakše prepušta jednolikom rasprostiranju, to se svi oblici energije, koji nisu unutrašnja kalorička energija, ne postoje li ograničenja (koja pak s vremenom slabe i nestaju), spontano pretvaraju u unutrašnju kaloričku energiju kako bi se (nepovratljivim) prijelazom toplinske energije (što uzrokuje porast entropije) izjednačile početno nejednolike raspodjele gustoće energije. Kod maksimalne entropije svi oblici energije, koji se mogu pretvoriti u unutrašnju kaloričku energiju, bit će pretvoreni u unutrašnju kaloričku energiju da bi se zatim prijelazom (strujanjem) toplinske energije postiglo da svi dijelovi adijabatskog sustava imaju istu temperaturu (jednaku gustoću unutrašnje kaloričke energije). Nakon toga prestaje svako strujanje energije u adijabatskom sustavu, prestaje svako zbivanje, iščezava život i razum, sustav postaje (beživotna) statua, što se ponekad naziva „toplinskom smrću" adijabatskog sustava (svemira) budući da takav može biti neumoljiv i neizbježiv kraj ovog ciklusa života?

6.4 Entropija i nepovratljivost

Pokažimo sada zašto pojava trenja pretvara mehanički proces u nepovratljivi, odnosno uz koje će uvjete prijelaz toplinske energije biti povratljivi proces.

Za pretvorbu mehaničkog rada u unutrašnju kaloričku energiju nema ograničenja. Primjerice, u svakom se procesu, za vrijeme kojega se u sustav dovodi rad trenja, mehanički rad utrošen na svladavanje sila trenja u potpunosti pretvara, posredstvom toplinske energije, u unutrašnju kaloričku energiju. Obrnemo li proces, tako dobivena unutrašnja kalorička energija ne može se u potpunosti pretvoriti u mehanički rad iznosa jednakog utrošenom na svladavanju sila trenja. Proces je dakle nepovratljiv. Pokažimo to razmatrajući pobliže proces dovođenja rada trenja u zatvoreni sustav, kao i pretvorbu unutrašnje kaloričke energije u mehanički rad, obrnemo li proces vraćajući sustav u početno stanje podizanjem utega mehaničkim radom promjene volumena, Slika 6-3.



Slika 6-3 Ilustracija nepovratljivosti procesa s trenjem

Okretanjem pločice, spuštanjem utega mase m, dovodit će se mehanički rad (rad trenja) zatvorenom sustavu (plinu) pa će se povećavati unutrašnja kalorička energija plina i tlak do stanja 2:

$q_{12} = u_2 - u_1 + w_{12} = u_2 - u_1 - |w_{RT12}| = 0$

$q_{12} = 0$ budući da se za vrijeme procesa između stanja 1 i 2 toplinska energija ne dovodi u sustav *(zbog brzine odvijanja procesa pretpostavljamo da se zanemariva količina toplinske energije odvodi iz sustava*), a mehanički je rad w_{12} (rad trenja) manji od nule (jer se dovodi u sustav):

$w_{12} = - |w_{RT12}| < 0$

Dobivamo

$|w_{RT12}| = u_2 - u_1$;

sav se rad trenja pretvara u unutrašnju kaloričku energiju. To, dakako, nije iznenađenje budući da se radi o transformiranom mehaničkom radu koji je pak eksergija: oblik energije koji se u potpunosti pretvara u bilo koji drugi oblik energije.

Za vrijeme dovođenja mehaničkog rada (rada trenja) stap je zakočen, a kad se postigne stanje 2, počinje adijabatska (povratljiva) ekspanzija. *(Proces se odvija tolikom brzinom da nema vremena za prijelaz toplinske energije u okolicu.)* Proces se odvija, uz dobivanje mehaničkog rada promjene volumena, sve do stanja 3 kad se postiže ponovno tlak okolice, p_{ok}, odnosno kad nastaje mehanička ravnoteža s okolicom, pa zbog toga prestaje ekspanzija plina (kretanje stapa). Dobiveni je mehanički rad pritom iznosa, Slika 6-3:

$w_{23} = u_2 - u_3$

budući da prema prvom glavnom stavku termodinamike za proces između stanja 2 i 3 zatvorenog sustava vrijedi odnos:

$q_{23} = u_3 - u_2 + w_{23} = 0$ ($q_{23} = 0$ jer se radi o adijabatskom procesu.)

Prema tome samo se dio rada trenja (w_{RT12}) dovedenog plinu (sustavu) može transformirati u mehanički rad i to dio w_{23}. Dio $u_3 - u_1$ predstavlja gubitak mehaničkog rada (eksergije): $w_{gubitak} = u_3 - u_1$. Opisani je proces dakle nepovratljiv: dio eksergije pretvoren je u anergiju; s dobivenim mehaničkim radom ne bismo mogli uteg podignuti u početni položaj.

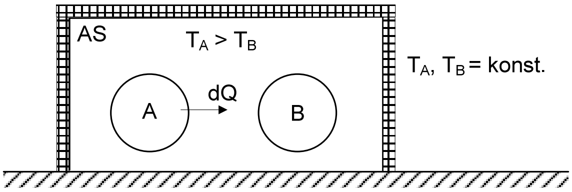
Isto se razmatranje može provesti i za otvoreni sustav; rezultat razmatranja bio bi istovjetan.

Jedan je od uvjeta odvijanja povratljivog procesa stoga: sile trenja moraju biti jednake nuli.

Ustanovimo dalje uz koji se uvjet (uvjete) ostvaruje povratljivi prijelaz toplinske energije: prijelaz koji ne će uzrokovati gubitak eksergije?

Promatrajmo dva sustava, A i B, različitih konstantnih temperatura, $T_A > T_B$, smještena u adijabatskom sustavu, Slika 6-4.

(Razmatranje odgovara prilikama u našem svijetu. Promatramo prijelaz topline između dva tijela koja, zajedno s okolicom, oblikuju adijabatski sustav budući da dozračivanje Sunčeve energije (toplinske energije) ne utječe na promatrana zbivanja.)



Slika 6-4 Prijelaz toplinske energije unutar adijabatskog sustava

Iz sustava A s višom temperaturom (većom gustoćom unutrašnje kaloričke energije) prenosi se energija u obliku toplinske energije (prijelazan oblik energije) u sustav B s nižom temperaturom ($T_B<T_A$, manjom gustoćom unutrašnje kaloričke energije).

Pritom je količina toplinske energije $-dQ_A$ (negativnog iznosa jer se toplinska energija odvodi iz sustava A) jednaka toplinskoj energiji dQ_B koja se dovodi u sustav B (prijelaz se toplinske energije odvija u adijabatskom sustavu), koja je zbog toga pozitivna, pa vrijedi:

$-dQ_A = dQ_B = dQ$.

No, kako svaki prijelaz toplinske energije preko granica sustava prati i strujanje entropije, to se entropija sustava A smanjuje, a sustava B povećava:

$$dS_A = \frac{dQ_A}{T_A} = - \frac{dQ}{T_A} < 0,\ dS_B = \frac{dQ_B}{T_B} = \frac{dQ}{T_B} > 0.$$

Kolika je, međutim, promjena entropije adijabatskog sustava (ukupna promjena entropije) uzrokovana prijelazom toplinske energije unutar adijabatskog sustava?

Očito (entropija je skalarna veličina):

$$dS_{AS} = dS_A + dS_B = \frac{T_A - T_B}{T_A T_B} dQ \qquad [6.14]$$

Jer je $T_A > T_B$, to je $dS_{AS} > 0$ što znači da se u adijabatskom sustavu odvija nepovratljivi proces (prijelaz toplinske energije preko konačnih razlika temperatura), proces koji uzrokuje gubitak eksergije: pretvorbu eksergije u anergiju.

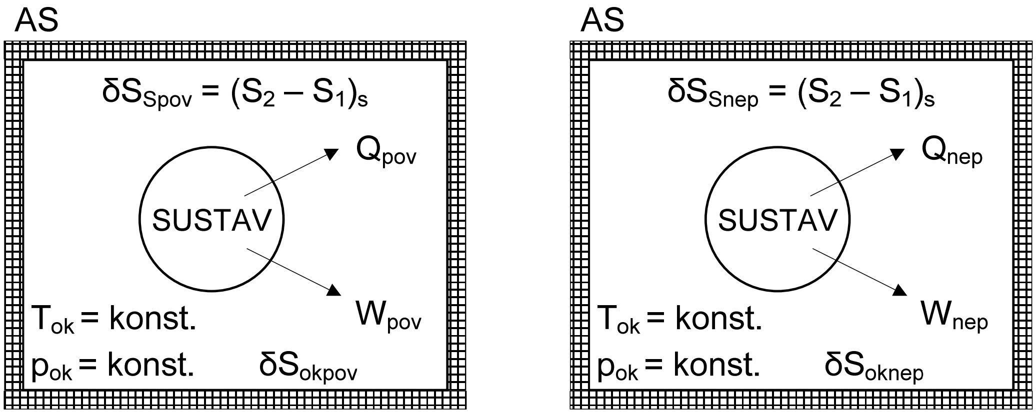
U kojem će slučaju proces biti povratljiv? Samo ako je $dS_{AS} = 0$. Drugim riječima, samo ako su temperature sustava između kojih se izmjenjuje toplinska energija jednake: $T_A = T_B$.

Prema tome, prijelaz će se toplinske energije odvijati na povratljiv način samo ako toplinska energija prelazi preko temperaturnih razlika jednakih nuli ($\delta T = 0$).

Dakako, takav je proces neprovediv u praksi *(s iznimkom procesa promjene agregatnih stanja kod konstantnog tlaka)*: odvijao bi se beskonačno sporo, pa je svaki (realni) prijelaz toplinske energije nepovratljivi proces, proces što uzrokuje porast entropije odnosno gubitak eksergije (pretvorbu eksergije u anergiju).

Koliki je taj gubitak? Što s energetskog stajališta predstavlja (znači) porast entropije izazvan nepovratljivim procesima? Koliki je gubitak mehaničkog rada izjednačuje li se (u adijabatskom sustavu) nejednolika raspodjela gustoće energije pomoću nepovratljivih procesa, odnosno, odvijaju li se nepovratljivi procesi pretvorbi oblika energije?

Da bismo odgovorili na ta pitanja, promatrajmo neki, bilo kakav sustav, primjerice, zatvoreni sustav, koji, zajedno sa svojom okolicom, izgrađuje adijabatski sustav. Znademo, entropija će adijabatskog sustava rasti odvijaju li se u adijabatskom sustavu nepovratljivi procesi izjednačavanja raspodjele gustoće energije (procesi bez dobivanja mehaničkog rada primjerice) odnosno nepovratljivi procesi energetskih transformacija (primjerice procesi za vrijeme kojih se javlja trenje, toplinska energija prelazi preko konačnih temperaturnih razlika, itd.). Zbog toga ćemo zamisliti ovo: jedanput neka sustav obavi, između istih početnih i konačnih stanja, neki povratljiv (idealni), a drugi puta nepovratljiv (realni) proces, Slika 6-5. (To može biti i kružni proces.) Za vrijeme procesa sustav izmjenjuje toplinsku energiju i mehanički rad s okolicom (Q_{pov} i W_{pov} odvija li se proces kao povratljiv, odnosno Q_{nep} i W_{nep} u slučaju nepovratljivog procesa).



Slika 6-5 Usporedba povratljivog i nepovratljivog procesa

U oba će se slučaja entropija sustava promijeniti za isti iznos:

$$\delta S_{Spov} = (S_2 - S_1)_S = \delta S_{Snep} = \delta S_S \qquad [6.15]$$

budući da je entropija veličina stanja pa njezina promjena ovisi samo o početnom i konačnom stanju a neovisna je o tome dolazi li se iz početnog u konačno stanje povratljivim ili nepovratljivim procesom. Međutim, budući da pri toj promjeni sudjeluje i okolica, njena se entropija pri povratljivom procesu mijenja za iznos δS_{okpov}, a nepovratljivom δS_{oknep}, jer se u okolicu odvodi toplinska energija Q_{pov} odnosno Q_{nep}:

$$\delta S_{okpov} = \frac{Q_{pov}}{T_{ok}} \text{ i } \delta S_{oknep} = \frac{Q_{nep}}{T_{ok}} \qquad [6.16]$$

(Pretpostavlja se da se temperatura okolice ne mijenja (T_{ok} = konst.) bez obzira na dovedene ili odvedene količine toplinske energije ($m_{ok} \approx \infty$), pa je [6.16] algebarska jednadžba. U protivnom, promjenu bismo entropije okolice morali određivati pomoću diferencijalne jednadžbe.)

Vrijedit će dakle:

u slučaju povratljivog procesa entropija adijabatskog sustava ostaje konstantna (promjena entropije jednaka nuli):

$\delta S_{ASpov} = \delta S_s + \delta S_{okpov} = (S_2 - S_1)_s + \delta S_{okpov} = 0$ [6.17]

budući da se promjena entropije adijabatskog sustava sastoji iz promjene entropije sustava i promjene entropije okolice,

dok u slučaju nepovratljivog procesa entropija adijabatskog sustava raste (promjena entropije veća je od nule):

$\delta S_{ASnep} = \delta S_s + \delta S_{oknep} = (S_2 - S_1)_s + \delta S_{oknep} = \delta S_{uk} > 0$ [6.18]

δS_{uk} prirast je entropije adijabatskog sustava zbog nepovratljivosti, pa taj prirast može poslužiti kao mjera nepovratljivosti.

Iz [6.17] dobivamo: $(S_2 - S_1)_s = - \delta S_{okpov}$, i dalje, zamjenom u [6.18], da je promjena entropije adijabatskog sustava zbog odvijanja nepovratljivog procesa u tom sustavu jednaka:

$\delta S_{uk} = \delta S_{oknep} - \delta S_{okpov}$ [6.19]

Kako se u adijabatski sustav ne dovodi izvana toplinska energija, mehanički rad i toplinska energija koji se odvode u okolicu dobivaju se pretvorbom iz unutrašnje kaloričke energije sustava, odnosno energije akumulirane u sustavu, tako da mora vrijediti:

za povratljivi proces: $U_1 - U_2$ $(E_1 - E_2) = Q_{pov} + W_{pov}$, [6.20]

odnosno za nepovratljivi proces: $U_1 - U_2$ $(E_1 - E_2) = Q_{nep} + W_{nep}$ [6.21]

budući da je unutrašnja kalorička energija (odnosno energija akumulirana u sustavu) veličina stanja.

Iz [6.20] i [6.21] dobivamo:

$Q_{pov} + W_{pov} = Q_{nep} + W_{nep}$ i dalje $W_{pov} - W_{nep} = Q_{nep} - Q_{pov}$ [6.22]

Izrazimo li konačno Q_{pov} i Q_{nep} pomoću promjena entropije okolice, relacija [6.16], dobit ćemo:

$W_{pov} - W_{nep} = T_{ok} (\delta S_{oknep} - \delta S_{okpov}) = T_{ok} [\delta S_{oknep} + (S_2 - S_1)_s]$ [6.23]

Dakle nepovratljivost u adijabatskom sustavu uzrokuje porast entropije u adijabatskom sustavu i gubitak mehaničkog rada (pretvaranje eksergije u anergiju) koji možemo odrediti poznavajući promjenu entropije adijabatskog sustava ($\delta S_{AS} \equiv \delta S_{uk}$) i temperaturu okolice:

$W_{pov} - W_{nep} = W_{gubitak} = T_{ok} \cdot \delta S_{uk} > 0$ [6.24]

δS_{uk} promjena je entropije, naglasimo, adijabatskog sustava, a sastoji se iz promjene entropije okolice (za vrijeme odvijanja nepovratljivog procesa) i promjene entropije sustava:

$\delta S_{uk} = \delta S_{oknep} + \delta S_s = \dfrac{Q_{nep}}{T_{ok}} + (S_2 - S_1)_s$ [6.25]

Pritom je Q_{nep} ukupno izmijenjena toplinska energija između sustava i okolice za vrijeme odvijanja nepovratljivog, realnog procesa, pa je dakle izrazom $\frac{Q_{nep}}{T_{ok}}$ određena promjena entropije okolice, dok se promjena entropije sustava, $(S_2 - S_1)_s$, određuje rješenjem (integriranjem) diferencijalne jednadžbe [6.12], $ds = \frac{dq}{T}$, promatramo li sustav mase 1 kg, odnosno jednadžbe:

$$dS = \frac{dQ}{T} \qquad [6.26]$$

promatramo li sustav mase m kg.

I sada će vrijediti da, od slučaja do slučaja, u ovisnosti o procesu, promjena entropije sustava može biti veća, manja ili jednaka nuli, no promjena će entropije adijabatskog sustava biti uvijek veća od nule radi li se o odvijanju nepovratljivih, dakle realnih procesa. Zamislimo li idealni, tj. povratljivi proces, promjena će entropije adijabatskog sustava biti jednaka nuli. Smanji li se entropija adijabatskog sustava, dobijemo li proračunom negativnu vrijednost promjene entropije adijabatskog sustava, zamislili smo nemogući proces; proces koji se, vrijede li postavke drugog glavnog stavka termodinamike, ne može realizirati.

Kako se rješava diferencijalna jednadžba [6.12], odnosno [6.26], pokazat ćemo u idućem poglavlju.

6.5 Promjena entropije sustava (idealnog plina, kapljevine i krutine)

U našim je razmatranjima energetskih pretvorbi i procesa, što se odvijaju u postrojenjima za proizvodnju električne energije, sustav fluid koji, kao posrednik, sudjelujući u pretvorbama i procesima preuzimajući, pohranjujući, prenoseći, preobražujući i predajući energiju kroz dijelove procesa omogućava odvijanje energetskih procesa i pretvorbi najrazličitijih oblika energije u električnu energiju (eksergiju). Promjena entropije takvog sustava, podvrgnutog realnim, nepovratljivim procesima određuje se, prema rečenom, kao da je podvrgnut idealnim, povratljivim procesima između istih početnih i konačnih stanja realnih procesa. Posljedično, realne fluide možemo smatrati idealnim, pa jednadžbu [6.12] rabimo u obliku:

$$ds_s \equiv ds = \frac{dq}{T} = \frac{du + pdv}{T} = \frac{dh - vdp}{T}, \qquad [6.27]$$

radi li se o sustavu u plinovitom agregatnom stanju, odnosno u obliku:

$$ds = \frac{dq}{T} = c\frac{dT}{T}, \qquad [6.28]$$

radi li se o sustavu u kapljevitom odnosno krutom agregatnom stanju.

