

4 O idealnom plinu

Obilježja idealnog plina

U idućim ćemo poglavljima govoriti detaljnije o „**idealnim** energetskim procesima“ koji zadovoljavajuće točno predstavljaju i predviđaju odvijanje realnih energetskih procesa omogućujući upravljanje njima u termoelektranama, hidroelektranama, geotermalnim, solarnim elektranama i vjetroelektranama.

Što su idealni energetski procesi?

Oni koji se odvijaju posredstvom „**idealnih fluida**“, odnosno, to su procesi koje ćemo promatrati i opisivati analizirajući ponašanje hipotetičke (zamišljene, nepostojeće) tvari (supstance) nazvane „**idealnim fluidom**“, „**idealnim plinom**“ odnosno „**idealnom kapljevnom** (tekućinom)“. Istodobno, idealizirajući njihovo ponašanje kadgod je to moguće, upoznavat ćemo postupno i prirodu realnih fluida. Početno govorit ćemo o idealnom plinu.

Zašto idealizacija? Što je idealni plin?

Idealizacija je jedan od najpraktičnijih postupaka provedivih u izgradnji matematičkih modela fizikalnih događaja i događanja. Pojednostavnjuje matematičke modele omogućujući svejedno stjecanje spoznaja i dobivanje uporabljivih rezultata. Naime, mnogi su rezultati inženjerskih proračuna dostatno točni zamijenimo li ponašanja realnih fluida ponašanjima idealnih.

Idealni je plin (nepostojeća) tvar, u plinovitom agregatnom stanju, koja se ponaša prema našim matematičkim modelima. Drugim riječima, naši matematički modeli opisuju i predviđaju ponašanje idealnog plina.

Je li je smislen ovakav pristup? Da. Zašto?

Prvo, početni pokusi sa zrakom (vodom) rezultirali su zakonima koji danas opisuju ponašanje samo idealnog plina (kapljevine).

(To znači da se zrak (voda) ponaša gotovo poput idealnog plina (kapljevine), barem u većini svojih uobičajenih stanja, ali i da tadašnji pokusi nisu bili točni kao današnji. To isto vrijedi i za mnoge druge jednoatomske i dvoatomske plinove.)

Drugo, premda se niti jedan od realnih (stvarnih) plinova ne ponaša kao idealni plin, neki od njih svojim ponašanjem zadovoljavaju proračune učinjene s idealnim plinom potvrđujući tako praktičnost uporabe pojma „idealni plin“.

(Događa se međutim da za mnoge plinove (njihova stanja) moramo rabiti kompliciranije matematičke modele budući da zakoni idealnog plina ne daju zadovoljavajuće rezultate. O njima ne ćemo govoriti niti se njima služiti. Umjesto toga u tim ćemo slučajevima upotrebljavati specijalne tablice u kojima su pohranjene izmjerene i izračunate vrijednosti svojstava realnih (nesavršenih) plinova.)

Treće, ne postoji neka uočljivija granica između realnih i idealnog plina: sve se plinovite supstance mogu približiti ponašanju idealnog plina snizi li im se tlak kojem su izložene. Zbog toga smatramo da se plinovi na niskom tlaku ponašaju kao idealni plin. (*Uočimo, nulti tlak odgovara beskonačnom volumenu za konačnu količinu plinova.*) Međutim, potrebno je pritom definirati „niski tlak“ u svezi sa svojstvima razmatranih plinova. Npr., niski tlak za plinove poput vodika, helija, zraka i još neke može biti nekoliko stotina bara, a za vodenu paru tek 1 bar ili manje, ovisno o temperaturi. Pritom plinove koji su u stanjima bliskim onima u kojima započinje kondenzacija nazivamo **parama** a da ne postoji neka fizikalna razlika između plinova i para.

(U kemiji se međutim, istaknimo to, odjeljuje pojam pare od pojma plina. Para se može pretvoriti u tekućinu djelovanjem tlaka, dok plin treba prvo pretvoriti u paru, reduciranjem njegove temperature ispod kritične temperature, kako bi ga se moglo pretvoriti u kapljinu povišenjem tlaka.)

I, konačno, četvrto, svi se ti razlozi dopunjuju s „inženjerskim“ kriterijem: zadovoljavaju li rezultati dobiveni na temelju promatranja idealnog plina, prihvaćaju se. U protivnom, traže se druga rješenja.

4.1 Jednadžba stanja idealnog plina

Homogeni sustav ima u svakom stanju termodinamičke ravnoteže (kraći naziv za mehaničku, toplinsku, kemijsku i nuklearnu ravnotežu /što to točno znači rastumačit ćemo kasnije/) stanovite vrijednosti veličina stanja (specifičnog volumena v , tlaka p i temperature T) koje u cijelom sustavu moraju biti konstantne. Te veličine stanja proglašavamo koordinatama „**termodinamičkog sustava**“, pa se stanja mogu prikazati implicitnom relacijom:

$$f(p, v, T) = 0 \quad [4.1]$$

koja se naziva (**termodinamičkom**) „**jednadžbom stanja**“.

Radi li se o sustavu što sadrži idealni plin, pokazuje se, stanje je sustava određeno poznajemo li vrijednosti dvije (od tri) veličine stanja jer je vrijednost treće veličine stanja za svako ravnotežno stanje funkcija dviju veličina stanja. Drugim riječima, jednadžba se [4.1] može napisati u eksplisitnom obliku za bilo koju varijablu stanja koju određujemo:

$$v = f_1(p, T), p = f_2(v, T), T = f_3(p, v) \quad [4.2]$$

Znajući dakle dvije veličine stanja ukupno je stanje sustava što sadrži idealni plin jednoznačno određeno, pa su i sve veličine stanja sustava jednoznačno određene.

(Naglasimo, jednadžba stanja vrijedi za homogeni sustav u termodinamičkoj ravnoteži. Nisu li ispunjeni ti uvjeti, sustav se razlaže na područja (podsustave) za koja se može smatrati da su u ravnoteži i da su homogena; za svako područje (podsustav) treba tada postaviti posebnu jednadžbu stanja.)

Odredimo sada **jednadžbu stanja idealnog plina** odnosno **zakon ponašanja idealnog plina**.

Krenut ćemo od dva zakona ponašanja zraka, otkrivena u XVII. i XIX. stoljeću, i (jednostavnom) matematičkom dedukcijom izvesti jednadžbu stanja idealnog plina. U XVII. su stoljeću, neovisno jedan o drugome, Robert Boyle (Irak) i Edme Mariotte (Francuz) otkrili „**Boyle - Mariotteov zakon**“:

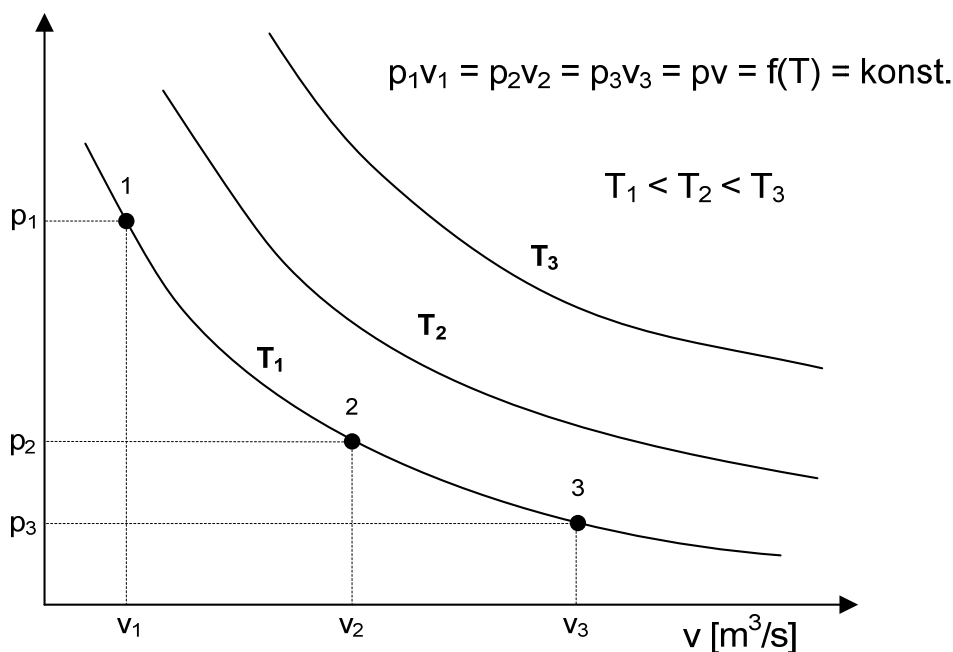
„produkt je tlaka i volumena zraka konstantan pri konstantnoj temperaturi“,

$$pv = f(T) = \text{konst. (za } T = \text{konst.)} \quad [4.3]$$

(Točnija su ispitivanja pokazala međutim da se niti jedan stvaran (realan) plin ne ponaša (točno) prema tom zakonu: Boyle- Mariotteov zakon definira stoga samo jednu od karakteristika (jedno od svojstava) idealnog plina.)

U p,v – dijagramu relaciju [4.3] predložuju istostrane hiperbole kojima su asimptote koordinatne osi, Slika 4-1.

(Krivulje koje u termodinamičkim sustavima (p,T ; v,T ; p,v ; T,s ; h,s itd.) pokazuju promjene tlaka, volumena, temperature, entropije, entalpije itd. zovu se „**krivuljama promjene stanja**“ ili „**krivuljama procesa**“.)