Naime, za idealni plin vrijede relacije:

$du = c_v dT$; $dh = c_p dT$ i $pv = RT$ [6.29] a za idealnu kapljevinu, odnosno krutinu:

$c_v = c_p = c$ [6.30]

budući da se radi o nestlačivim (nekompresibilnim) tvarima ($v = \frac{1}{\rho} = konst.$).

Služeći se relacijama [6.29] diferencijalne se jednadžbe [6.27] svode na oblik koji se može integrirati:

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R\frac{dv}{v} = c_p \frac{dT}{T} - R\frac{dp}{p} \quad [6.31]$$

Radi se o elementarnim integralima, a ds je totalni diferencijal:

$$\int_{s_1}^{s_2} ds = c_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + R\int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = c_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} - R\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} \quad [6.32]$$

Integrirajući diferencijalne jednadžbe [6.32] dobivamo izraze pomoću kojih određujemo promjenu entropije sustava u plinovitom agregatnom stanju podvrgnutog procesu, bilo kakvom povratljivom procesu, između nekog početnog stanja (1) i konačnog stanja (2):

$$(s_2 - s_1)_s \equiv s_2 - s_1 = \delta s_s \equiv \delta s = c_v \ln\frac{T_2}{T_1} + R\ln\frac{v_2}{v_1} = c_p \ln\frac{T_2}{T_1} - R\ln\frac{p_2}{p_1} \quad [6.33]$$

odnosno, integrirajući diferencijalnu jednadžbu [6.28] dobivamo izraz pomoću kojeg određujemo promjenu entropije sustava u kapljevitom ili krutom agregatnom stanju podvrgnutog procesu između nekog početnog stanja (1) i konačnog stanja (2):

$$(s_2 - s_1)_s \equiv s_2 - s_1 = \delta s_s \equiv \delta s = c \ln\frac{T_2}{T_1} \quad [6.34]$$

Posebice, ukoliko je sustav u plinovitom agregatnom stanju podvrgnut jednom od (posebnih) procesa koje smo razmatrali, određivanje se promjene entropije još više pojednostavnjuje. Vrijedi tako:

za izohorni proces: $ds_v = c_v \frac{dT}{T}$ i $\delta s_v = c_v \ln\frac{T_2}{T_1}$ [6.35]

za izobarni proces: $ds_p = c_p \frac{dT}{T}$ i $\delta s_p = c_p \ln\frac{T_2}{T_1}$ [6.36]

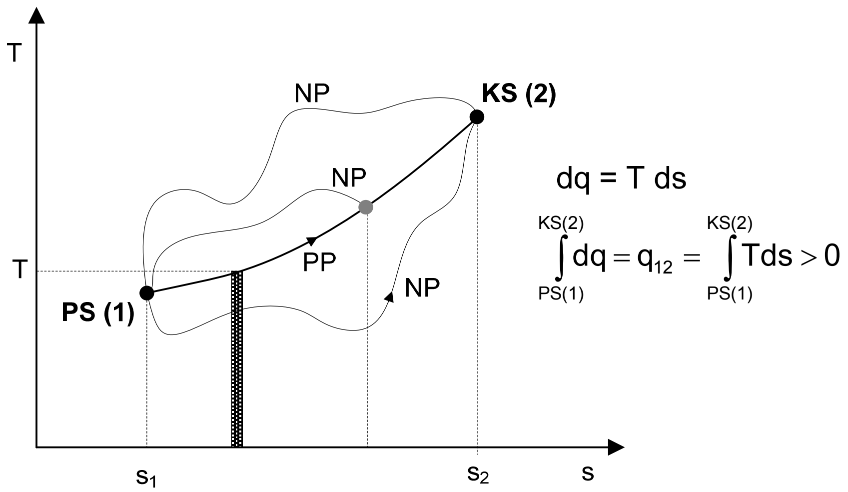
za izotermni proces: $ds_T = R\frac{dv}{v} = -R\frac{dp}{p}$ i $\delta s_T = R\ln\frac{v_2}{v_1} = -R\ln\frac{p_2}{p_1}$ [6.37] za adijabatski povratljivi proces – naziva se **izentropskim** procesom: ds = 0 [6.38]

za politropski proces: $ds_n = c_n \dfrac{dT}{T}$ i $\delta s_n = c_n \ln\dfrac{T_2}{T_1}$ [6.39]

gdje je $c_n = c_v \dfrac{n-\kappa}{n-1}$.

6.6 T,s – dijagram

Definiranje entropije omogućuje definiranje (uspostavljanje) vrlo uporabljivog termodinamičkog koordinatnog sustava, T,s – dijagrama. Naime, p,v je dijagram, koji bismo mogli nazvati „mehaničkim“, jer njegove su koordinate veličine stanja čiji umnožak daje mehanički rad (ploština površine „ispod“ krivulje procesa odgovara (jednaka je) izmijenjenom mehaničkom radu promjene volumena, ona „iza“ krivulje tehničkom radu, dok je rad kružnog procesa, predstavljenog u p,v – dijagramu, jednak (proporcionalan) ploštini površine kružnog procesa), nepodoban u slučajevima kad su zanimljive količine toplinske energije što se izmjenjuju između sustava i okolice; u takvim se slučajevima upotrebljava T,s – dijagram, Slika 6-6.



Slika 6-6 T,s – dijagram, „toplinski dijagram“

T,s je dijagram vrlo dobro zamišljen. Osnovni je i jedini uvjet prijelaza toplinske energije razlika temperatura, dakle i osnovni preduvjet pretvorbe toplinske energije u kružnom procesu u mehanički rad, a entropija govori o tome kako se odvijaju energetski procesi i o gubicima mehaničkog rada (pretvorbama eksergije u anergiju). Pritom vrijedi (za povratljive procese):

dq = Tds [J/kgK],

pa je dakle ploština površine „ispod“ krivulje procesa jednaka izmijenjenoj toplinskoj energiji, Slika 6-6: raste li entropija toplinska se energija dovodi u sustav ($q_{12} > 0$), smanjuju li se vrijednosti entropije, toplinska se energija odvodi iz sustava ($q_{12} < 0$).

Očito, Slika 6-76, entropija je veličina stanja: njezina promjena ne ovisi o procesu između početnog (1) i konačnog stanja (2) odvijanja procesa. Posljedično, realni, nepovratljivi proces, koji može biti iznimno kompliciran, zamjenjujemo u našim energetskim proračunima (poznatim) idealnim, povratljivim procesom: to ne utječe na promjenu entropije ali je, dakako, pritom količina izmijenjene toplinske energije različita pa dakle i promjena entropije okolice (i tako u krajnosti „sve štima").

Vrijednost je integrala $\oint \frac{dQ}{T}$ jednaka nuli za sve povratljive procese između promatranog početnog i konačnog stanja, a radi li se o različitim nepovratljivim procesima, vrijednost će integrala $\oint \frac{dQ}{T}$ biti različita, ali i manja od nule. Naime, vrijedi:

$ds = \frac{dq}{T}$ za povratljive procese, a $ds = \frac{dq}{T} + \frac{|dw_{trenja}|}{T}$ za nepovratljive procese, odnosno, uvijek je $ds \geq 0$.

Dalje, budući da je $\oint ds = 0$ (entropija je veličina stanja), to je $\oint ds = 0 = \oint \frac{dq}{T}$ za povratljive procese, dok za nepovratljive procese vrijedi:

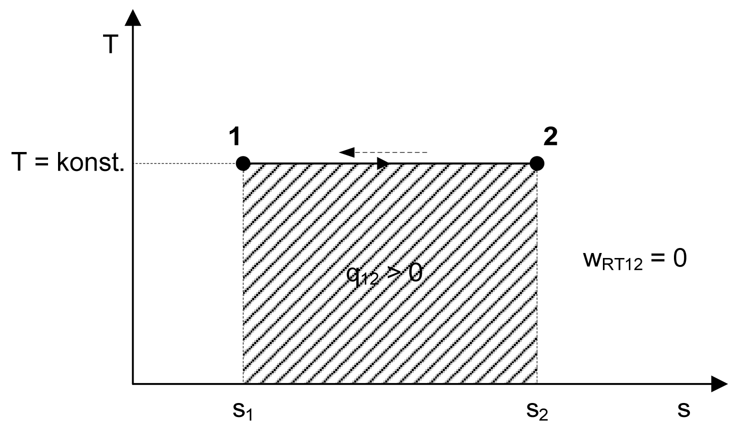
$$\oint ds = 0 = \oint \frac{dq}{T} + \oint \frac{|dw_{Rt}|}{T} \Rightarrow -\oint \frac{|dw_{Rt}|}{T} = \oint \frac{dq}{T}$$

pa je integral $\oint \frac{dQ}{T}$ uvijek manji od nule za nepovratljive procese: $\oint \frac{dq}{T} < 0.$ (Clausiusova nejednakost, odnosno Clausiusova matematička definicija drugog glavnog stavka termodinamike).

Razmotrimo sada povratljive procese s idealnim plinom prikazujući ih u T,s –dijagramu.

6.6.1 T,s – dijagrami procesa s idealnim plinom

Izotermni proces



Slika 6-7 Izotermni proces

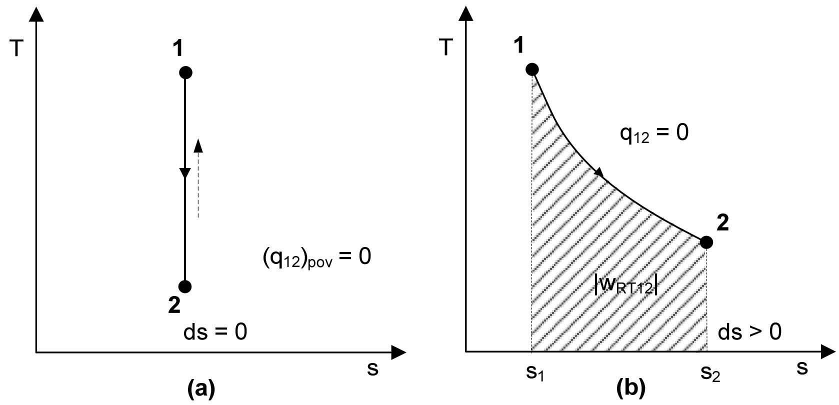
Na ordinatnoj osi T,s – dijagrama nanijete su veličine temperature, pa je izoterma vodoravni pravac. Ekspanzija teče od 1 do 2, pa jer je $s_2 > s_1$, toplinska se energija dovodi plinu. Promjena se stanja od 2 do 1 (kompresija) odvija uz smanjenje entropije što znači da se toplinska energija odvodi u okolicu. Izmijenjena je međutim toplinska energija u jednom i drugom slučaju predočena površinom ispod pravca promjene stanja.

Promjenu entropije δs računamo prema izrazu [6.37]:

$$\delta s_T = R \ln \frac{v_2}{v_1} = -R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Izentropski i adijabatski proces

Izentropski je proces povratljivi adijabatski proces, Slika 6-8 a. Naime, u adijabatskom je sustavu ($q_{12} = 0$) moguć povratljivi (izentropski, mjesta jednake entropije) i nepovratljivi proces (realni adijabatski).



Slika 6-8 Povratljivi (a) i nepovratljivi (b) adijabatski proces (ekspanzija)

U prvom slučaju entropija ostaje konstantna ($ds = 0$ jer i $q_{12} = 0$ i $w_{RT} = 0$), proces se odvija po izentropi, a u drugome entropija raste jer je prema **Error! Reference source not found.** promjena entropije

$$ds_{AS} = \frac{|dw_{trenja}|}{T},$$

a mehanički rad (eksergija) utrošen (utrošena) na svladavanju trenja

$$|w_{RT12}| = \int_1^2 T ds_{AS} \qquad [6.40]$$

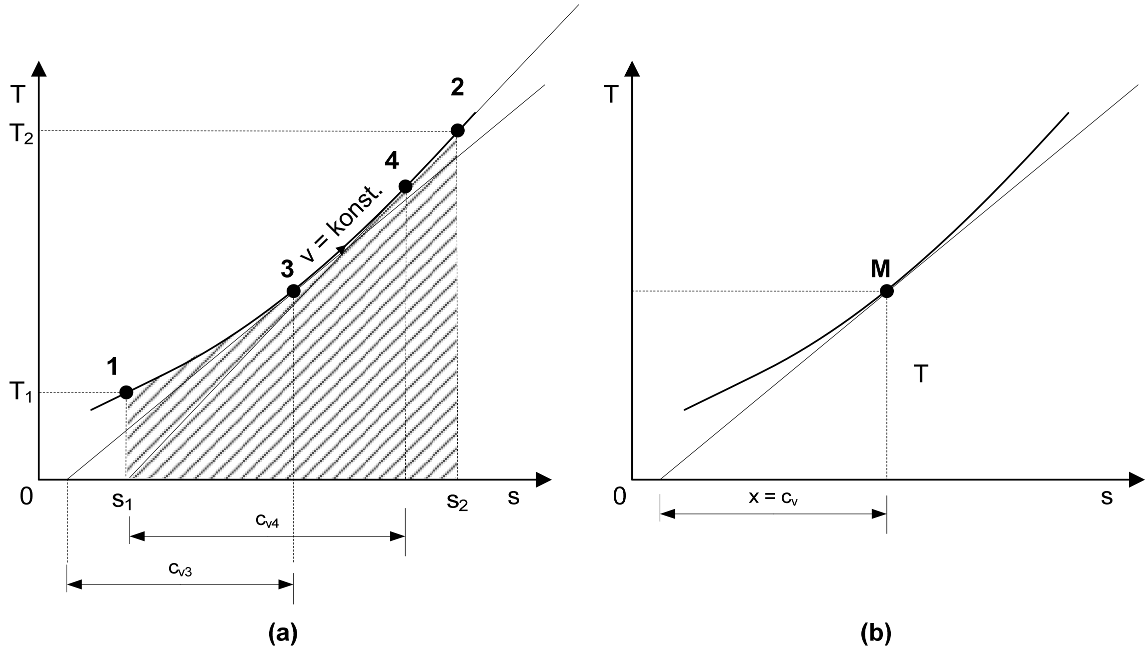
Pri promjeni stanja od 1 prema 2 (izentropski proces) temperatura pada, pa prema 1. glavnom stavku termodinamike to znači da se rad obavlja na račun unutrašnje kaloričke energije odnosno da je to ekspanzijski proces (dw > 0). Obrnuto, u smjeru 2 prema 1 temperatura raste što znači da se plin komprimira; rad se dovodi u sustav (dw < 0) pa je promjena unutrašnje kaloričke energije pozitivna (povećava se njezina gustoća, posljedično raste temperatura). U slučaju adijabatske ekspanzije (b) dio se mehaničkog rada troši na svladavanje sile trenja i u obliku toplinske energije dovodi u sustav; zbog toga raste entropija adijabatskog sustava. Isto vrijedi i za adijabatsku kompresiju: raste temperatura sustava uz istodobno povećanje entropije.

Izohorni proces, određivanje specifičnog toplinskog kapaciteta pomoću T,s - dijagrama

Krivulja je izohornog procesa u T,s – dijagramu određena njenom jednadžbom koju nalazimo iz izraza za promjenu entropije izohornog procesa, [6.35],

$$ds_v = c_v \frac{dT}{T} : s_v = c_v \ln T + s_{v0} \qquad [6.41]$$

Očito, izohorni su procesi u T,s – dijagramu predstavljeni familijom logaritamskih krivulja; toplinska je energija koja se izmjenjuje za vrijeme takvih procesa i sada je predočena površinom ispod krivulja procesa. Za vrijeme promjene stanja od 1 prema 2 temperatura raste pa se toplinska energija dovodi plinu, Slika 6-9 a, $q_{12} > 0$. Posljedično povećava se i entropija. U protivnom smjeru plin se hladi (q_{12} se odvodi) pa temperatura pada ($T_1 < T_2$).



Slika 6-9 Izohorni proces, specifični toplinski kapacitet pri konstantnom volumenu

Pokažimo sada još jedno svojstvo toplinskog dijagrama. Subtangenta na neku točku krivulje procesa jednaka je specifičnom toplinskom kapacitetu pri toj temperaturi.

Povucimo u točki M tangentu na krivulju izohorne promjene stanja, Slika 6-9 b. Subtangentu na slici označimo s x pa je

$$\mathrm{tg}\,\alpha = \frac{T}{x} = \frac{dT}{ds}$$ = koeficijent smjera pravca (tangente) u T,s – koordinatnom sustavu.

Dakle je Tds = xdT. S druge je strane Tds = dq, pa vrijedi:

dq = Tds = xdT. Jer je dq = c_vdT toplinska energija što se izmjenjuje za vrijeme izohornog procesa, zaključujemo da je x = c_v.

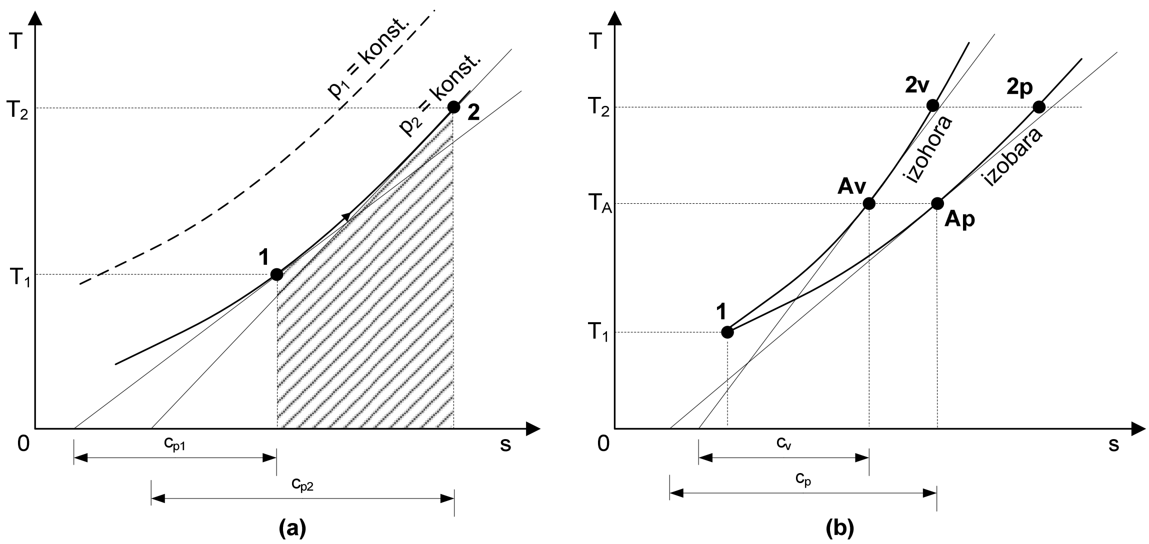
Slika 6-9 a prikazuje specifične toplinske kapacitete stanja 1 i 2 predočene suptangentama c_{v1} i c_{v2}. c_{v1} je manja od c_{v2} kako to mora biti jer je $T_2 > T_1$ a specifični toplinski kapacitet raste s temperaturom (s iznimkom jednoatomskih plinova).