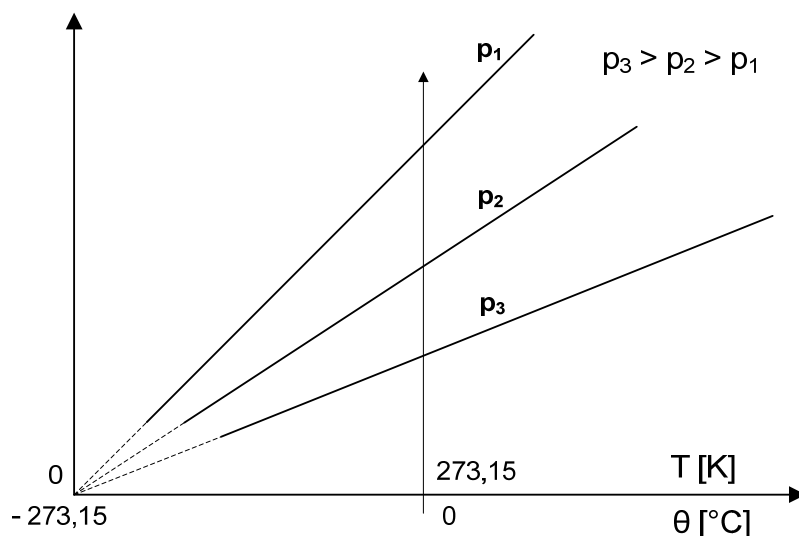
Slika 4-1 Ovisnost tlaka o volumenu idealnog plina (Boyle- Mariotteov zakon)

U XIX. je stoljeću Joseph Louis Gay-Lussac otkrio da je „**specifični volumen plinova pri konstantnom tlaku proporcionalan temperaturi**“ (Gay-Lussacov zakon):

$$v = \varphi(p) \cdot T = \text{konst.} \cdot T \text{ (za } p = \text{konst.)} \quad [4.4]$$

(Za Gay-Lussacov zakon vrijedi isto tako rečeno za Boyle- Mariotteov zakon. Relacija se [4.4] u anglosaksonskoj literaturi naziva (najčešće) Charlesovim zakonom.)

Jednadžba [4.4] prikazana je u v, ϑ – dijagramu snopom pravaca, Slika 4-2, koji se sijeku u točki $\vartheta = -273,15^\circ\text{C}$.



Slika 4-2 Ovisnost specifičnog volumena o temperaturi (Gay-Lussacov zakon)

(Tako se dolazi do termodinamičke temperature ϑ koju se nul-točka nalazi kod $-273,15^\circ\text{C}$. Termodinamička je temperatura utemeljena na Carnotovom kružnom procesu, a znajući temperaturu u $^\circ\text{C}$ određuje se iz relacije:

$$T = 273,15 + \vartheta.$$

Jedinica je termodinamičke temperature definirana kao 273,16-i dio temperature trojne točke vode (točke u kojoj se pojavljuju istodobno sva tri agregatna stanja vode), a naziva se kelvin (K) s oznakom T (apsolutna temperatura). Budući da postoji razlika od 0,0100 K između temperature trojne točke vode i temperature ledišta vode te da se na ledište vode oslanja definicija Celzijeve termodinamičke temperature (oznaka ϑ), uvedena je temperatura ledišta vode $T_0 = 273,15\text{ K}$. Za razlike temperatura može se upotrijebiti kelvin (K) i stupanj Celzija ($^\circ\text{C}$) jer je razlika od 1 K jednaka razlici od 1°C ($|1\text{ K}| = |1^\circ\text{C}|$). Međutim, u svim se drugim proračunima s fluidom mora računati s termodinamičkom temperaturom zbog potrebe da se vrijednosti temperature izražavaju pozitivnim.)

Kombinirajući relacije [4.3] i [4.4] dobivamo:

$$pv = p\varphi(p)T = f(T). \text{ (jer je } v = \varphi(p)T, \text{ a } pv = f(T)).$$

$p\varphi(p)$ je funkcija tlaka koju možemo ovako označiti:

$$p\varphi(p) = \Psi(p).$$

Dobivamo:

$$pv = \Psi(p)T = f(T).$$

Zaključujemo: $\Psi(p)T$ može biti jednako funkciji temperature, $\Psi(p)T = f(T)$, samo ako $\Psi(p)$ nije funkcija tlaka već neka konstanta. Označimo tu konstantu s R i nazovimo je **plinskom konstantom**.

Dobivamo relaciju:

$$pv = RT \text{ [J/kg]} \quad [4.5]$$

koja je **jednadžba stanja idealnog plina** za 1kg plina.

Za masu od m kg jednadžba će stanja biti

$$pV = mRT \text{ [J]} \quad (mv = V) \quad [4.6]$$

Jednadžba je stanja jednadžba površine u p, v, T prostoru (koordinatnom sustavu), a stanje je plina određeno točkom te površine.

Jednadžba opisuje i predviđa ponašanje (idealnog) plina kada se sve tri varijable, dakle sva tri svojstva odnosno veličine stanja, mijenjaju istodobno.

Fizikalno se značenje plinske konstante može uočiti iz njezine dimenzije:

$$[R] = \left[\frac{pv}{T} \right] = \frac{Nm^{-2}m^3kg^{-1}}{K} = \frac{Nm}{kgK} = \frac{J}{kgK} \quad [4.7]$$

Plinska je konstanta rad koji obavi 1kg (idealnog) plina kad mu se, kod konstantnog tlaka, temperatura promijeni za 1K.

(Dakako, formulacija „kod konstantnog tlaka“ nije vidljiva iz dimenzije plinske konstante. /Uvjerit ćemo se kasnije da je tumačenje fizikalnosti plinske konstante točno./Moramo se poslužiti „Matematikom“ kako bismo potvrdili točnost iskaza što je plinska konstanta. Promatramo 1kg plina koji obavlja mehanički rad promjene volumena a da mu se pritom tlak ne mijenja:

$$w_{12} = \int_{v_1}^{v_2} p dv = p(v_2 - v_1) \quad (p = konst.).$$

Jer je $pv = RT$ jednadžba stanja idealnog plina koja vrijedi za bilo koje stanje idealnog plina pa dakle i za neko „početno“ odnosno i za neko „konačno“ stanje, to imamo jednakost:

$$pv_2 - pv_1 = RT_2 - RT_1 = R(T_2 - T_1)$$

$$\text{Ako je } p = konst, \text{ a } \delta T = T_2 - T_1 = 1K, \text{ doista vrijedi } w_{12} = \int_{v_1}^{v_2} p dv = R \cdot 1K \left[\frac{J}{kg} \right]$$

Svaki (realni) plin ima svoju vlastitu plinsku konstantu. Tako, primjerice, plinska konstanta za kisik iznosi 259,8 J/kgK, za zrak 287,0 J/kgK, za ugljik-dioksid 188,9 J/kgK, a za helij 2077,0 J/kgK.

Međutim, jednadžba se stanja idealnog plina može svesti na još pogodniji oblik uzmemo li za masu plina μ kg umjesto jednog kilograma ($m = \mu$ kg) u jednadžbi $pmv = mRT$.

Što je μ , koliki je μ ?

μ je toliko kilograma plina kolika je relativna atomska ili molekularna masa plina. Ta se količina plina naziva kilomol (kmol):

$$1 \text{ kmol} = \mu \text{ kg} \quad [4.8]$$

1 kmol višekratnik je jedinice za **količinu tvari** Međunarodnog sustava jedinica (SI), mola:

$$1 \text{ kmol} = 10^3 \text{ mol.}$$

Mol je pak količina tvari onog sustava koji sadrži toliko jedinki (elektrona, atoma, molekula, itd.) koliko ima atoma u 0,012 kg najlakšeg izotopa ugljika C-12.

(Taj ugljikov izotop ima šest neutrona, šest protona i šest elektrona, veoma je stabilan, pa je zbog toga odabran da se njime definira jedinica količine tvari mol / kmol/ kao i relativna atomska masa.).

Posrednim je mjerenjima utvrđeno da se 0,012 kg C-12 sastoji od $6,022 \cdot 10^{23}$ atoma (Avogadrov broj), pa dakle 12 kg C-12 (1 kmol C-12) sadrži $6,022 \cdot 10^{26}$ atoma. Dijeljenjem se mase od 0,012 kg C-12 Avogadrovim brojem dobiva masa atoma C-12.

Mase se atoma međutim izražavaju na poseban način (bilo bi nespretno računati s brojevima poput $1,675 \cdot 10^{-27}$ kg), kao relativne mase.

Relativnu atomsku masu definiramo kao broj (neimenovani broj) koji pokazuje koliko je puta masa nekog elementa veća od $\frac{1}{12}$ mase atoma ugljika C-12.

Posljedično, budući da se mol (kmol) svake tvari sastoji od $6,022 \cdot 10^{23}$ ($6,022 \cdot 10^{26}$) atoma, ili molekula, masa mola (kilomola) tvari iznosi upravo toliko grama (kilograma) koliko iznosi relativna atomska masa, ili relativna molekularna masa kad je riječ o molekulama. Na primjer, uzmemo li 1 kmol vode (H_2O), uzeli smo 18 kg vode. 1 kmol $\text{CO}_2 = 44$ kg CO_2 itd. Drugim riječima uzmemo li x kilomolova bilo kakve supstance, jer poznamo relativne atomske mase i kemijsku strukturu supstance, znademo koliko smo kilograma uzeli. *(No, to nije jedini razlog zašto u naša razmatranja uvodimo kilomol kao jedinicu za količinu idealnog plina.)* Zatim, jer vrijedi **Avogadrov zakon** (i taj zakon vrijedi samo za idealni plin, ne i za realne plinove): „**isti volumeni različitih plinova pod istim tlakom i na istoj temperaturi sadrže isti broj čestica**“, to slijedi da će 1 kmol bilo kojeg plina pri jednakom tlaku i jednakoj temperaturi zauzimati isti volumen (jer sadrži isti broj čestica). Taj se volumen naziva **kilomolnim volumenom, v_μ** . Određen je mjerenjima i za temperaturu 0°C (273,15 K) i tlak od 1 atm (1,01325 bar):

$$v_\mu = 22,4 \text{ m}^3/\text{kmol} \quad [4.9]$$

Konačno, napišu li se jednadžbe stanja za n različitih plinova mase 1 kmol, pri jednakim tlakovima i temperaturama, dobiva se:

$$p v_\mu = \mu_1 R_1 T; p v_\mu = \mu_2 R_2 T; \dots, p v_\mu = \mu_i R_i T, \dots, p v_\mu = \mu_n R_n T \quad [4.10]$$

Lijeve strane u svim jednadžbama imaju jednaku vrijednost, a na desnim se stranama pojavljuju jednake temperature, pa odatle izlazi da su produkti $\mu_i R_i$ za sve plinove međusobno jednaki:

$$\mu_1 R_1 = \mu_2 R_2 = \mu_3 R_3 = \dots = \mu_n R_n = R_\mu \quad [4.11]$$

Prema tome, uzmemo li 1 kmol bilo kojeg plina, R_μ je konstanta za sve plinove. To je **opća plinska konstanta**. Vrijednost joj je (kod temperature 0°C (273,15 K) i tlaka od 1 atm /1,01325 bar/) određena mjerenjem:

$$R_\mu = 8314,3 \text{ J/kmol K} \quad [4.12]$$

Opća plinska konstanta jednaka je radu što ga obavi 1 kmol idealnog plina kad mu se kod konstantnog tlaka temperatura promijeni za 1K.