Izobarni proces

Iz izraza za promjenu entropije izobarnog procesa, [6.36], proizlazi jednadžba izobare u T,s – dijagramu:

$$s_p = c_p \ln T + s_{p0} \qquad [6.42]$$

Kao i kod izohore i jednadžba izobare je logaritamska krivulja. Zbog konstante kao pribrojnika u jednadžbama [6.41] i [6.42] krivulje se za različite tlakove p, Slika 6-10 a, odnosno za izohore v, pomiču usporedno u smjeru apscisne osi.



Slika 6-10 Izobarni proces

Sličnim razmatranjima kao i pri izohornom procesu zaključujemo da suptangente na krivulju procesa predočuju odgovarajuće specifične toplinske kapacitete (c_p).

Površina ispod krivulje procesa i ovdje prikazuje izmijenjenu toplinsku energiju. Dovođenjem toplinske energije pri stalnom tlaku znamo da temperatura raste pri čemu plin ekspandira (proces u smjeru od 1 prema 2). U protivnom smjeru (2 – 1) hlađenje je plina pri stalnom tlaku uz smanjenje volumena (kompresija).

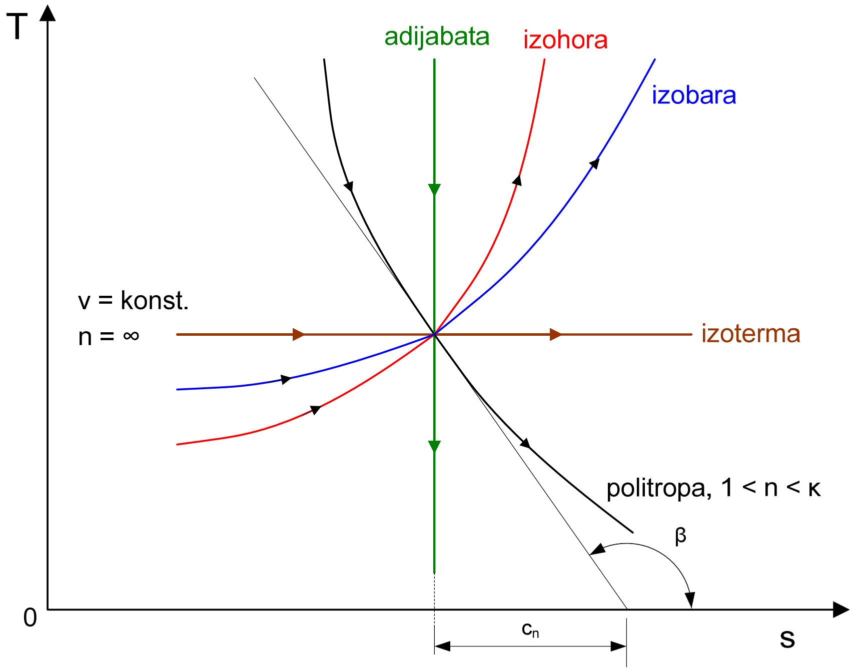
Razmotrimo dalje kakav je međusobni položaj krivulja izohore i izobare. Pri izohornom procesu dovedena se toplinska energija troši samo na povećanje unutrašnje kaloričke energije. Dovođenjem toplinske energije pri stalnom tlaku, osim povećanja unutrašnje kaloričke energije, obavlja se i mehanički rad. Za istu količinu dovedene toplinske energije pri izohornom procesu temperatura raste brže; njegova krivulja mora dakle teći strmije, Slika

6-10 b. Na slici su iz točke 1 (početnog stanja) crtana oba procesa do iste temperature T_2 (konačnog stanja); pri stalnom tlaku veći je prirast entropije (veća dovedena količina toplinske energije).

Povucimo u tom dijagramu bilo koju izotermu T. U točkama A_v i A_p istih temperatura povucimo tangente na pripadne krivulje. Tangenta je na izohoru strmija što ukazuje da pri stalnom volumenu temperatura raste brže. Odredimo li i subtangente tih točaka zapažamo da je $c_p > c_v$ što potvrđuje ispravnost dosadašnjih zaključaka.

Politropski proces ($1 < n < \kappa \Rightarrow c_n < 0$)

Položaj je krivulje politropskog procesa u T,s – dijagramu prikazan u odnosu prema ostalim procesima, Slika 6-11.



Slika 6-11 Politropski proces, $1 < n < \varkappa \Rightarrow c_n < 0$

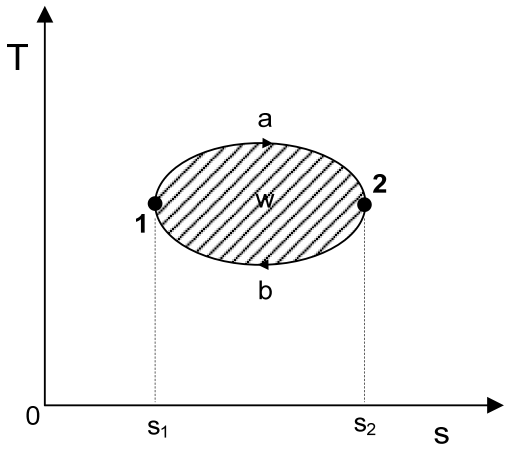
Nagib je krivulje obrnut od nagiba izohore i izobare što proizlazi i iz prijašnjih razmatranja. Pri politropskoj ekspanziji, s vrijednostima n: $1 < n < \varkappa$, toplinska se energija dovodi u manjoj količini negoli pri izotermnoj, n = 1, pa iako entropija raste (ds > 0 jer je dq > 0) temperatura svejedno pada. Pri kompresiji je obrnuto: toplinska se energija odvodi (dq < 0), entropija se stoga smanjuje (ds < 0), a temperatura ipak raste. To proizlazi i iz jednadžbe politrope koju možemo postaviti na sličan način kao i pri ostalim procesima. Dobivamo prema [6.39]:

$$s_n = c_n \ln T + s_{n0} \qquad [6.43]$$

Kako je $c_n = c_v \dfrac{n-\kappa}{n-1}$ za $1 < n < \varkappa$ uvijek negativno, to kazuje da je kut tangente na krivulji politrope β veći od 90^0. Dakako, i sada vrijedi da suptangenta u nekoj točki krivulje predočuje odgovarajući specifični toplinski kapacitet: u ovom slučaju c_n.

Kružni proces

Analogno vrijedi i za kružni proces prikazan u T,s – dijagramu, Slika 6-12.

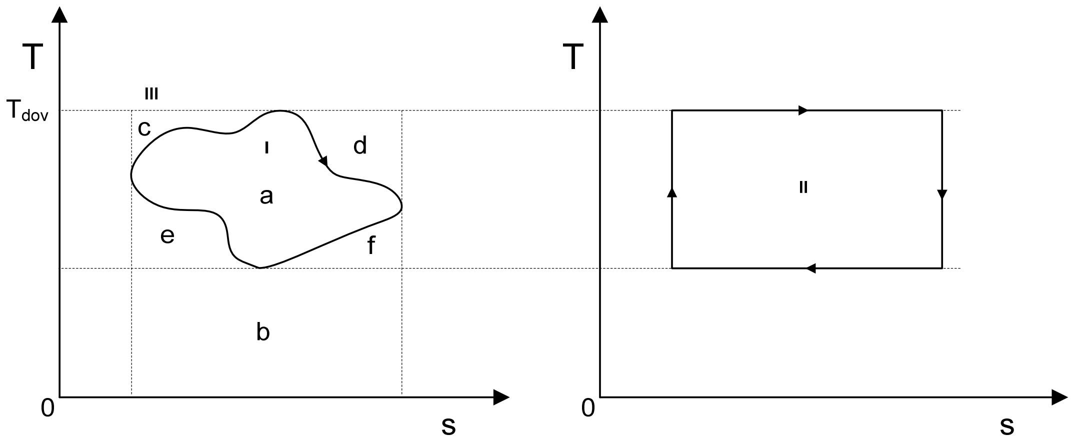


Slika 6-12 Prikaz desnokretnog kružnog procesa u T,s - dijagramu

Ploština površine ispod krivulje a (s_1, 1, a, 2, s_2) proporcionalna je (jednaka) dovedenoj toplinskoj energiji, a ploština površine ispod krivulje b (s_2, 2, b, 1, s_1) odvedenoj, pa je ploština površine omeđene krivuljama a i b proporcionalna (jednaka) mehaničkom radu dobivenom iz kružnog procesa; dolazimo do istih odnosa koji postoje kad kružni proces promatramo u p,v – dijagramu.

6.6.2 Usporedba termičkih stupnjeva djelovanja

Pokažimo sada da je termički stupanj djelovanja Carnotovog (desnokretnog) kružnog procesa veći od bilo kojeg (svakog) kružnog procesa; da je Carnotov kružni proces najbolji mogući kružni proces. Nacrtajmo neki, bilo koji, najbolji mogući kružni proces i označimo ga s rimskom brojkom I, Slika 6-13. Nacrtajmo zatim Carnotov kružni proces, II. Dakako, oba se kružna procesa moraju odvijati u istim okolnostima: između istih toplinskih spremnika. Nakon toga nacrtajmo još jedan Carnotov kružni proces i označimo ga s brojkom III. I on se mora odvijati u uvjetima rada drugih dvaju procesa, Slika 6-13.



Slika 6-13 Usporedba termičkih stupnjeva djelovanja

Jer vrijede relacije:

$$\eta_{tCKP}^{II} = \eta_{tCKP}^{III} = \frac{T_{dov} - T_{odv}}{T_{dov}} = 1 - \frac{\left|Q_{odv}^{III}\right|}{Q_{dov}^{III}} = 1 - \frac{b}{a+b+c+d+e+f}$$

i

$$\eta_t^I = 1 - \frac{\left|Q_{odv}^{I}\right|}{Q_{dov}^{I}} = 1 - \frac{b+e+f}{a+b+e+f}$$

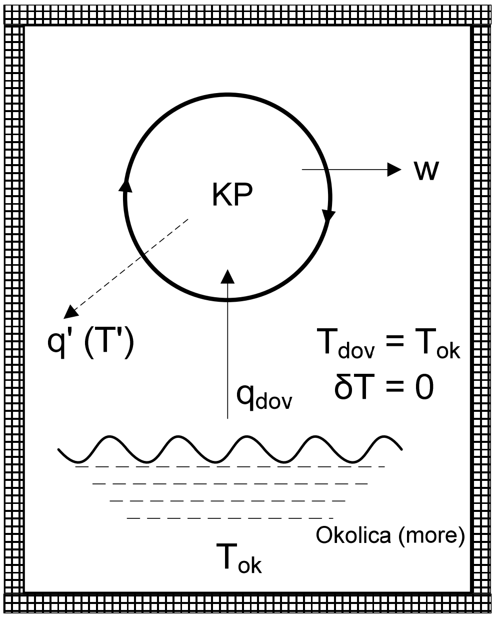
to slijedi da je termički stupanj djelovanja Carnotovog kružnog procesa veći od termičkog stupnja djelovanja tog, bilo kojeg kružnog procesa,

$\eta_{tCKP} > \eta_t$,

odnosno da je Carnotov kružni proces najbolji (mogući) kružni proces.

6.7 Primjena 2. glavnog stavka termodinamike

Okolica je golemi spremnik unutrašnje kaloričke energije. Iskorištavanju se te energije međutim, kako smo spomenuli, protivi 2. glavni stavak termodinamike. Pogledajmo zašto. Zamislimo povratljivi kružni proces, dakle najbolji mogući proces, koji će uzimati toplinsku energiju, dobivenu transformacijom iz unutrašnje kaloričke energije okolice, npr. iz mora, i barem je djelomično pretvarati u mehanički rad, Slika 6-14.



Slika 6-14 Shema kružnog procesa koji uzima toplinsku energiju iz okolice

Takav kružni proces nije, naglasili smo, u suprotnosti s 1. glavnim stavkom termodinamike (principom očuvanja energije) budući da pretvara dovedenu toplinsku energiju u mehanički rad i da pritom vrijedi w = q; ne radi se dakle o „perpetuum mobile 1. vrste“ (o dobivanju mehaničkog rada bez ulaganja energije). No, što „kaže“ 2. glavni stavak termodinamike? Ukupna promjena entropije adijabatskog sustav mora biti jednaka nuli budući da se u adijabatskom sustavu odvija povratljivi kružni proces: trenje je jednako nuli, a toplinska energija prelazi u kružni proces preko temperaturne razlike jednake nuli, relacije **Error! Reference source not found.** i [6.14]. Budući da kružni proces i okolica čine adijabatski sustav, mora vrijediti:

$$\delta s_{AS} \equiv \delta s_{uk} = \delta s_{KP} + \delta s_{ok} = 0,$$

gdje je δs_{KP} promjena entropije kružnog procesa (točnije fluida podvrgnutog kružnom procesu; fluid je sustav), a δs_{ok} je promjena entropije okolice.

Promjena je entropija kružnog procesa jednaka nuli, Slika 6-12, a okolice:

$$\delta s_{ok} = \frac{q_{dov}}{T_{ok}} < 0,$$

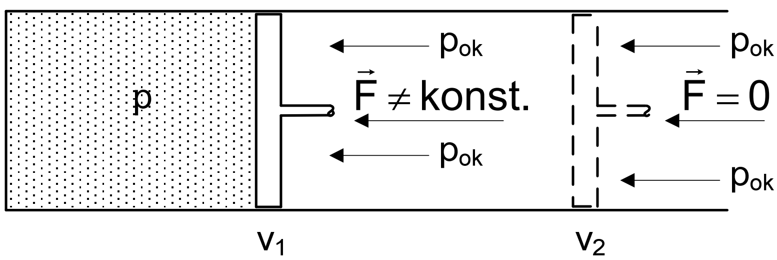
budući da se toplina odvodi iz okolice pa ima negativan predznak (- $|q_{dov}|$). Zajedno sa strujom toplinske energije i entropija napušta okolicu, smanjuje se ukupan iznos entropije okolice, pa je $\delta s_{ok} < 0$ jer je uvijek $T_{ok} > 0$. To znači da će se entropija u cijelom adijabatskom sustavu (kružni proces + okolica) smanjivati, što je u suprotnosti s 2. glavnim stavkom termodinamike, pa takav kružni proces ne može raditi; radi se o nemogućem procesu. On je nemoguć jer nije moguće anergiju (energiju akumuliranu u okolici (sustavima okolice) u obliku unutrašnje kaloričke energije) pretvoriti u eksergiju (mehanički rad) ili, drugim riječima, nije provediv rad kružnog procesa sa samo jednim toplinskim spremnikom.

Možemo zamisliti međutim da se jedan dio, q', od toplinske energije dovedene u kružni proces odvodi iz kružnog procesa s temperaturom T', koja je veća, ili u graničnom slučaju jednaka temperaturi T_{ok} (povratljivi proces prijelaza toplinske energije), jer je T_{ok} najniža moguća temperatura, i predaje u okolicu povećavajući entropiju okolice. Tada se promjena entropije okolice određuje iz relacije:

$$\delta s_{ok} = \frac{q'}{T_{ok}} - \frac{|q_{dov}|}{T_{ok}} .$$

I sada će u svim slučajevima biti $\delta s_{ok} < 0$, posljedično i $\delta s_{AS} < 0$, jer je $q' < |q_{dov}|$.

Zaključujemo dalje i ovo. Promatramo li mirujući zatvoreni sustav koji nije u mehaničkoj ravnoteži s okolicom, $p >> p_{ok}$, Slika 6-15, mehanički je rad koji se može iskoristiti jednak:



Slika 6-15 Shema zatvorenog sustava

$$w_{12korisni} = \int_{v_1}^{v_2} pdv - p_{ok}(v_2 - v_1) = \int_{v_1}^{v_2} (p - p_{ok})dv , \qquad [6.44]$$

gdje je $\int_{v_1}^{v_2} pdv = w_{plina}$ rad koji obavi plin. Čitav taj rad međutim ne možemo iskoristiti budući da se stap giba i protiv sile kojom okolica, zbog tlaka atmosfere, p_{ok}, djeluje na stap na putu promjene volumena od veličine v_1 do veličine v_2. Taj je rad jednak $p_{ok}(v_2 - v_1)$ i naziva se radom potiskivanja okolice.

Zaključujemo da, relacija [6.44], kada je sustav na tlaku okolice, p_{ok}, i, prema prijašnjem razmatranju kružnog procesa, temperaturi okolice, T_{ok}, on je u mehaničkoj i toplinskoj ravnoteži s okolicom i tada nije više moguće unutrašnju kaloričku energiju sustava transformirati u mehanički rad. Takvo se stanje naziva „mrtvim“. Obično se kaže za sustav koji se nalazi u ravnoteži s okolicom da je u „stanju okolice“. U stanju okolice energija je sustava izgubila sposobnost transformacije u druge energetske oblike, ona je anergija. U općem slučaju ravnoteža obuhvaća ne samo temperaturu i tlak okolice već i kemijsku (izgaranje) i nuklearnu ravnotežu. Kad se promatra sustav koji se kreće, on je u ravnoteži s okolicom kad s obzirom na nju miruje i kad je na razini okolice; u stanju okolice kinetička i potencijalna energija imaju vrijednost nula. Ovakva se sveukupna ravnoteža (mehanička, toplinska, kemijska i nuklearna) naziva termodinamičkom ravnotežom.