Dobivamo dakle da za 1kilomol bilo kojeg plina vrijedi jednadžba stanja u obliku:

$$pV_\mu = R_\mu T \text{ [J/kmol]} \quad [4.13]$$

odnosno za n kilomolova

$$pnV_\mu = pV_\mu = nR_\mu T \text{ [J]} \quad [4.14]$$

Dijeljenjem opće plinske konstante R_μ Avogadrovim brojem za 1 kmol ($6,022 \cdot 10^{26}$) dobiva se opća plinska konstanta po molekuli koja iznosi:

$$k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \quad [4.15]$$

a to je Boltzmannova konstanta; rad jedne molekule kada se temperatura okolice promijeni za 1K. (Energija je titranja atoma određena Boltzmannovom konstantom i temperaturom: $k_B T$.)

Pomoću kilomolnog volumena definira se još jedna jedinica za **količinu tvari, normalni ili normirani kubični metar (nm^3)**, relacijom:

$$1 \text{ nm}^3 = \frac{1}{22,4} \text{ kmol} = \frac{\mu}{22,4} \text{ kg} \quad [4.16]$$

Dakle je normalni (normirani) kubični metar količina plina koja zauzima volumen od jednog metra kubičnog (1 m^3) pri spomenutoj temperaturi i tlaku (0°C /273,15 K/, 1,01325 bar).

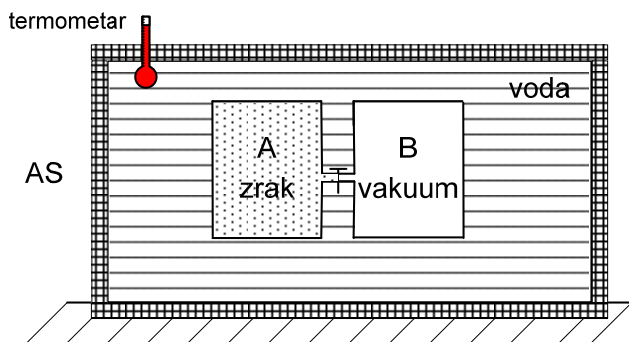
(Naglasimo i upozorimo: normalni je kubični metar jedinica za količinu tvari pa su stoga naziv i oznaka jedinice nespretno i neodgovarajuće odabrane budući da je m^3 jedinica za volumen, a prefiks n (nano) znači višekratnik od 10^{-9} ; česta je zabuna tumačenje 1 nm^3 kao volumena veličine 10^{-9} m^3 .)

Upoznajmo sada pobliže svojstva idealnog plina.

Odgovorimo prvo na pitanje o kojim fizikalnim veličinama ovisi unutrašnja kalorička energija idealnog plina?

4.2 Unutrašnja kalorička energija idealnog plina

Istražujući jednadžbu stanja (idealnih) plinova (u to se vrijeme nije znalo da postoje „idealni i neidealni /realni/“ plinovi) koristio se James Prescott Joule (Englez, XIX. stoljeće) pokusom zamišljenim od Gay-Lussaca. Dvije su jednake bakrene posude, posuda A i posuda B, spojene međusobno ventilom, smještene u zajedničkoj vodenoj kupelji u spremniku krutih stijenci toplinski izoliranom od okoline, Slika 4-3.



Slika 4-3 Jouleov pokus

U jednoj je od posuda (posudi A) zrak (recimo 1kg zraka) tlaka višeg dvadesetak puta od tlaka okoline (1bar), a druga je posuda (posuda B) zrakoprazna. Nakon što su svi dijelovi sustava (stijenke spremnika, voda u spremniku i posude) postigli toplinsku ravnotežu, otvara se ventil. *(Termometrom se mjeri temperatura vode: kada se temperatura ustali, ne mijenja se više (radi se o adijabatskom sustavu), postignuto je stanje toplinske ravnoteže unutar sustava.)*

Zrak će iz posude A strujati u zrakoprazan prostor posude B do trenutka kada se cijela masa plina umiri na tlaku $p_{\text{konačno}} = \frac{1}{2} p_{\text{početno}}$. Pomoću tada postojećih instrumenata utvrdio je Joule da je temperatura vode ostala nepromijenjena i to (jednostavno) opažanje omogućilo mu je važnu spoznaju dedukcijom.

Radi se o nekoliko činjenica koje moramo uočiti.

Prvo, postoji trenutni protok, trenutno strujanje zraka koje uzrokuje vrlo komplicirane energetske odnose karakteristične za trodimenzionalno, nestacionarno strujanje fluida. Međutim, zrak je mirovao u početnom stanju (prije otvaranja ventila – prije početka odvijanja procesa prestrujavanja) i miruje i u konačnom stanju (nakon postizanja mehaničke ravnoteže /kada se ventil može zatvoriti/). Ta su stanja dakle u (termodinamičkoj) ravnoteži (uz mehaničku postignuta je i toplinska ravnoteža /radi se o adijabatskom sustavu/, a kemijska i nuklearna neravnoteža nije postojala), pa za njih vrijedi 1. glavni stavak termodinamike i jednadžba stanja (idealnog) plina.

Drugo, budući da ne postoji uređaj (veza) preko koje bi energija mogla napustiti sustav (ili ući u sustav) kao mehanički rad, to je $w_{12} = 0$.

Treće, budući da je po definiciji toplinska energija (1. glavni stavak termodinamike za zatvoreni sustav: $q_{12} = u_2 - u_1 + w_{12}$) energija što se izmjenjuje između sustava i okoline (a ne unutar sustava između njegovih dijelova koje ne promatramo kao sustav), to je, jer se radi o adijabatskom sustavu, i $q_{12} = 0$.

Četvrto, temperatura se zraka u posudi A morala snižavati za vrijeme procesa strujanja jer je zrak ekspanzirao obavljajući rad „guranjem“ određene količine zraka u posudu B i zatim komprimirajući je u posudi B. S druge strane pak temperatura je zraka u posudi B morala rasti jer se rad obavljao na toj količini (ona se komprimirala). Na kraju je procesa strujanja temperatura zraka u posudama morala biti jednaka.

(Postoji li razlika u trenutku postizanja mehaničke ravnoteže prijelaz topline dovodi do izjednačenja temperatura. Zanimljivo, u trenutku je postizanja mehaničke ravnoteže (izjednačavanja tlakova u posudi A i B) temperatura zraka u posudi B viša od temperature preostale količine zraka u posudi A. Zašto je to tako, protumačit ćemo kasnije.)

Na temelju 1. glavnog stavka termodinamike za zatvoreni sustav zaključio je Joule da se za vrijeme opisanog procesa unutrašnja kalorička energija sustava ne mijenja, ostaje konstantnom:

$$\delta u = u_2 - u_1 = q_{12} - w_{12} = 0, u = \text{konst},$$

premda se promijenio i tlak i volumen sustava. Posljedično, zaključio je Joule, unutrašnja kalorička energija zraka (plina) nije funkcija tlaka i volumena ($u \neq f(p,v)$):

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0 \text{ i } \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = 0 \quad [4.17]$$

Međutim, budući da se temperatura nije promijenila, zaključio je Joule „**da je unutrašnja kalorička energija (idealnih) plinova funkcija temperature“ (Jouleov zakon).**

Ovu spoznaju možemo sažeti u oblik:

$$u = f(T) \quad [4.18]$$

No kako ova funkcija pobliže izgleda to nam opisani pokus ne može pokazati.

(Kod realnih se plinova opaža međutim da se temperatura vodene kupke nešto mijenja pri višim tlakovima. U tom je slučaju unutrašnja kalorička energija ovisna kako o temperaturi tako i o tlaku odnosno o gustoći (specifičnom volumenu) plina. Drugim riječima, kao i dosad spomenuti zakoni, Jouleov zakon vrijedi (posve točno) samo za idealni plin; realni se plinovi ponašaju prema Jouleovom zakonu to približnije što su niži tlakovi.)

4.3 Specifična toplina idealnog plina

Ovisnost se unutrašnje kaloričke energije o temperaturi mogla odrediti tek nakon uvođenjem pojma „specifična toplina“ ili „specifični toplinski kapacitet“.

(Za isti se pojam upotrebljavaju oba naziva. No, pokazat ćemo, niti jedan, kao ni definicija, ne opisuju zadovoljavajuće, barem ne u svim slučajevima, tu fizikalnu veličinu. Zbog toga ćemo, iz praktičkih razloga (kraćeg naziva), upotrebljavati termin „specifična toplina“, a kasnije i promijeniti definiciju.)

Specifična je toplina (c [J/kgK]) neke tvari, kako to definira „Fizika“, ona količina toplinske energije koju treba dovesti jednom kilogramu tvari kako bi joj se temperatura povećala za jedan stupanj Kelvina:

$$c = \frac{dQ}{mdT} = \frac{dq}{dT} \text{ [J/kgK]} \quad [4.19]$$

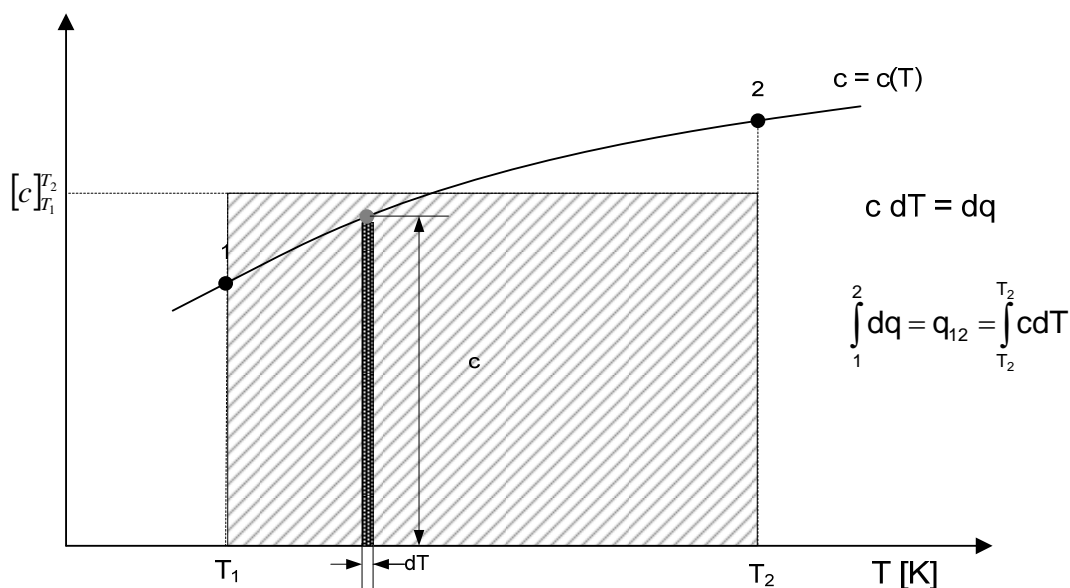
(Upozorimo, relacija [4.19] ne vrijedi za procese promjene agregatnih stanja.)

Definicija [4.19] opisuje činjenicu da tvari kojoj dovodimo toplinsku energiju obično (može i opadati ili ostati konstantnom) raste temperatura. Lako je utvrditi da je količina toplinske energije koju sustav primi proporcionalna njegovoj masi i razlici temperatura prije dovođenja i nakon prestanka dovođenja toplinske energije:

$$Q_{12} = k \cdot m \cdot (T_2 - T_1) = k \cdot m \cdot \delta T \text{ [J]} \quad [4.20]$$

Faktor proporcionalnosti k nazvan je specifična toplina.

Specifična toplina ovisi o svojstvima tvari (građi tvari), o temperaturi i o načinu dovođenja toplinske energije. Posebno je nezgodna ovisnost o temperaturi, Slika 4-4, budući da je nelinearna; takva bi funkcionalna ovisnost, uključena u proračune, znatno otežala energetske analize. Zbog toga se u svim proračunima računa s konstantnom **srednjom specifičnom toplinom** među temperaturama T_1 i T_2 , temperaturama između kojih se odvija promatrani proces.



Slika 4-4 Ovisnost specifične topline o temperaturi

Ta se srednja specifična toplina određuje iz poznate relacije kojom se određuje srednja vrijednost svake fizikalne veličine (iz jednakosti površina), Slika 4-4:

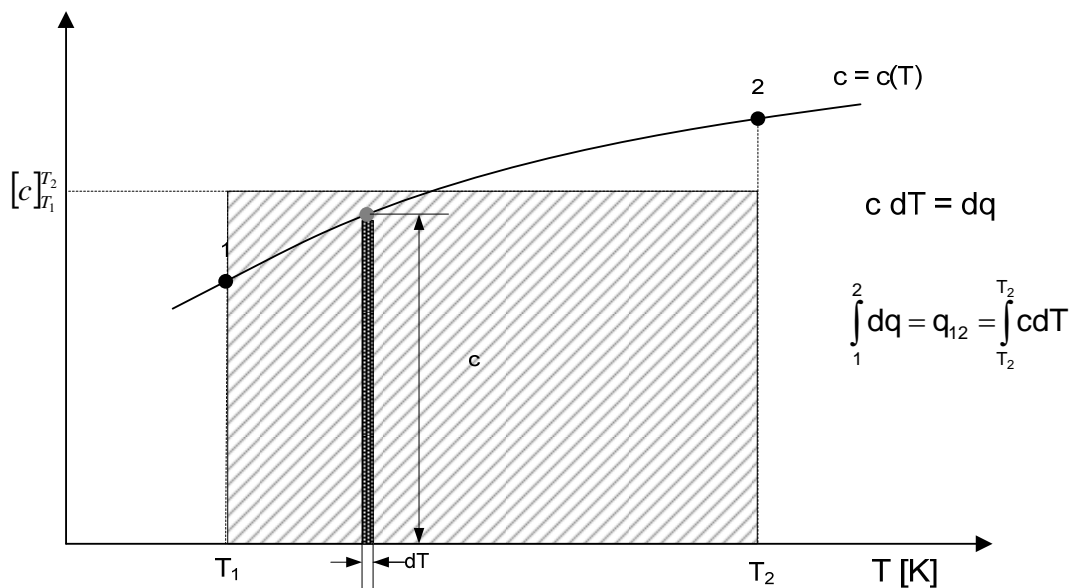
$$q_{12} = \int_{T_1}^{T_2} c dT = [c]_{T_1}^{T_2} [T_2 - T_1] \Rightarrow [c]_{T_1}^{T_2} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} c dT}{T_2 - T_1} \quad [4.21]$$

O IDEALNIM PLINOM

U buduću, u svim ćemo našim razmatranjima šutke pretpostavljati da su sve specifične topline, s kojima računamo, srednje specifične topline unaprijed određene, a umjesto oznake $[c]_{T_1}^{T_2}$ upotrebljavat ćemo jednostavniju: c .