6.7.1 Određivanje eksergije i anergije

Zanimat će nas sada odgovori na ova pitanja:

- Kada možemo iz nekog sustava dobiti (dobivati) mehanički rad, odnosno, istovjetno pitanje, kada možemo iz neke energije dobiti eksergiju?
- Koliko maksimalno (korisnog) rada možemo dobiti iz takvog sustava? (Kolika je eksergija energije?)
- Kako se mora odvijati proces da iz takvog sustava dobijemo maksimalni (korisni) rad (eksergiju)?

Kvalitativne odgovore na pitanja znamo već, kvantitativan odgovor na drugo pitanje morat ćemo tek potražiti.

Odgovorimo na prvo pitanje. Rad možemo dobiti (dobivati) samo od takvog sustava koji još nije u termodinamičkoj ravnoteži (mehaničkoj, toplinskoj, kemijskoj i nuklearnoj) s barem jednim sustavom iz svoje okolice, dakle, tako dugo dok postoji nejednolika raspodjela gustoće energije.

U razdoblju „prve naftne krize" razmatala se mogućnost da se s ledenjaka (glečera) dopreme u dolinu gromade leda i iskoriste za odvijanje kružnog procesa: led bi predstavljao hladni, a okolica (zbog različitog termodinamičkog stanja u dolini) topli spremnik. Između okolice i leda postoji razlika u gustoći energije koja će se iskoristiti za dobivanje mehaničkog rada (eksergije).

Naime, samo u takvim slučajevima (različita gustoća energije sustava i okolice) još je moguća promjena stanja sustava (moguće je strujanje energije) bez koje se ne može obavljati mehanički rad; u ravnoteži, naime, sve miruje i nema povoda koji bi mogao izazvati promjene u sustavu (strujanje energije).

Kvalitativni nam je odgovor na drugo pitanje poznat. Iskoristimo ga kako bismo imali osnovu koja će nam omogućiti dobivanje kvantitativnih odgovora na pitanje: koliko? Prema 2. glavnom stavku termodinamike svaka se energija sastoji od eksergije i anergije (od kojih jedna može imati vrijednost nula). Eksergija je oblik energije koji se može u potpunosti (u povratljivim procesima) pretvoriti u druge oblike energije, pa dakle i u mehanički rad. Prema tome maksimalni (korisni) rad koji možemo dobiti od nekog sustava odgovara (jednak je) eksergiji energije pohranjene u sustavu. U tom slučaju, da bismo mogli iskoristiti svu eksergiju sustava, sustav mora, u procesu dobivanja mehaničkog rada, biti podvrgnut povratljivom procesu izjednačavanja početno nejednolike raspodjele gustoće energije s gustoćom energije u okolici (okolica je sustav s najmanjom gustoćom energije) budući da jedino za vrijeme povratljivog procesa izjednačavanja raspodjele gustoće energija sva eksergija energije ostaje sačuvana. Pritom tijek energije između sustav i okolice omogućuje dobivanje mehaničkog rada (odvajanje eksergije energije od anergije energije). To je ujedno odgovor na treće pitanje.

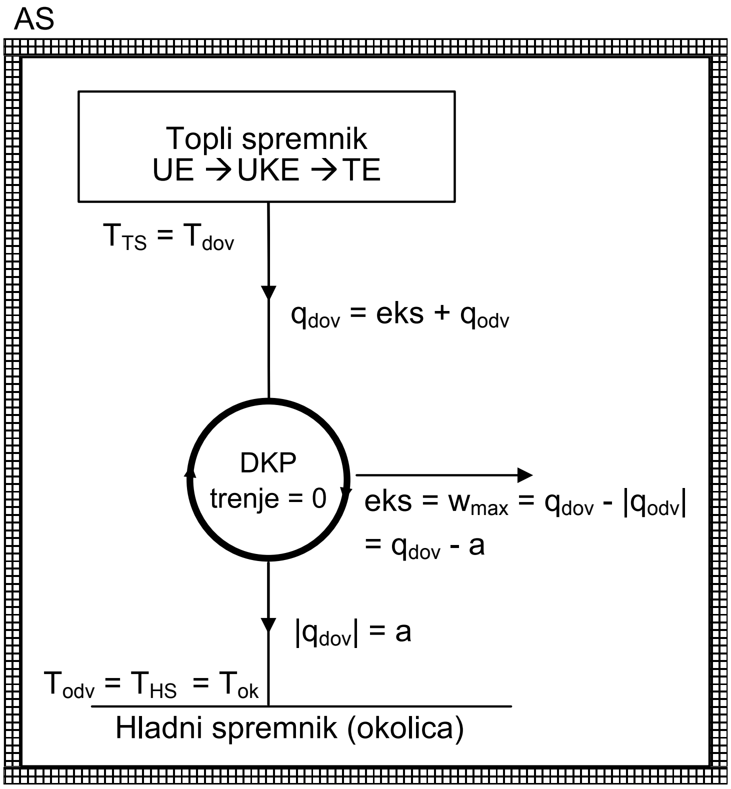
Odgovorimo sada na pitanja poput: koliko maksimalno (korisnog) mehaničkog rada (eksergije, električne energije) možemo dobiti iz neke (poznate) količine goriva (biomase, fosilnog odnosno nuklearnog goriva)? Drugim riječima, kolika je eksergija unutrašnje energije i o čemu ovisi? (Pritom se radi o kemijskoj, unutrašnjoj kaloričkoj i nuklearnoj energiji budući da su gravitacijska potencijalna i kinetička energija eksergija.) Uočavamo da se pitanje svodi na upit: kolika je eksergija toplinske energije? Naime i kemijska se energija goriva i nuklearna energija u „našim" (indirektnim) procesima dobivanja mehaničkog rada (električne energije, eksergije) pretvaraju prvo u unutrašnju kaloričku energiju a ova zatim u toplinsku energiju (prijelazni oblik energije) kako bi se, za vrijeme strujanja (prijelaza) energije mogao odvijati proces odvajanja eksergije od anergije. Kolika je dakle eksergija toplinske energije?

6.7.1.1 Eksergija toplinske energije (unutrašnje energije)

Eksergija je toplinske energije (eksergija prenesena toplinskom energijom) njezin dio koji se može transformirati u drugi oblik energije, pa dakle i u mehanički rad. Prema sadašnjem stanju razvoja energetskih tehnologija, najpogodniji je za takvu transformaciju kružni proces. Zamislimo li dakle da toplinsku energiju dovodimo djelatnoj tvari (fluidu), koja je podvrgnuta kružnom procesu; eksergija će se odrediti kao mehanički rad, a anergija kao toplinska energija odvedena iz kružnog procesa u okolicu. Mehanički će rad dobiven iz kružnog procesa biti maksimalni (jednak eksergiji) samo onda kad je kružni proces povratljiv; ako to nije postignuto, pretvorit će se dio eksergije u anergiju, pa će dobiveni mehanički rad biti manji od raspoložive eksergije. Uvjete odvijanja povratljivog kružnog procesa poznajemo: moramo eliminirati trenje (proces mora biti mehanički povratljiv) i toplinska energija mora prelaziti između toplinskih spremnika i kružnog procesa preko temperaturnih razlika jednakih nuli, Slika 6-16.

(Fizikalno to je sada jasno: postoji li razlika u temperaturama toplinskih spremnika i kružnog procesa mogli bismo tada između kružnog procesa (koji u tom slučaju preuzima ulogu toplinskog spremnika) i toplinskih spremnika postaviti kružne procese. Rad dobiven iz tih kružnih procesa bio bi točno jednak gubitku eksergije izazvanom nepovratljivošću procesa prijelaza toplinske energije u i iz kružnog procesa preko konačnih razlika temperature.)

No, to ujedno znači i da odvođenje toplinske energije iz kružnog procesa mora biti na temperaturi okolice jer se jedino tada odvedena energija sastoji samo od anergije i ona je točno jednaka anergiji dovedene topline /anergiji unutrašnje energije (kemijske ili nuklearne energije) pretvorene u unutrašnju kaloričku energiju pohranjenu u toplom spremniku/.)



Slika 6-16 Određivanje eksergije i anergije toplinske energije

Budući da je zamišljeni proces povratljiv, promjena entropije adijabatskog sustava (čine ga topli spremnik (TS), kružni proces (KP) i okolica /koja je ujedno i hladni spremnik/) mora biti jednaka nuli:

$$\delta s_{AS} = \delta s_{TS} + \delta s_{KP} + \delta s_{ok} \qquad [6.45]$$

Jer je promjena entropije kružnog procesa jednaka nuli ($\delta s_{KP} = 0$), dobivamo:

$$\delta s_{TS} + \delta s_{ok} = 0, \text{ odnosno} \qquad -\delta s_{TS} = \delta s_{ok} \qquad [6.46]$$

(Za koliko se smanjila entropija toplog spremnika, za toliko se povećala entropija okolice, odnosno, ukupna je promjena entropije adijabatskog sustava nula budući da se odvija povratljivi proces izjednačavanja nejednolike raspodjele gustoće energije između toplog spremnika i okolice /hladnog spremnika/.)

Entropija se toplog spremnika smanjuje jer toplinska energija prelazi s toplog spremnika na kružni proces. To je smanjenje jednako:

$$\delta s_{TS} = -\int_{PS(1)}^{KS(2)} \frac{dq_{dov}}{T_{dov}} < 0 \qquad [6.47]$$

Predznakom minus ispred integrala naglašeno je smanjivanje entropije toplog spremnika. Minus je nužan budući da se toplinska energija koja napušta toplinski spremnik (pa je prema tome negativna) označava pozitivnom jer se sva ta toplinska energija dovodi kružnom procesu i u odnosu na taj smjer prijelaza toplinske energije (u odnosu na kružni proces) određuje se njezin predznak. Ukupni iznos toplinske energije izmijenjene između toplog spremnika i kružnog proces možemo, u najopćenitijem slučaju, odrediti samo integriranjem budući da se zbog prijelaza toplinske energije može smanjivati temperatura toplog spremnika. (Toplinskom se spremniku smanjuje gustoća unutrašnje kaloričke energije i zbog toga i temperatura.)

Istodobno povećava se entropija okolice budući da se toplinska energija (u povratljivom procesu ona je sva anergija) iznosa q_{odv} dovodi okolici. q_{odv} negativnog je iznosa, jer se predznak određuje u odnosu prema kružnom procesu, no, jer se predaje u okolicu, u odnosu na okolicu ona je pozitivna, povećava stoga iznos entropije akumulirane u okolici. Naglašavamo to navođenjem apsolutnog iznosa q_{odv} u jednadžbi kojom je određena promjena entropije okolice:

$$\delta s_{ok} = \frac{|q_{od}|}{T_{ok}} = \frac{a}{T_{ok}} > 0 \qquad [6.48]$$

Ponovimo, govorili smo o tome, živimo u okolici na čije stanje, prema našim matematičkim modelima, ne utječemo (barem ne trenutačno) našim energetskim procesima. Ta pretpostavka vrlo dobro opisuje realnost budući da je okolica, koju čine atmosfera (zrak), voda, tlo, toplinski spremnik (hladni spremnik) golemih razmjera kojega su temperatura T_{ok} i tlak p_{ok} (praktički) neovisni o nama i o vrsti i količini tehničkih i tehnoloških procesa koje provodimo. Okolici možemo dovoditi, za naše pojmove, goleme količine toplinske energije pa da svejedno ne ćemo temperaturu okolice značajno promijeniti; prihvaćanjem se takve postavke razmatranja energetskih procesa bitno olakšavaju. Prvo, u svim su proračunima temperatura i tlak okolice konstantni (T_{ok}=konst., p_{ok}=konst.), što znatno pojednostavnjuje proračune, i, drugo, da bismo dobili rad transformirajući unutrašnju energiju (unutrašnju kaloričku energiju), moramo se pobrinuti samo za jedan toplinski spremnik, koji se po temperaturi ili tlaku ili inače razlikuje od okolice, budući da je okolica drugi, prirodnim okolnostima zadani, toplinski spremnik. Iz ta dva toplinska spremnika možemo mehanički rad dobivati tako dugo dok između njih postoji neravnoteža, tako dugo dok postoji nejednolika raspodjela gustoće energije. Kako je stanje okolice neovisno o tijeku tehničkih procesa, mehanički će se rad dobivati tako dugo dok se tlak i temperatura odabranog toplinskog spremnika ne izjednače s tlakom i temperaturom okolice. Još općenitije promatrano, iz nekog će se sustava (sustav može biti bilo što) moći tako dugo dobivati mehanički rad dok se gustoća energije sustava ne izjednači s gustoćom energije okolice. Pritom se to izjednačenje proširuje na sve oblike energije, odnosno na postizanje termodinamičke ravnoteže. *(Sa slovom „a“ označena je anergija.)*

Prema relaciji [6.46] dobivamo:

$$\int_{PS(1)}^{KS(2)} \frac{dq_{dov}}{T_{dov}} = \frac{a}{T_{ok}} \text{ odnosno}$$

$$a = T_{ok} \int_{PS(1)}^{KS(2)} \frac{dq_{dov}}{T_{dov}} \qquad [6.49]$$

Jer je eksergija jednaka energija minus anergija, dobivamo konačno:

$$eks = w_{max} = q_{dov} - a = q_{dov} - T_{ok} \int_{PS(1)}^{KS(2)} \frac{dq_{dov}}{T_{dov}} = \int_{1}^{2} \left(1 - \frac{T_{ok}}{T_{dov}}\right) dq_{dov} \qquad [6.50]$$

Ako je T_{dov} = konst. (tj. ako je temperatura toplog spremnika konstantna), kao što je to slučaj u termoelektranama budući da se unutrašnja kalorička energija, što se pretvara u toplinsku energiju i odvodi u kružni proces, kontinuirano obnavlja procesom izgaranja ili fisije, dobivamo:

$$eks = w_{max} = \left(1 - \frac{T_{ok}}{T_{dov}}\right) q_{dov} = \eta_{tCKP}\, q_{dov} \qquad [6.51]$$

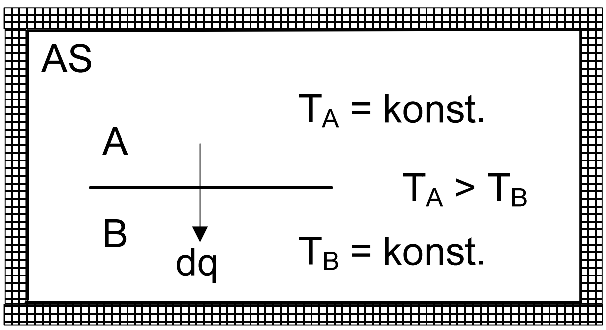
Drugim riječima, eksergiju ćemo toplinske energije (unutrašnje energije) odrediti pretpostavljajući da se između toplog spremnika (temperatura toplog spremnika ovisi o mehaničkoj i toplinskoj izdržljivosti materijala i o upotrijebljenom gorivu odnosno procesu) i okolice odvija Carnotov kružni proces.

(Rezultat je logičan, Carnotov je kružni proces najbolji kružni proces, a kružni je proces najbolji način dobavljanja (velikih količina) eksergije unutrašnjih oblika energije.)

Eksergija je toplinske energije to veća što je temperatura T_{dov} viša. Budući da je eksergija uvijek manja od dovedene toplinske energije, jer je $T_{ok} < T_{dov}$ i $T_{ok} > 0$, nema nijednog kružnog procesa koji bi mogao svu dovedenu toplinsku energiju transformirati u mehanički rad. Mora se najmanje anergija odvesti kao toplinska energija u okolicu. U nepovratljivim procesima bit će dio dovedene eksergije pretvoren u anergiju, pa će mehanički rad i termički stupanj djelovanja biti manji, a u okolicu odvedena količina toplinske energije veća negoli u povratljivim procesima.

Određivanje eksergije toplinske energije omogućuje određivanje i gubitaka eksergije pri prijelazu toplinske energije preko konačnih razlika temperatura.

Promatrajmo sustave A i B, temperatura T_A = konst. i T_B = konst., $T_A > T_B$ ($T_A - T_B > 0$), odijeljene stijenkom koja provodi toplinsku energiju, Slika 6-17.



Slika 6-17 Prijenos topline iz sustava A u sustav B

Toplinska energija dq prelazi sa sustava A na sustav B. Eksergija je te toplinske energije u trenutku kad napušta sustav A prema [6.50] jednaka:

$\text{deks}_A = \left(1 - \frac{T_{ok}}{T_A}\right)\text{dq}$, dok je eksergija te iste toplinske energije kad ulazi u sustav B

$\text{deks}_B = \left(1 - \frac{T_{ok}}{T_B}\right)\text{dq}$.

Jer je $T_B < T_A$ slijedi da je eksergija toplinske energije što ulazi u sustav B manja od eksergije toplinske energije koja sa sustava A prelazi na sustav B: $\text{deks}_B < \text{deks}_A$. Gubitak je eksergije, dakle i mehaničkog rada, pritom:

$$\text{deks}_{gub} = \text{dw}_{gub} = \text{deks}_A - \text{deks}_B = T_{ok}\,\frac{T_A - T_B}{T_A T_B}\,\text{dq} = T_{ok}\,\text{ds}_{uk} \qquad [6.52]$$

čime smo potvrdili prijašnje dobivene rezultate, relacije [6.14] i [6.24]: prirast entropije adijabatskog sustava u kome se odvijaju prijelazi toplinske energije preko konačnih razlika temperatura:

$\text{ds}_{AS} \equiv \text{ds}_{uk} = \text{ds}_A + \text{ds}_B = \frac{T_A - T_B}{T_A T_B}\,\text{dq}$, odnosno da je gubitak eksergije izazvan nepovratljivostima u adijabatskom sustavu jednak produktu temperature okolice i prirasta entropije adijabatskog sustava:

$w_{gub} = T_{ok} \cdot \text{ds}_{uk}$.

Prema [6.52] gubitak eksergije ne ovisi samo o razlici temperatura $T_A - T_B$ već i o njihovu produktu, koji se nalazi u nazivniku, što znači da će gubitak eksergije, uz konstantnu razliku temperatura (o kojoj ovisi brzina prijenosa toplinske energije), biti to manji što se prijenos toplinske energije događa pri višim temperaturama. Pritom se može dopustiti i veća razlika temperatura nego pri nižim temperaturama a da gubitak eksergije ostaje isti.

Eksergija je toplinske energije to veća što kod više temperature sustava sustav predaje toplinsku energiju, [6.51]. Prijenosom se međutim toplinske energije između sustava različitih temperatura prenosi samo dio eksergije, a dio se u stijenci (prostoru) između sustava pretvara u anergiju. Taj je dio to veći što su razlike između temperatura sustava veće, a temperature sustava niže.

Prijenos je toplinske energije sa stajališta 1. glavnog stavka termodinamike stupnja djelovanja jednakog 1. (Svu toplinsku energiju koja napušta sustav A prihvaća sustav B.) Za razliku od tog procesa, prijenosa toplinske energije, stupanj je djelovanja najboljeg kružnog procesa, Carnotovog kružnog procesa, manji od 1. Ako, međutim, te procese promatramo sa stajališta transformacije toplinske energije u mehanički rad, dakle sa stajališta 2. glavnog stavka termodinamike, Carnotov kružni proces najbolji je mogući proces, i pokraj toga što ima relativno mali stupanj djelovanja sa stajališta 1. glavnog stavka termodinamike, dok je prijenos toplinske energije najlošiji proces – ni najmanji se dio toplinske energije ne pretvara u mehanički rad i pokraj toga što ima idealni stupanj djelovanja sa stajališta 1. glavnog stavka termodinamike. Očito, ovakav stupanj djelovanja ne daje dovoljno točnu sliku o energetskim procesima. Zbog toga se pokraj energetskog (termičkog) stupnja djelovanja, koji se osniva na 1. glavnom stavku termodinamike, definira i eksergetski stupanja, temeljen na 2. glavnom stavku termodinamike, koji uspoređuje dobivenu eksergiju (u slučaju Carnotovog kružnog procesa to je mehanički rad) i dovedenu eksergiju:

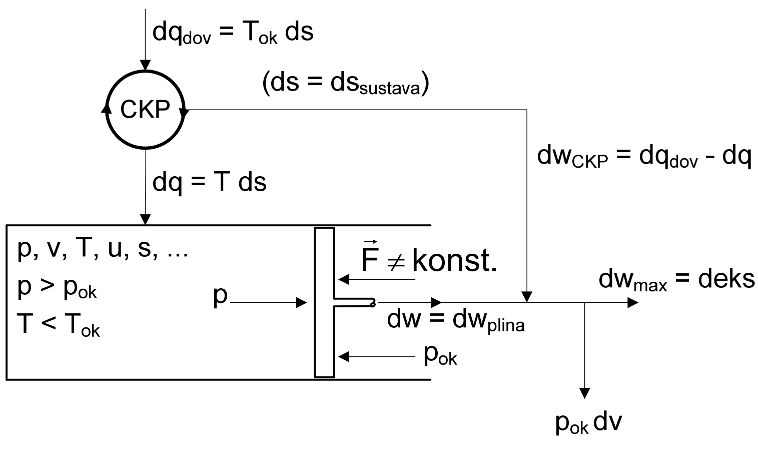
$$\zeta = \frac{w}{eks} \qquad [6.53]$$

Za sve je povratljive procese (Carnotov kružni proces primjerice) eksergetski stupanj djelovanja jednak jedan, dok je za nepovratljive procese $\zeta < 1$. Razlika $1 - \zeta$ mjera je nepovratljivosti jer čim je veća ta razlika, nepovratljivost je veća.

Ako se radi o energijama koje su potpuno pretvorljive u druge oblike energije (dakle radi se o eksergiji), $\zeta = \eta$. U slučaju međutim kad se radi o energijama koje su samo djelomično pretvorljive u druge oblike energije, $\zeta \neq \eta$.

6.7.1.2 Eksergija unutrašnje kaloričke energije (zatvorenog sustava)

Zanimat će nas sada koliko maksimalno (korisnog) mehaničkog rada možemo dobiti iz unutrašnje kaloričke energije nekog plina: (vrućih) plinova koji se stvaraju u nekom ložištu primjerice? Pritom se ne će rabiti kružni proces već će se rad dobiti iz sustava (zatvorenog sustava) u koji će se uvesti plinovi, Slika 6-18.



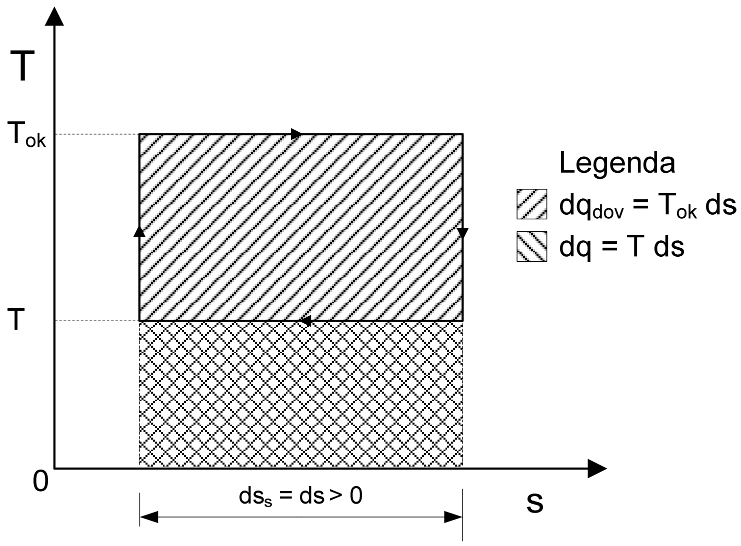
Slika 6-18 Određivanje eksergije unutrašnje kaloričke energije (zatvorenog sustava)

Početno je plin (zatvoreni sustav) u mehaničkoj i toplinskoj neravnoteži s okolicom. Stanje je sustava (početno stanje) određeno fizikalnim veličinama koje ćemo navoditi bez indeksa: p, T, v, u, s, … Da bismo dobili maksimalni (korisni) rad iz takvog sustava mora se proces izjednačavanja gustoće energije sustava (u ovom slučaju unutrašnje kaloričke energije) s gustoćom energije okolice odvijati kao povratljiv; moramo na povratljivi način „prevesti“ sustav u stanje okolice. U stanju će okolice fizikalne veličine sustava biti jednake onima okolice. Tlak će sustava biti jednak tlaku okolice, temperatura temperaturi okolice itd: p_{ok}, T_{ok}, u_{ok}, v_{ok}, s_{ok}, ... (S v_{ok} i s_{ok} označavamo specifični volumen i entropiju sustava u stanju okolice, u stanju termodinamičke ravnoteže s okolicom.)

Da bi proces izjednačavanja početno različitih gustoća energije sustava i okolice bio povratljiv, ne smije se pojaviti sila trenja, a toplinska se energija mora izmjenjivati između sustava i okolice preko temperaturnih razlika jednakih nuli. Trenje lako eliminiramo u mislima (riječ je o matematičkom modelu povratljivog procesa), no kako izmjenjivati toplinsku energiju preko temperaturne razlike jednake nuli? Naime, sasvim općenito, početna će se temperatura sustava (bitno) razlikovati od temperature okolice; u slučaju plinova dobivenih u procesu pretvorbe kemijske energije goriva u unutrašnju kaloričku energiju, primjerice, bit će $T \gg T_{ok}$.

(U „našoj" ilustraciji određivanja eksergije unutrašnje kaloričke energije promatrat ćemo neuobičajeniji slučaj, $T < T_{ok}$, kako bismo naglasili da (relativni) odnos tih temperatura ne utječe ni na način razmatranja ni na rezultat.)

Kako bismo spriječili izmjenu toplinske energije preko konačnih temperaturnih razlika, zamislit ćemo da je između sustava i okolice, kao toplinskih spremnika, smješten desnokretni Carnotov kružni proces preko kojeg će toplinska energija prelaziti s okolice na sustav (ili obrnuto ako je temperatura sustava viša od temperature okolice), Slika 6-18. Carnotov će kružni proces pritom obaviti beskonačni broj ciklusa za vrijeme izjednačavanja temperature sustava s temperaturom okolice. Naime, u prvom ciklusu, Slika 6-19, dovest će se u sustav infinitezimalna količina toplinske energije dq, pa će se temperatura sustava povisiti na iznos $T + dT = T'$. U drugom ponovno za dT itd, sve dok se ne postigne temperatura T_{ok}.



Slika 6-19 Prvi ciklus Carnotovog kružnog procesa

Pritom je temperatura toplog spremnika Carnotovog kružnog spremnika konstantna, T_{ok}, jer okolica je u ovom slučaju topli spremnik, a temperatura se hladnog spremnika mijenja na opisani način (zatvoreni je sustav hladni spremnik). Budući da se radi o desnokretnom kružnom procesu, iz svakog će se ciklusa dobivati mehanički rad: $dw_{CKP} = dq_{dov} - dq$. dq_{dov} toplinska je energija koja se iz okolice (toplog spremnika) dovodi u Carnotov kružni proces (zato je pozitivnog predznaka), a dq anergija je te toplinske energije koja se u obliku toplinske energije odvodi iz Carnotovog kružnog procesa, zato je negativnog predznaka, u zatvoreni sustav (hladni spremnik).

Maksimalni (korisni) rad zatvorenog sustava (eksergija unutrašnje kaloričke energije) dobiven za vrijeme odvijanja jednog ciklusa Carnotovog kružnog procesa bit će stoga jednak radu (dw) koji obavi plin zatvoren u spremnik plus rad Carnotovog kružnog procesa (dw_{CKP}) umanjen za rad potiskivanja okolice ($p_{ok}dv$):

$$\begin{aligned} deks &= dw_{max} = dw + dw_{CKP} - p_{ok}dv = dw + dq_{dov} - dq - p_{ok}dv \\ &= dw + T_{ok}ds - dq - p_{ok}dv \end{aligned} \qquad [6.54]$$

budući da je dq_{dov} jednaka $T_{ok}ds$, Slika 6-19: ds je pritom porast entropije sustava uzrokovan dovođenjem toplinske energije iznosa dq u sustav.

Ukupni ćemo korisni maksimalni rad odrediti integrirajući jednadžbu [6.54] preko cijelog procesa izjednačavanja gustoća energija (sumirajući infinitezimalne radove dobivene za vrijeme odvijanja beskonačnog broja ciklusa Carnotovog kružnog procesa): od početnog do konačnog stanja sustava (stanja okolice, stanja ravnoteže s okolicom). Prije toga prilagodimo analitički oblik diferencijalne jednadžbe [6.54] kako bismo je mogli odmah integrirati. Naime dw i dq nisu totalni diferencijali, pa bi ta činjenica otežala integriranje. Jer vrijedi međutim dq=dw+du (1. glavni stavak termodinamike), to je –dq+dw =du, pa jednadžbu [6.54] možemo pisati u ovom obliku:

$$deks = dw_{max} = - (du - T_{ok}ds + p_{ok}dv) \qquad [6.55]$$

i odmah je integrirati:

$$\int_{PS}^{KS} deks = \int_{PS}^{KS} dw_{\max} = -\int_{PS}^{KS} \left(du - T_{ok}ds + p_{ok}dv\right) = \int_{KS}^{PS} \left(du - T_{ok}ds + p_{ok}dv\right) \qquad [6.56]$$

Dobivamo:

$$eks = w_{max} = u - u_{ok} - T_{ok}(s - s_{ok}) + p_{ok}(v - v_{ok}) \text{ [J/kg]} \qquad [6.57]$$

Relacijom [6.57] određen je dakle maksimalni korisni mehanički rad (eksergija) koji može dobiti iz unutrašnje kaloričke energije sustava. Vrijede li postavke 2. glavnog stavka termodinamike, nikakvom domišljatošću, nikakvim naporom, ne možemo dobiti više rada. Sasvim suprotno, zbog nepovratljivosti naših realnih energetskih procesa dobit ćemo uvijek manje rada. Drugim riječima, jednadžba [6.57] daje nam gornju granicu, kojoj se možemo samo približiti, upućujući da moramo uklanjati razloge (nepovratljivosti) gubitka eksergije: osigurati prijelaz toplinske energije preko što manjih (relativno, jednadžba [6.52]) razlika temperatura i smanjivati rad trenja (eksergiju što se troši na svladavanje sile trenja):

$$deks_{RT} = T_{ok} \frac{|dw_{RT}|}{T}. \qquad [6.58]$$

I sada vrijedi analogan zaključak (onome kad smo razmatrali smanjenje gubitka eksergije za vrijeme prijenosa toplinske energije preko konačnih temperaturnih razlika): ne možemo li potpuno eliminirati trenje, gubitak će eksergije biti to manji što se na višim temperaturama svladava (ista) sila trenja ($\frac{|dw_{RT}|}{T}$).

Sasvim općenito, relaciju [6.57] možemo ovako protumačiti. Budući da je eksergija je jednaka energija minus anergija, to je, jer se radi o unutrašnjoj kaloričkoj energiji, energija jednaka

$u-u_{ok}=c_v(T - T_{ok})$, dok je anergija te energije jednaka $T_{ok}(s - s_{ok})$. Naime, anergija se u okolicu odvodi u obliku toplinske energije, koja je sva anergija samo ako je na temperaturi okolice. Jer ta toplinska energija uzrokuje porast entropije okolice, za koliko se smanji entropija zatvorenog sustava jer ta toplinska energija napušta sustav, za toliko se poveća entropija okolice jer je sva ta toplinska energija dovedena okolici, mora vrijediti: $a=T_{ok}(s - s_{ok})$. *($s–s_{ok}$ određujemo kao promjenu entropije sustava.)* Konačno, jer se radi o mehaničkom radu promjene volumena zatvorenog sustava (ekspanziji), to sav taj rad ne možemo iskoristiti: korisni rad dobivamo kad od rada sustava (plina) oduzmemo rad potiskivanja okolice: $p_{ok}(v - v_{ok})$.

Ukoliko, međutim, konačno stanje (2) nije u termodinamičkoj ravnoteži s okolicom (nije okolica /nije u stanju okolice/), tada je maksimalni rad (eksergija) koji se može dobiti procesom između početnog stanja, označimo ga s 1, i konačnog stanja (2) jednak (taj se rad (uobičajeno) naziva „povratljivim radom“):

$$w_{pov}\ (\equiv e_{12}) = u_1 - u_2 - T_{ok}(s_1 - s_2) + p_{ok}(v_1 - v_2)\ [J/kg] \qquad [6.59a]$$

Zašto vrijedi jednadžba [6.57]? Eksergija je stanja 1 jednaka, [6.57]:

$$eks_1 = w_{1max} = u_1 - u_{ok} - T_{ok}(s_1 - s_{ok}) + p_{ok}(v_1 - v_{ok})\ [J/kg],$$

a stanja 2

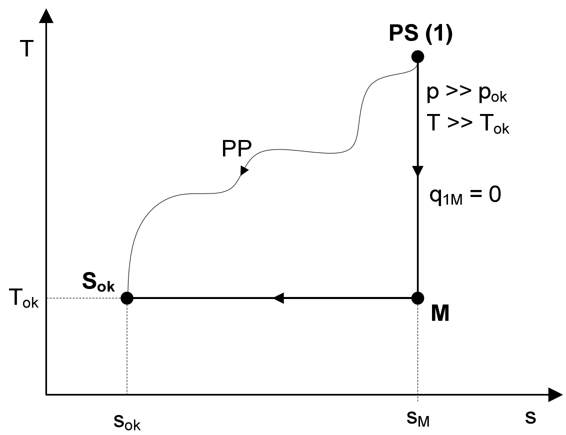
$$eks_2 = w_{2max} = u_2 - u_{ok} - T_{ok}(s_2 - s_{ok}) + p_{ok}(v_2 - v_{ok})\ [J/kg],$$

pa je očito maksimalni (povratljivi) rad (odnosno eksergija) sustava čije se stanje na povratljivi način mijenja između početnog stanja (1) i konačnog stanja (2), u odnosu na stanje 2, jednak, [6.57]:

$$w_{pov}\ (\equiv e_{12}) = eks_1\ (\equiv w_{1max}) - eks_2\ (\equiv w_{2max}) = u_1 - u_{ok} - T_{ok}(s_1 - s_{ok}) + p_{ok}(v_1 - v_{ok})$$

$$- [u_2 - u_{ok} - T_{ok}(s_2 - s_{ok}) + p_{ok}(v_2 - v_{ok})] = u_1 - u_2 - T_{ok}(s_1 - s_2) + p_{ok}(v_1 - v_2)\ [J/kg]$$

Uočimo sada još nešto. U izrazima se [6.55] i [6.57] ne pojavljuje toplinska energija (dq), koja s Carnotovog kružnog procesa prelazi na zatvoreni sustav, što upućuje na nužan način odvijanja realnog procesa kako bismo dobili što veći iznos mehaničkog rada. Naime, jasno je, zamišljeni je Carnotov kružni proces nemoguće praktički realizirati, no, činjenica da se u konačnom izrazu za eksergiju (maksimalni korisni mehanički rad) ne pojavljuje toplinska energija, koja prelazi granicu zatvorenog sustava, upućuje da se proces u sustavu, u prvoj fazi, dok se ne postigne $T=T_{ok}$, mora odvijati kao adijabatski (izentropski), Slika 6-20, dakle toplinski izoliran od okolice ili/i velikom brzinom. („Velika brzina“ odvijanja procesa znači da „nema vremena“ da se izmijene znatnije količine toplinske energije između sustava i okolice.) To je pogotovo jasno jer je u većini energetskih transformacija $T \gg T_{ok}$ pa bi toplinska energija prelazila u okolicu preko velikih razlika temperatura što bi izazivalo velike gubitke eksergije.



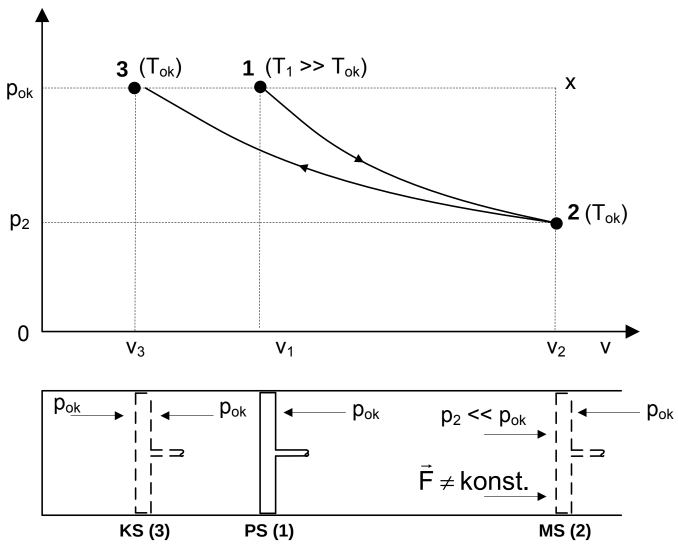
Slika 6-20 Povratljivi proces izjednačavanja gustoća energije

Proces se sa Slika 6-20 primjenjuje u jednom dijelu kružnog procesa u termoelektrani. Početno stanje (1) stanje je vodene pare na ulazu u turbinu. Određenu količinu pare, što će proći kroz turbinu i kondenzirati se u kondenzatoru, možemo promatrati kao zatvoreni sustav koji treba povratljivim procesom prevesti u stanje okolice. Učinit ćemo to tako da se prvo izentropskom ekspanzijom (koja se odvija u turbini) promijeni temperatura pare na temperaturu okolice. Nakon toga, izotermnim se procesom u kondenzatoru postiže stanje okolice; vodena se para pretvara u vodu. (U stanju okolice vodena para je voda.) Toplinska je energija, koja se pritom odvodi u kondenzatoru, anergija budući da je na temperaturi okolice. U praksi takav je proces u kondenzatoru neprovediv, toplinska energija prelazila bi beskonačno sporo u okolicu. Zbog toga mora temperatura pare u kondenzatoru biti viša od temperature okolice, pa je gubitak eksergije u kondenzatoru, prema relaciji [6.52]*, jednak:*

$$\mathrm{deks_{gub}} = \mathrm{T_{ok}} \frac{T_{odv} - T_{ok}}{T_{odv} T_{ok}} \mathrm{dq} = \left(1 - \frac{T_{ok}}{T_{odv}}\right) \mathrm{dq} \qquad [6.60]$$

Gubici su eksergije u kondenzatoru, zbog malih razlika temperatura T_{odv} i T_{ok}, maleni, posve zanemarivi prema (velikim) gubicima eksergije u parnom kotlu termoelektrane. Naime, temperatura je plinova izgaranja mnogo veća od temperature vode (pare) u parnom kotlu budući da današnji materijali ne mogu izdržati visoke temperature izgaranja. Drugim riječima, mogućnosti su poboljšanja energetskih procesa u termoelektrani povezani s tehnologijom materijala, s materijalima otpornim na temperature postizive u procesu izgaranja, a ne s procesom odvođenja toplinske energije (anergije) u okolicu. (Sasvim suprotno od laičkog poimanja rješenja temeljenog na zahtjevu „učinimo nešto s otpadnom toplinom termoelektrane". Pritom su inženjeri već davno riješili pitanje energetskog poboljšanja procesa temeljenog na „otpadnoj toplini" u svim slučajevima kad „otpadna toplina" nekome treba: protutlačne parne turbine u procesu istodobne proizvodnje električne i toplinske energije ili parne turbine s oduzimanjem pare, poglavlje 7, kao i „spojni proces" koji smo opisali u 3.2.)

Razmotrimo sada (teoretsku) mogućnost iskorištavanja unutrašnje kaloričke energije plinova izgaranja, dakle prilike kad izvor mehaničkog rada nije u razlikama tlakova prema okolici, nego u razlikama temperatura. Upoznajmo proces različit od kružnog procesa u termoelektrani, Slika 6-21.



Slika 6-21 Maksimalni rad iz vrućih plinova

Neka je količina plinova izgaranja v_1 [m^3/kg], a njihov tlak jednak tlaku okolice, p_{ok}. (Plinovi obično nastaju u ložištu pri okolnom tlaku.) Polazeći od stanja 1, Slika 6-21, ekspandirat ćemo plinove na tako nizak tlak p_2 da se ohlade na temperaturu okolice, T_{ok}. Pritom se, naravno, mora obaviti rad spram tlaka okolice: taj je rad predočen površinom 1-x-v_2-v_1-1. (1-2-v_2-v_1-1 rad je koji obave plinovi, a 1-x-2-1 je vanjski rad koji treba uložiti.) Pošto smo u stanju 2 postigli temperaturu okolice na povratljivi način, treba plinove ponovno prevesti na tlak okolice i tako postići stanje okolice, p_{ok}, T_{ok}, stanje 3. Komprimirat ćemo stoga izotermno (T=konst.=T_{ok}), dakle povratljivo, plinove na tlak okolice. Pritom će toplinska energija prelaziti u okolicu, no ona je sva anergija jer se nalazi na temperaturi okolice. Kompresiju obavlja okolni zrak jer je $p_{ok}>p_2$. Rad koji obavi zrak (okolica) za vrijeme procesa između stanja 2 i 3 predočen je površinom 3-x- v_2-v_3-3. Pritom je rad potreban za komprimiranje plinova od tlaka p_2 na tlak okolice, p_{ok}, predočen površinom 2-v_2-v_3-3-2, pa je sveukupni raspoloživi rad, ujedno i maksimalni rad, dobiven ovakvim procesom izjednačavanja gustoća energije, jednak ploštini površine 1-2-3-1. Rad je jednak, prema relaciji [6.57]:

$$\text{eks} = w_{max} = u_1 - u_3 - T_{ok}(s_1 - s_3) + p_{ok}(v_1 - v_3) \text{ [J/kg]}$$

budući da smo početno stanje označili indeksom 1, a konačno, stanje okolice indeksom 3.

Pritom je

$$u_1 - u_3 = c_v (T_1 - T_{ok}),\ s_1 - s_3 = c_p \ln\frac{T_1}{T_{ok}},\ \text{a } p_{ok}(v_1 - v_3) = R(T_1 - T_{ok}).$$

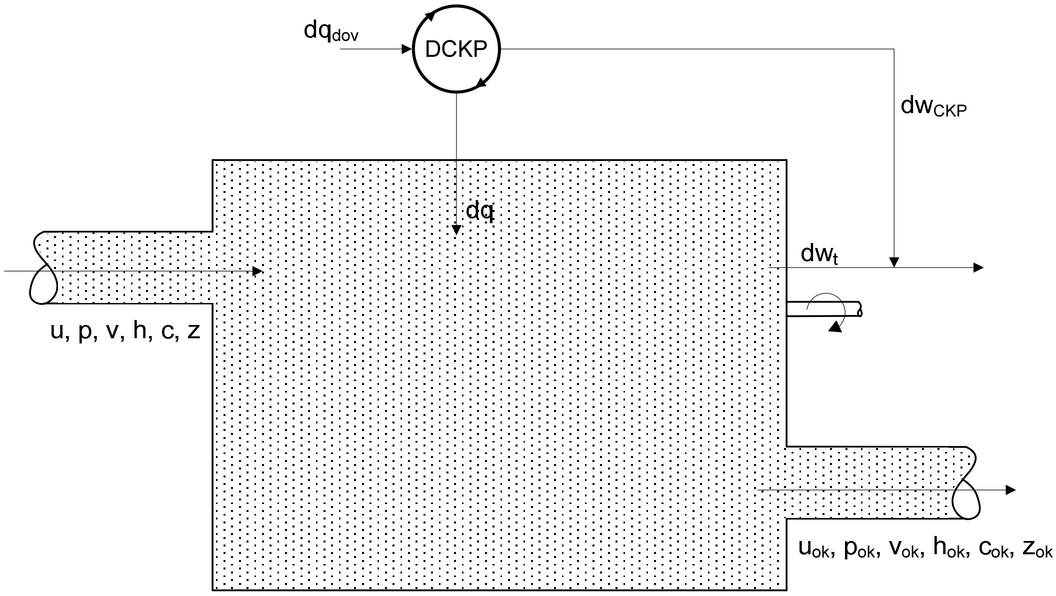
Isti bismo rad dobili i zbrajajući radove promjene volumena pojedinačnih odsječaka prikazanog procesa.

Opisani je proces međutim neprovediv u praksi, odnosno praktički se teško može provesti, zbog visokih temperatura plinova, što štetno djeluje na obrađene dijelove strojeva, kao i zbog velikog obujma plinova (cilindar sa stapom bi morao biti golemih dimenzija) pri vrlo niskom konačnom tlaku ekspanzije, p_2, kao i (beskonačno) sporog odvijanja procesa izotermne kompresije.

6.7.1.3 Eksergija entalpije (otvorenog sustava)

Odredimo sada maksimalni korisni rad koji možemo dobiti iz otvorenog sustava u kojemu se odvija neki jednodimenzionalni, stacionarni, strujni proces.

Maksimalni ćemo rad odrediti na način analogan razmatranju provedenom u slučaju zatvorenog sustava, Slika 6-22.



Slika 6-22 Određivanje eksergije entalpije (otvorenog sustava)

$$dw_{max} = deks = dw_t + dw_{CKP} = dw_t + T_{ok}ds - dq = -(dq - dw_t - T_{ok}ds) \qquad [6.61]$$

No, budući da prema 1. glavnom stavku termodinamike za otvorene sustave vrijedi:

$dq - dw_t = dh$

to relaciju [6.54] možemo pisati u obliku koji se odmah može integrirati:

$$\int_{PS}^{KS} dw_{mav} = \int_{PS}^{KS} deks = -\int_{PS}^{KS}\left(dh - T_{ok}ds\right) = \int_{KS}^{PS}\left(dh - T_{ok}ds\right) = w_{\max}$$
$$w_{\max} = eks = h - h_{ok} - T_{ok}\left(s - s_{ok}\right) \qquad [6.62]$$

Zaključak je isti. Relacijom [6.62] određen je maksimalni (tehnički) rad (eksergija) koji se može dobiti iz entalpije otvorenog sustava; nikakvom domišljatošću, nikakvim naporom, ne možemo dobiti više rada.

Određujemo li pak eksergiju plina koji se dovodi u otvoreni sustav, i pritom ne zanemarujemo njegovu kinetičku i potencijalnu energiju, relacija se [6.59] modificira u oblik:

$$w_{\max} = eks = h - h_{ok} - T_{ok}\left(s - s_{ok}\right) + \frac{c^2}{2} + gz \qquad [6.63a]$$

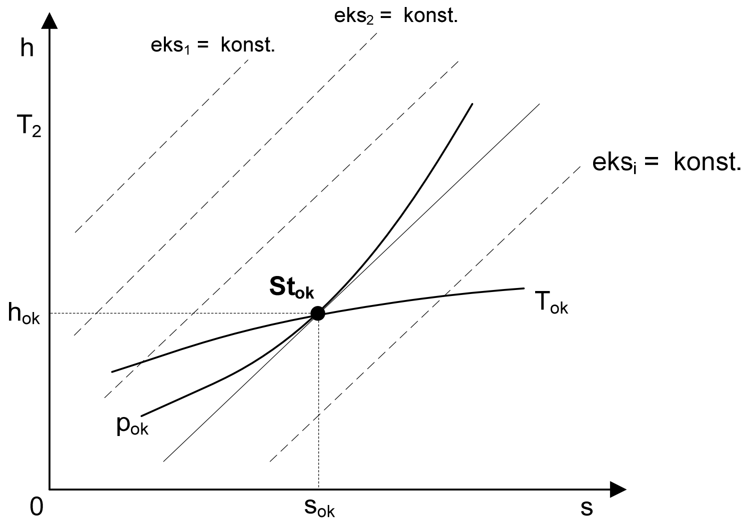
budući da su i kinetička i potencijalna energija eksergija.

I sada vrijedi, nije li konačno stanje (2) u termodinamičkoj ravnoteži s okolicom, tada je maksimalni rad (povratljivi rad) koji se može dobiti procesom između početnog stanja (1) i konačnog stanja (2) jednak:

$$w_{pov} = h_1 - h_2 - T_{ok}\left(s_1 - s_2\right) \qquad [6.64b]$$

6.7.1.4 Određivanje eksergije pomoću h,s - dijagrama

Relacija [6.62] omogućuje jednostavno određivanje eksergije pomoću h,s – dijagrama. Kako? Nađimo prvo stanje okolice u h,s – dijagramu, tj. stanje određeno entropijom i entalpijom okolice. Kako? Stanje će okolice, St_{ok}, biti određeno presjecištem izoterme i izobare okolice, Slika 6-23.



Slika 6-23 Određivanje eksergije iz h,s - dijagrama

Naime, s obzirom da se i temperatura i tlak okolice tijekom dana mijenjaju u nekim određenim granicama, trenutačno je stanje okolice određeno njihovim presjecištem. Povucimo sada tangentu na izobaru okolice u točki stanja okolice. To je pravac kroz jednu točku, pa je jednadžba tog pravca u h,s – koordinatnom sustavu jednaka:

$$h - h_{ok} = k(s - s_{0k}) = T_{ok}(s - s_{0k}) \qquad [6.65]$$

Pritom je koeficijent smjera pravca jednak temperaturi okolice ($k = T_{ok}$). Zašto? Koeficijent je smjera pravca određen činjenicom da je pravac tangenta na izobaru okolice. Naime, kombinirajući relacije 1. i 2. glavnog stavka termodinamike vrijede ovi odnosi:

dq = Tds = dh – vdp = dh (vdp = 0 budući da promatramo stanje konstantnog tlaka)

Dakle je $dq_p = dh = Tds$ (toplinska energija izmijenjena za vrijeme izobarnog procesa), pa je

$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_{p=konst.} = T$. (Promatramo promjenu entalpije kad se mijenja entropija a tlak je pritom konstantan; zato parcijalna derivacija.)

No, ako je p=p_{ok}=konst., to je (tlaku okolice odgovara temperatura okolice)

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_{p_{ok}=kons.} = T_{ok} = k, \qquad [6.66]$$

jer je koeficijent smjera pravca u h,s – koordinatnom sustavu jednak $\frac{dh}{ds}$.

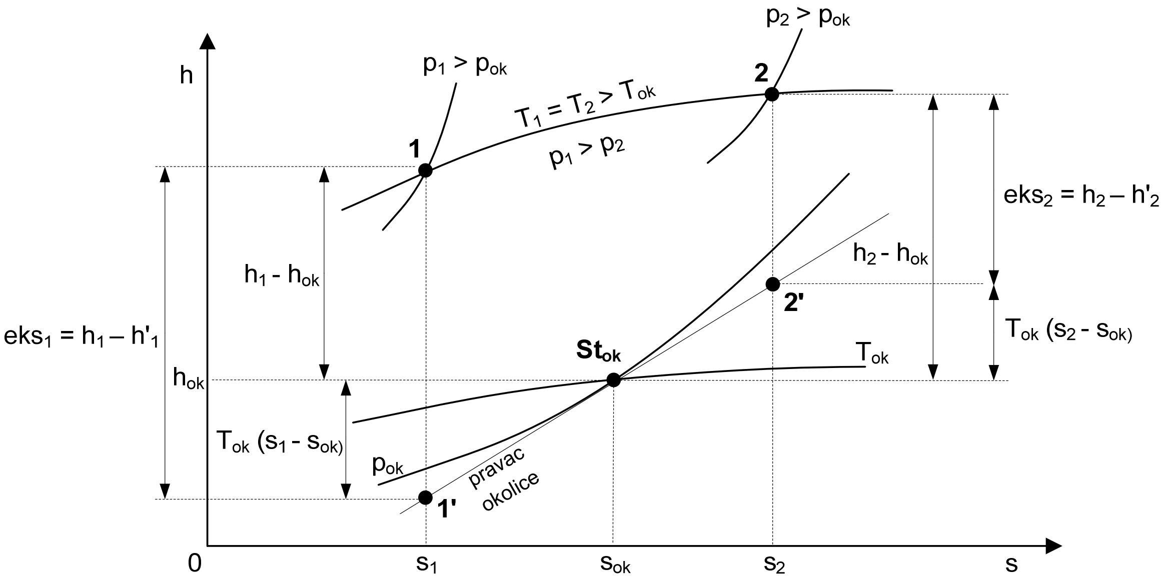
Što smo dobili relacijom [6.65]: h – h_{ok} = T_{ok}(s – s_{0k}?

Ako se u relaciju [6.62], eks = h – h_{ok} – T_{ok}(s – s_{ok}), postavi eks = 0 (eksergija je jednaka nuli), dobiva se relacija h – h_{ok} = T_{ok}(s – s_{0k}) što znači da je tangenta na izobaru p_{ok} = konst. u točki stanja okolice pravac koji spaja sve točke (sva stanja) s vrijednošću eksergije jednakom nuli. (Sva je energija tih stanja anergija, stanja su u stanju okolice.) Taj je pravac nazvan pravcem okolice. Sve su linije za eks = konst. (sva stanja određene vrijednosti eksergije) u h,s – dijagramu prema tome pravci koji su paralelni s pravcem okolice. Moguće je dakle u h,s – dijagramu nacrtati pravce eks = konst. i vrijednost eksergije za svako stanje odrediti spuštanjem okomice (s = konst, time simuliramo povratljivi proces izjednačavanja sa stanjem okolice) na pravac okolice i zatim mjerenjem duljine dužine između promatranog stanja i pravca okolice: iznos je duljine jednak vrijednosti eksergije promatranog stanja.

6.7.1.4.1 Eksergija plina

Zanimat će nas sada kolika je eksergija energije plina koja se u termoelektranama i nuklearnim elektranama s plinskim turbinama pretvara u električnu energiju. (Odnosno, dakako, i kolika je eksergija energije akumulirane u vodenoj pari koja se u termoelektranama i nuklearnim elektranama s parnim turbinama pretvara u električnu energiju.) Pritom, međutim, moramo još nešto uočiti. U prva dva slučaja fluid (plin), posrednik u energetskim transformacijama, ne mijenja agregatno stanje. U slučaju termoelektrana i nuklearnih elektrana s parnim turbinama mijenja se međutim agregatno stanje fluida (plin – kapljevina).

Analizirajmo prvo prvi slučaj, Slika 6-24.



Slika 6-24 Određivanje eksergije iz h,s – dijagrama za plinovito područje

Na slici su ucrtane vrijednosti eksergije za stanja 1 i 2, eks_1 i eks_2:

$eks_1 = h_1 - h_1'$, $eks_2 = h_2 - h_2'$. U stanju 1' i 2' sva je energija sustava (1 kg plina) anergija (stanja se nalaze na pravcu okolice), no, ta stanju nisu stanje okolice (sustav još nije u stanju okolice, St_{ok} na slici). Zbog toga će, u prvom slučaju, toplinska energija, koja je sva anergija, strujati iz okolice u sustav do trenutka kada se postigne stanje okolice, tlak i temperatura okolice. Naime, prema [6.62], dobivamo (početno je stanje označeno s indeksom 1):

$$eks_1 = h_1 - h_{ok} - T_{ok}(s_1 - s_{ok}) = h_1 - h_1'. \qquad [6.67]$$

Jer je $s_1 < s_{ok}$, to je drugi član desne strane jednadžbe [6.67] pozitivan što znači da se u sustav dovodi toplinska energija (iz okolice). Sva je ta energija međutim, istaknimo ponovno, anergija (transformirana unutrašnja kalorička energija okolice) koja se pretvara u unutrašnju kaloričku energiju sustava kako bi se ona izjednačila (gustoća) s unutrašnjom kaloričkom energijom okolice (energijom najmanje gustoće).

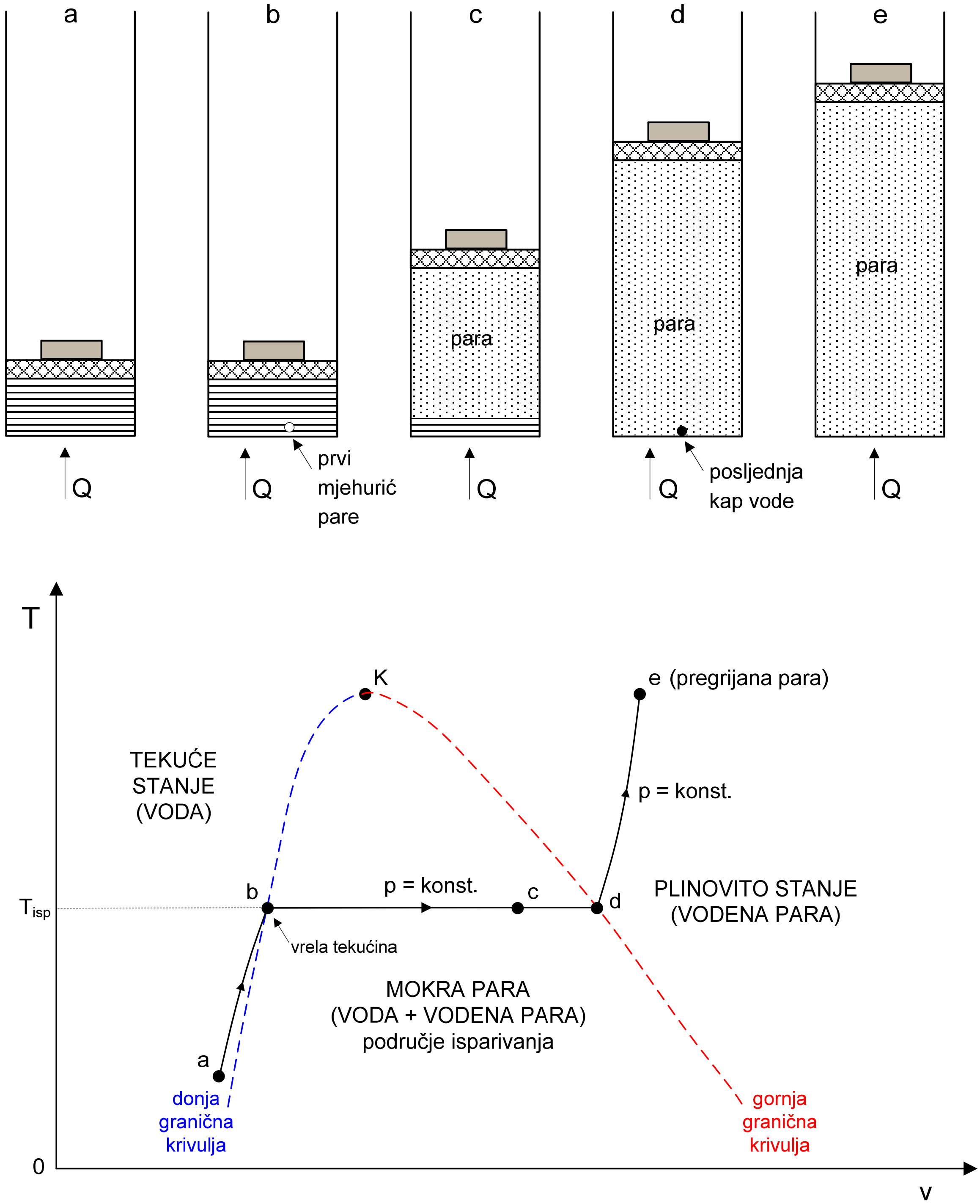
U drugom slučaju, suprotno, toplinska energija, koja je anergija, strujat će sa sustava u okolicu do trenutka kada se postigne stanje okolice, tlak i temperatura okolice:

$$eks_2 = h_2 - h_{ok} - T_{ok}(s_2 - s_{ok}) = h_2 - h_2'. \qquad [6.68]$$

Sada, jer je $s_2 > s_{ok}$, to je drugi član desne strane jednadžbe [6.68] negativan što znači da se toplinska energija (anergija) odvodi iz sustava u okolicu: smanjuje se zbog toga gustoća unutrašnje kaloričke energije sustava sve do izjednačenja s gustoćom unutrašnje kaloričke energije okolice.

6.7.1.4.2 Eksergija vodene pare

U stanju je okolice vodena para (plin) voda (kapljevina, tekućina). Podsjetimo se stoga procesa isparivanja vode i pregrijavanja vodene pare, odnosno kondenzacije vodene pare, Slika 6-25.



Slika 6-25 Isparivanje vode i pregrijavanje vodene pare uz konstantni tlak

Proces ćemo prikazati stanjima fluida (vode i vodene pare) u posudi zatvorenoj stapom s konstantnim opterećenjem da bi se osigurao konstantan tlak.

(Na isti se način proces odvija u prirodi odnosno u tehničkim sustavima: agregatna se stanja mijenjaju dovođenjem ili odvođenjem toplinske energije uz konstantni tlak. Tehnički takav je proces jednostavno ostvariti, što je važno, budući da je takav proces, s energetskog stajališta, ujedno i najbolji proces agregatnih pretvorbi.)

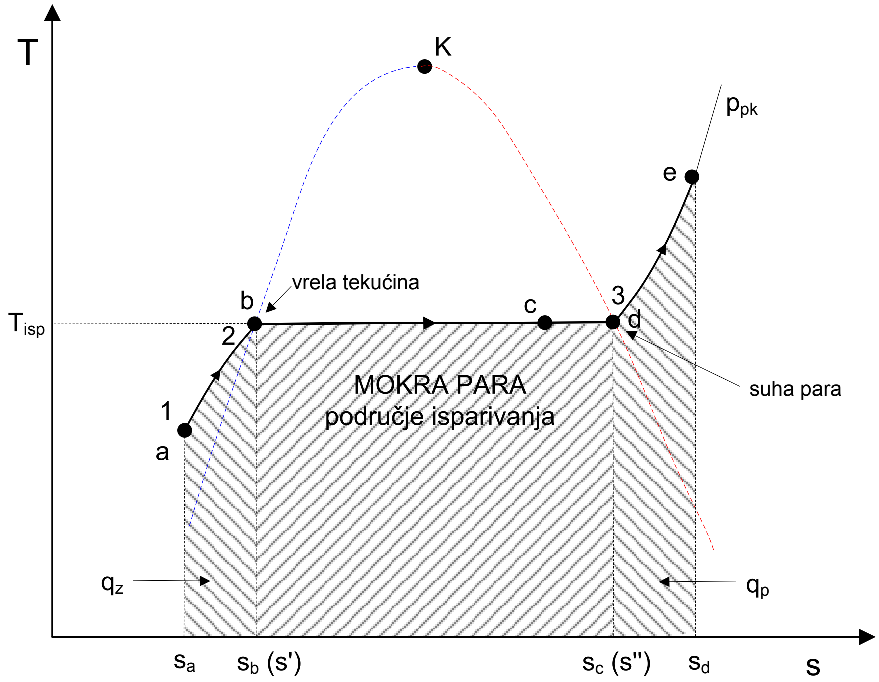
Početno je stanje vode prikazano stanjem **a** u posudi i u T,v – dijagramu u kojemu ćemo isto pratiti promjene stanja za vrijeme zagrijavanja i isparivanja vode i pregrijavanja vodene pare. U stanju **a** voda je na temperaturi okolice, no na tlaku većem od tlaka okolice. Da bi započelo isparivanje treba vodu dovođenjem toplinske energije ugrijati na temperaturu vrelišta (isparivanja, zasićenja) koja odgovara tlaku pod kojim se voda nalazi, Slika 3-12.

(Dovođenjem toplinske energije jedva se zamjetljivo povećava volumen; zbog zornosti nacrtat ćemo to povećanje prenaglašeno.)

Isparivanje započinje dakle kad je voda dosegla stanje **b** na slici pa se tada pojavljuju prvi mjehurići (vodene) pare (plina). Kapljevina (voda) na temperaturi vrelišta naziva se **vrela** (**kipuća**) ili **zasićena kapljevina** (**tekućina**, **voda**). Proizvedena para ima istu temperaturu kao i vrela kapljevina (tekućina). Daljnjim dovođenjem toplinske energije sve više vode isparuje, volumen se naglo povećava, ali temperatura ostaje nepromijenjena. (Sva se toplinska energija troši na svladavanje međumolekularnih sila.) Između stanja **b** i **d** postoji dakle smjesa vrele vode koja isparuje i pare koja je nastala isparivanjem vode. Voda i para u termodinamičkoj su ravnoteži budući da imaju isti tlak i temperaturu. Ta se smjesa naziva **mokrom parom**. Tek kad ispari i posljednja kap vode (stanje **d**), mokra para prelazi u stanje **suhe** (**zasićene** ili **suhozasićene**) **pare**. Nakon toga moguće je uz daljnje dovođenje toplinske energije, a uz konstantni tlak, povisiti temperaturu pare (stanje **e**). Takva se para naziva **pregrijanom parom**.

Proces je moguće obrnuti. Odvođenjem toplinske energije pregrijana će para unatrag prelazi sva stanja do vode stanja **a**. Povisujemo li i snižavamo tlak u posudi, stanja će **b** i **d** opisivati zvonoliku krivulju s tjemenom u stanju **K,** slika. Stanje **K** u kojem se sastaju krivulja isparivanja (krivulja stanja **b** koja se naziva i **donjom graničnom krivuljom**) i krivulja kondenzacije (rosišta, krivulja stanja **d** u kojem započinje kondenziranje pare ako se odvodi toplinska energija i koja se naziva i **gornjom graničnom krivuljom**) naziva se **kritičnim stanjem** (**kritičnom točkom**). Izoterma i izobara koje prolaze kroz kritičnu točku nazvane su **kritična temperatura** ($T = T_k$) i **kritična izobara** ($p = p_k$). Samo pri temperaturama nižima od kritične temperature moguće je ravnotežno stanje tekućega i plinovitog agregatnog stanja, odnosno, isparivanje i kondenzacija mogući su samo pri temperaturama $T < T_k$. Iznad te temperature i kritičnog stanja nema granice između ta dva stanja, Slika 3-12: tekućina (kapljevina) se pretvara (i obrnuto) u plin a da se ne prolazi kroz područje isparivanja (kondenzacije); ne postoji mokra para.

Proces smo isparivanja vode i pregrijavanja vodene pare uz konstantni tlak promatrali u T,v – dijagramu, Dakako, možemo se poslužiti i bilo kojim drugim termodinamičkim koordinatnim sustavom: p,v, T,s ili h,s primjerice. Dobili bismo vrlo slične (iste) slike s jednom iznimkom: u h,s – dijagramu kritična se točka ne nalazi u tjemenu zvonolike krivulje koja odvaja dva agregatna stanja vode: kapljevito (tekuće) i plinovito. Promatramo li opisani proces u T,s – dijagramu, Slika 6-26, ploština je površina ispod krivulje konstantnog tlaka zagrijavanja i isparivanja vode i pregrijavanja pare jednaka količinama dovedene toplinske energije potrebne za odvijanje tih procesa.



Slika 6-26 Promjene stanja vode i vodene pare za vrijeme zagrijavanja, isparivanja i pregrijavanja

Dakle je ukupno izmijenjena (u ovom slučaju dovedena) toplinska energija jednaka zbroju pojedinačnih toplinskih energija:

$$q_{ae} = q_z + r + q_p \qquad [6.69]$$

pri čemu $\mathbf{q_z}$ označava toplinsku energiju potrebnu za zagrijavanje vode do temperature isparivanja, sa slovom se **r** uobičajeno označava toplina isparivanja, toplinska energija koju treba dovesti jednom kilogramu vrele kapljevine da bismo je pri konstantnom tlaku, a ujedno i konstantnoj temperaturi T_{isp}, doveli u stanje suhe (suhozasićene) pare. Veličina $\mathbf{q_p}$ predstavlja toplinu pregrijavanja; toplinsku energiju koju moramo dovesti jednom kilogramu suhe pare da bismo je preveli u stanje pregrijanosti.

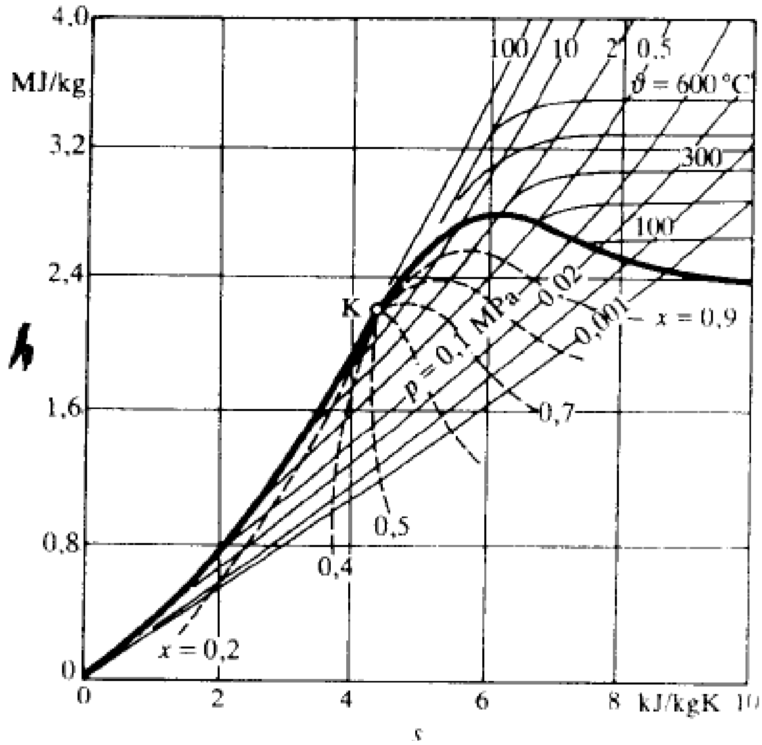
Plinovite tvari kojih je stanje blizu gornje granične krivulje nazivaju se pregrijanim parama. Pregrijana se para po svojim svojstvima ne razlikuje od nekog „pravog“ plina; odaberemo li dosta niske tlakove svaka će se pregrijana para vladati kao idealni plin, a sve gušće pregrijane pare (sa sve manjim specifičnim volumenom) odstupaju sve više od idealnog ponašanja. (Kaže se da se guste pare ponašaju kao realni plinovi.) No uvriježilo se plin koji se nalazi blizu stanja suhe (suhozasićene) pare nazivati parom. Pritom možemo svaki plin prikladnim izborom tlaka i temperature prevest u stanje zasićenosti. Između područja pare i područja plina nema nikakve fizikalne granice. Zbog toga je naziv stanja u plinovitom području više stvar običaja nego definicije. Tako se voda u plinovitom stanju naziva vodenom parom bez obzira na udaljenost od gornje granične krivulje. Nasuprot tome, npr., za helij se uvijek govori o plinu, pa i onda kad je riječ o stanju u blizini gornje granične krivulje.

Za idealne se plinove iz jednadžbe stanja dobiva $\frac{pv}{RT}=1$, a za realne plinove i za pregrijanu paru taj se omjer više ili manje razlikuje od jedinice: $\frac{pv}{RT}=k\neq 1$, gdje je k faktor realnosti. Što se faktor realnosti manje razlikuje od jedinice, to se ponašanje realnog plina više približava idealnom plinu.

Na gornjoj graničnoj krivulji svojstva vodene pare najviše odstupaju od svojstava idealnog plina, a ta su odstupanja to manja što je viša temperatura pregrijane pare u odnosu prema temperaturi isparivanja (vrelišta). Pregrijana se vodena para sve više približava idealnim plinovima što je tlak niži. Budući da postoji kontinuirani prijelaz između suhe pare i stanja idealnog plina, moraju, teorijski gledano, postojati jednadžbe stanja koje obuhvaćaju cijelo područje plinovitog stanja. Takve jednadžbe stanja moraju u krajnjim stanjima prijeći u oblik pv = RT. Ima više empiričkih jednadžbi stanja (Van der Waals, Callendar, Mollier), koje više ili manje vjerno opisuju promjene stanja vodene pare, no njihova je upotreba otežana jer su to relacije s većim brojem članova pa se za praktične proračune upotrebljavaju parne tablice i dijagrami.

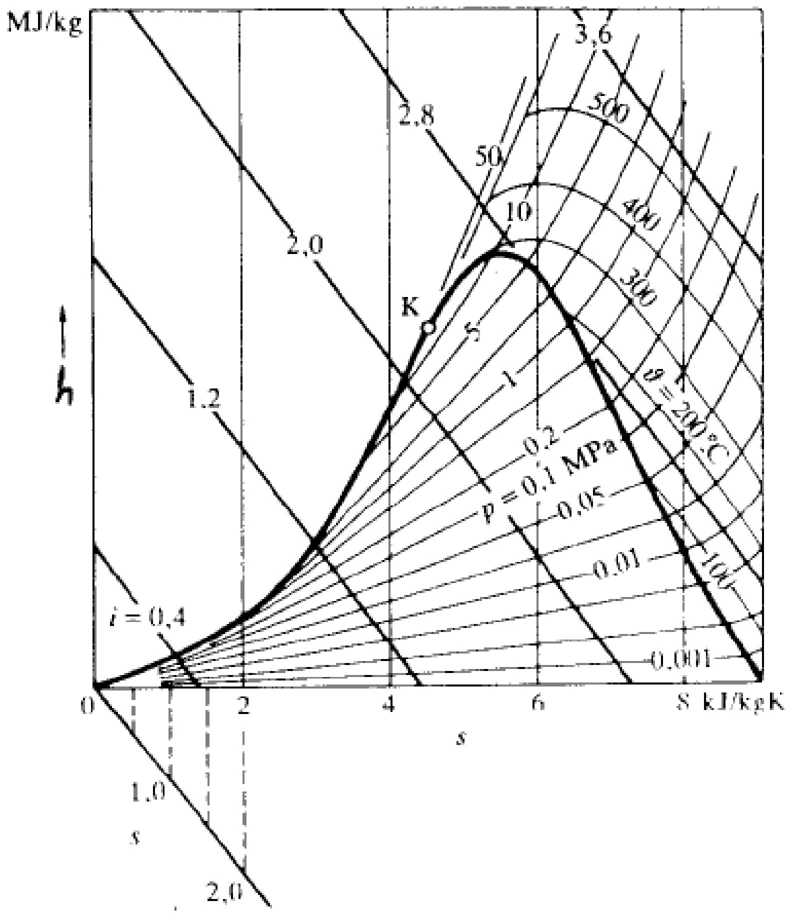
U parnim su tablicama navedeni podaci o pojedinim vrijednostima veličina stanja. Standardne tablice imaju tri dijela: dva se odnose na zasićenu vodenu paru (mokru paru), a treći na područje pregrijane pare. Takve su tablice izrađene za sve tvari kojima se koristimo u tehničkim procesima. Npr., jedna od tablica za vodenu paru daje vrijednosti ovisno o temperaturi, a druga ovisno o tlaku. Polazi se od temperatura u °C ili K uz koje se daju odgovarajući tlakovi u barima. U tablici su podaci o gustoći (ϱ kg/m^3), o specifičnim volumenima (v m^3/kg), o specifičnim entalpijama (h kJ/kg), o entalpiji isparivanja (r kJ/kg) i o specifičnim entropijama (s kJ/kg). U svim su slučajevima navedene vrijednosti za gustoću, volumen, entalpiju i entropiju za vrelu vodu (oznaka crticom ') i za suhu paru (oznaka dvjema crticama "). Druga tablica sadrži iste podatke ali, polazeći od tlakova, daju se odgovarajuće temperature i zatim ostali podaci navedeni za prvu tablicu. Tablica pak za pregrijanu paru sastoji se od niza tablica koja je svaka za određeni tlak. Npr., u njima su podaci za tlakove od 0,001 do 95,0 MPa. Svaka se tablica sastoji od dva dijela: jednog u kojemu se nalaze podaci za kapljevito stanje i drugog s podacima za područje pregrijane pare. Granicu između ta dva dijela čini temperatura isparivanja, a može se zapaziti jer se pojavljuju znatne razlike svih veličina stanja. Takva granica međutim ne postoji kad su to tlakovi iznad kritičnog tlaka.

Od dijagrama najviše se upotrebljava dijagram u koordinatnom sustavu entalpija-entropija (h,s – dijagram), koji se po svom autoru naziva i Mollierov dijagram, a koji ima znatne praktične prednosti. U njemu su naime entalpije prikazane dužinama pa je te veličine stanja koje se pojavljuju u formulaciji prvog glavnog stavka termodinamike za otvorene sustave [3.41] moguće neposredno odrediti. Zbog toga je h,s – dijagram postao jedan od najvažnijih i najčešće upotrebljavanih dijagrama veličina stanja, Slika 6-27.



Slika 6-27 h,s – dijagram za vodu

Na dijagramu su pokazane gornja i donja granična krivulja, kritična točka, izobare (p = konst.), izoterme (T = konst.) i krivulje konstantnog sadržaja pare (x = konst.) o kojima će kasnije biti govora. Izobare su u plinovitom području malo zakrivljene, a njihov je nagib, kako smo pokazali, određen relacijom $\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p = T$. U području mokre pare izobare su pravci jer je uz p = konst. također i T = konst. Takvi su pravci sve strmiji što je tlak viši jer je tada i temperatura viša. Izobara za kritični tlak dodiruje granične krivulje u najstrmijem dijelu gdje se nalazi i kritična točka. U području mokre pare izoterme su istodobno i izobare. Na gornjoj se graničnoj krivulji pojavljuje lom, pa su u području pregrijane pare izoterme položenije od izobara. Na nekoj udaljenosti od gornje granične krivulje izoterme prelaze u vodoravne pravce jer se zbog pada tlaka pregrijana para po svojim svojstvima sve više približava idealnom plinu. Osim toga entalpija je idealnog plina samo funkcija temperature jer je pv u relaciji h = u + pv za idealne plinove proporcionalan temperaturi (pv = RT). Zbog toga su izoterme istodobno i izentalpe (krivulje konstantne entalpije). Da bi se uz istu površinu dijagrama dobilo veće mjerilo za entalpiju, često se h,s – dijagram crta u kosokutnom koordinatnom sustavu, Slika 6-28, u kojemu se obično izoterma za 0^oC postavlja horizontalno.



Slika 6-28 Kosokutni h,s – dijagram za vodu

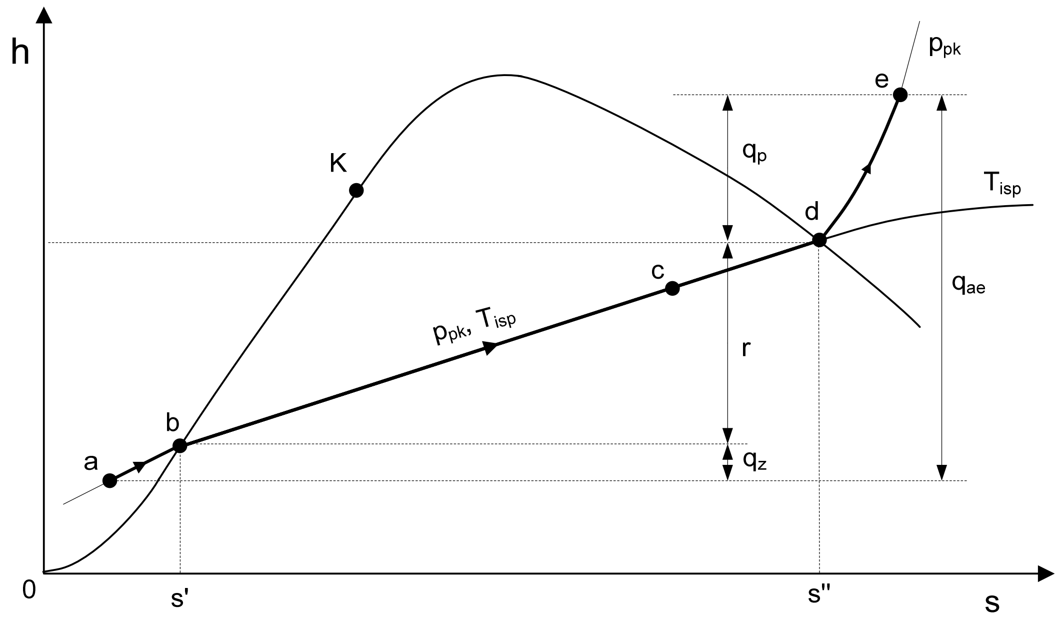
Kako je cjelokupni promatrani proces zagrijavanja i isparivanja vode i pregrijavanja vodene pare izobarni, pojedine se topline, odnosno ukupna toplina mogu računati prema jednadžbi

$dq = dh - vdp = dh \ (dp = 0)$

pa se često nazivaju entalpijama: entalpija zagrijavanja, isparivanja i pregrijavanja

$q_{ae} = q_z + r + q_p = (h_b - h_a) - (h_d - h_b) - (h_e - h_d)$

a koje se u h,s – dijagramu, Slika 6-29, prikazuju kao razlike ordinata, tj. kao duljine.



Slika 6-29 Određivanje entalpija zagrijavanja, isparivanja i pregrijavanja iz h,s - dijagrama

Razlika specifičnih entalpija ($h_b - h_a$) predstavlja razliku specifičnih toplina vode pa se može izračunati i ovako:

$$h_b - h_a = h' - h_a = c(T_{isp} - T_a) \qquad [6.70]$$

(Dogovorno se sve fizikalne veličine koje pripadaju stanju vrele vode (one na donjoj graničnoj krivulji) označavaju s jednom crticom ('), a one koje pripadaju stanju suhe pare (stanjima na gornjoj graničnoj krivulji s dvije crtice (").)

Isto tako, član ($h_e - h_d$) označava razliku specifičnih entalpija pregrijane i suhe pare (jednofazna kompresibilna tvar), pa se može izračunati pomoću relacije:

$$h_e - h_d = h_e - h'' = c_p\,(T_e - T_{isp}) \qquad [6.71]$$

Toplinu isparivanja **r**, odnosno razliku specifičnih entalpija, ne možemo računati prema jednadžbi analognoj gornjima, jer je tijekom procesa isparivanja razlika temperatura $T_d - T_b = T'' - T' = 0$

($T'' = T' = T_{isp}$), pa za područje isparivanja (mokre pare) dobivamo:

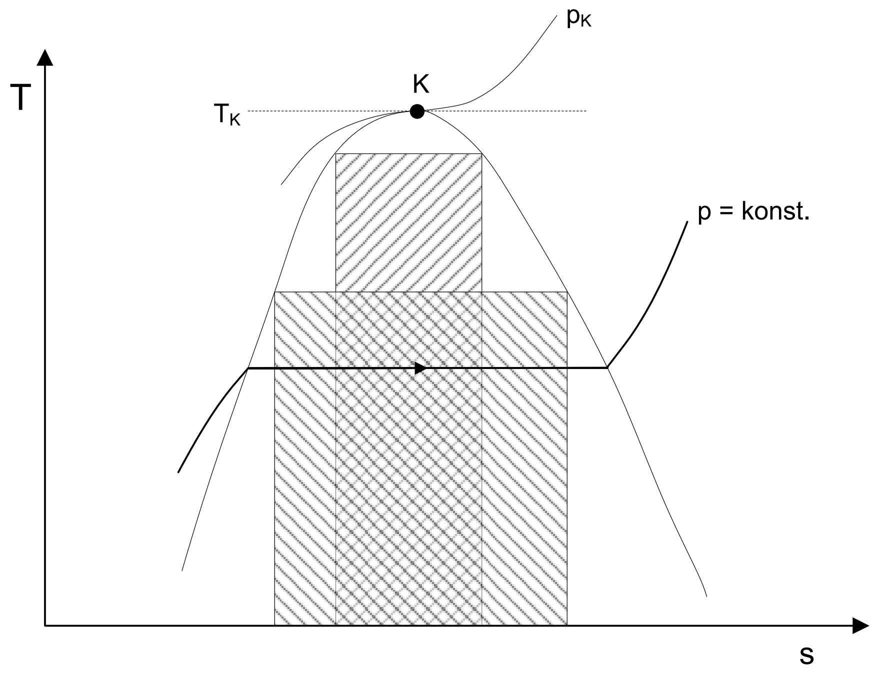
$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_p \approx \frac{r}{\delta T = 0} \to \infty \qquad [6.72]$$

odnosno da je specifični toplinski kapacitet mokre pare pri konstantnom tlaku beskonačno velik. *(Dovodi se toplinska energija, pri konstantnom tlaku, a temperatura mokre pare ostaje konstantna. Provodi li se, međutim, izohorni proces s mokrom parom specifični toplinski kapacitet pri konstantnom volumenu, c_v, ima u čitavom području mokre pare konstantnu vrijednost.)* Zbog toga se u području mokre pare i u blizini gornje granične krivulje, do tlakova oko 25 bar, uzima da je $\varkappa$ = 1,135.

(To ne vrijedi za pregrijano područje.) Radi se o empiričkoj veličini bez fizikalnog značenja. Odnosno, toplina se isparivanja **r** računa kao razlika specifičnih entalpija suhe pare i vrele kapljevine:

$r = h_d - h_b = h'' - h' = u'' - u' + p(v'' - v')$ [6.73]

Prema tome entalpija se isparivanja sastoji od povećanja unutrašnje kaloričke energije (u" – u') i obavljenog rada zbog povećanja volumena p(v" – v'). Unatoč tome što isparivanjem znatno raste volumen, drugi član u izrazu [6.73] samo je mali dio energije potrebne za isparivanje. Entalpija je isparivanja sve manja što je temperatura viša, a to se može vidjeti i iz površina u T,s – dijagramu, Slika 6-30.



Slika 6-30 Entalpija isparivanja u T,s – dijagramu

Za kritičnu temperaturu entalpija isparivanja postaje jednaka nuli jer tada obje granične krivulje padaju u istu točku.

Međutim, ploštine površina u T,s – dijagramu možemo izračunati i pomoću vrijednosti entropija:

$$q_{ae} = q_z + r + q_p = \int_{s_a}^{s_b} Tds + \int_{s_b}^{s_d} Tds + \int_{s_d}^{s_e} Tds \qquad [6.74]$$

U gornjoj se jednadžbi može najlakše integrirati član

$$r = \int_{s_b}^{s_d} Tds = T'(s_d - s_b) = T'(s'' - s') \qquad [6.75]$$

jer je unutar područja mokre pare temperatura konstantna i jednaka temperaturi isparivanja: $T' = T_{isp}$.

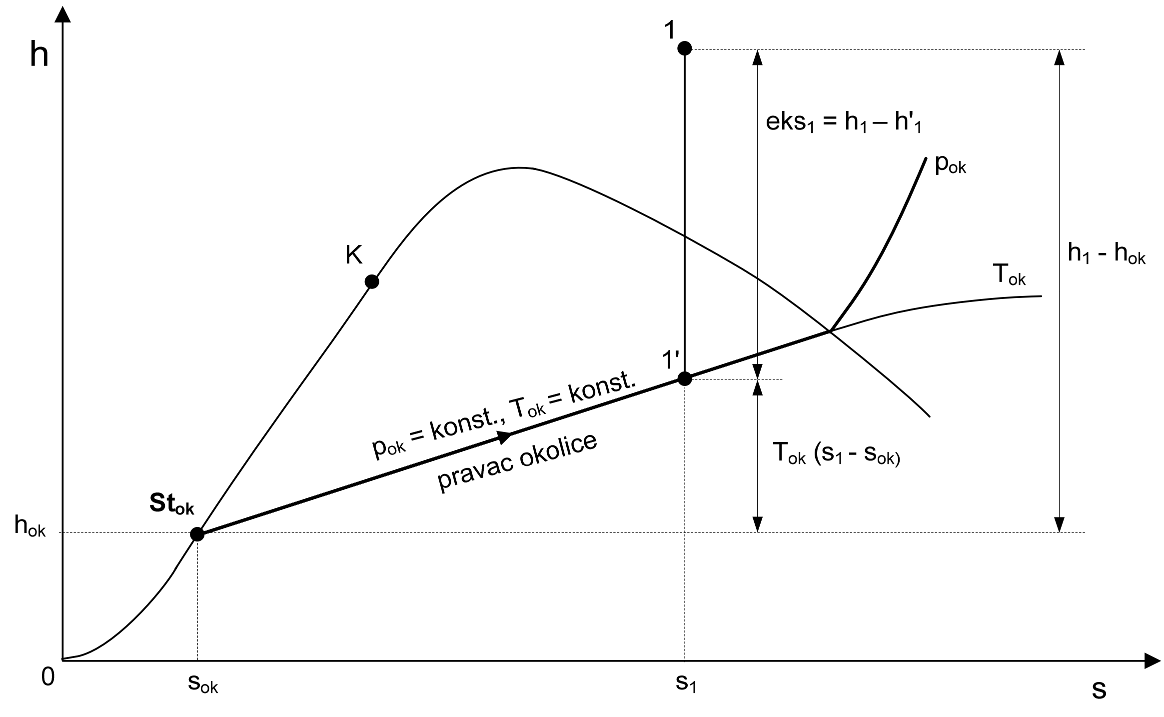
Zbog konstantnog tlaka lako je odrediti i bilo pojedinačni bilo sveukupni mehanički rad promjene volumena (zbog ekspanzije vode odnosno vodene pare) tijekom cjelokupnog procesa od **a** do **e**:

$$w_{ae} = \int_{v_a}^{v'} pdv + \int_{v'}^{v''} pdv + \int_{v''}^{v_e} pdv = p(v' - v_a) + p(v'' - v') + p(v_e - v'') = p(v_e - v_a) \qquad [6.76]$$

Promjena se pak unutrašnje kaloričke energije tijekom cijelog procesa može odrediti iz relacije:

$$u_e - u_a = q_{ae} - w_{ae} = h_e - h_a - p(v_e - v_a) \qquad [6.77]$$

U h,s – dijagramu, u kojemu se pojavljuje područje isparivanja, dakle stanja između donje i gornje granične krivulje, Slika 6-31, tlak i temperatura, kao i u svim ostalim dijagramima, padaju zajedno u isti pravac pa je stanje okolice stanje s tlakom p_{ok} i temperaturom T_{ok} na donjoj graničnoj krivulji: voda se nalazi u kapljevitom agregatnom stanju koje je najniže energetsko stanje vode.



Slika 6-31 Određivanje eksergije vodene pare iz h,s – dijagrama

Eksergija je vodene pare stanja 1 prema tome jednaka:

$$eks_1 = h_1 - h_1' = h_1 - h_{ok} - T_{ok}(s_1 - s_{ok}) \qquad [6.78]$$

$T_{ok}(s_1 - s_{ok})$ anergija je toplinske energije koja se u obliku toplinske energije odvodi u okolicu.