(Odnosno, računamo li s idealnim plinom, to je specifična toplota po definiciji konstantna; radi se dakle o još jednom svojstvu koje posjeduje idealni plin.)

Dakako, bilo bi opterećujuće relacijom [4.21] određivati srednje specifične topline kadgod to zahtijeva inženjerski problem. Zbog toga se vrijednosti dobivene prema [4.21] jednom izračunate za različite realne plinove pohranjuju u tablice odnosno memoriju računala. Jasno, praktički bilo bi nemoguće izračunati i pohraniti vrijednosti srednjih specifičnih toplota za sve moguće kombinacije temperatura T_1 i T_2 pa se stoga postupa ovako, Slika 4-5.



Slika 4-5 Određivanje srednje specifične topline $[c]_{\vartheta_1}^{\vartheta_2}$

U tablicama se daju vrijednosti srednjih specifičnih toplota do različitih temperatura $\vartheta(\vartheta_2)$ pri čemu je vrijednost ϑ_1 zadržana konstantnom i odabrana 0°C . ($T_2 - T_1 = \vartheta_2 - \vartheta_1$). U tablicama su dakle dane vrijednosti srednjih specifičnih toplota između temperatura 0°C i $\vartheta^\circ\text{C}$: $[c]_0^\vartheta$, dok najčešće trebamo srednju specifičnu toplinu između $\vartheta_1 (T_1)$ i $\vartheta_2 (T_2)$ gdje ϑ_1 nije 0°C . U tom slučaju potrebnu srednju specifičnu toplinu moramo izračunati. Pogledajmo Sliku 4-5. Vrijedi;

$$\int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} c d\vartheta = [c]_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} (\vartheta_2 - \vartheta_1) = \int_0^{\vartheta_2} c d\vartheta - \int_0^{\vartheta_1} c d\vartheta$$

$$\int_0^{\vartheta_2} c d\vartheta = [c]_0^{\vartheta_2} (\vartheta_2 - 0); \int_0^{\vartheta_1} c d\vartheta = [c]_0^{\vartheta_1} (\vartheta_1 - 0),$$

pa dakle srednju specifičnu toplinu između temperatura $\vartheta_1 (T_1)$ i $\vartheta_2 (T_2)$ računamo iz relacije:

$$[c]_{g_1}^{g_2} = \frac{[c]_0^{g_2} g_2 - [c]_0^{g_1} g_1}{g_2 - g_1} \quad [4.22]$$

Što znači temperaturna ovisnost specifične topline prema Slici 4-4?

To znači da je za povišenje temperature sustava za 1K (1°C) između temperatura, primjerice, 280K i 281K potrebno dovesti manje toplinske energije nego li ako isti sustav zagrijavamo za 1K ali između temperatura 1000K i 1001K.

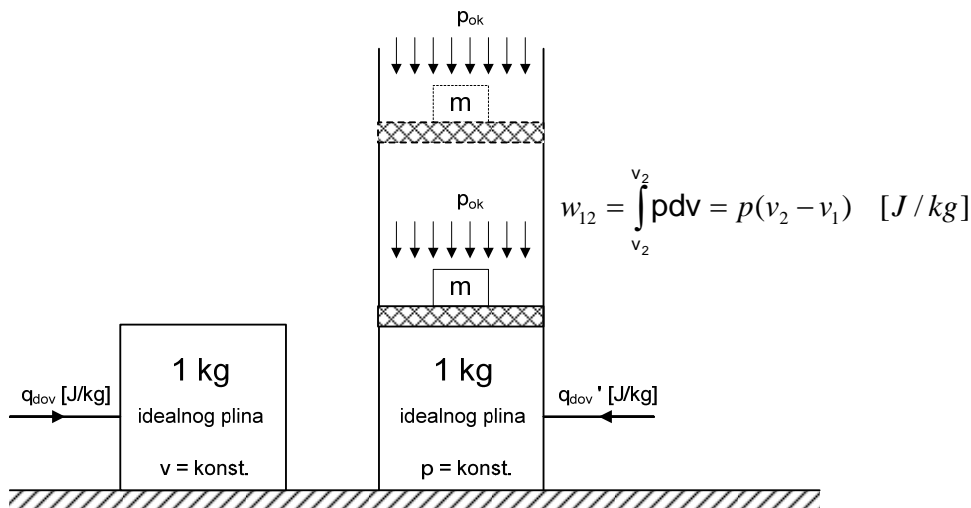
Zašto specifična toplina raste s temperaturom?

Unutrašnja je kalorička energija, kako smo to opetovano naglašavali, u općem slučaju suma translatorne energije molekula, energije rotacije i energije vibracije (titranja) atoma u molekuli. Kod visokih se temperatura energija vibracija (titranja) jako povećava, pa budući da se samo energija translacije mjeri temperaturom, specifična se toplina mora povećavati kako bi se objasnila apsorpcija energije za povećanje energije vibracija. (Jednoatomni plinovi imaju zbog toga konstantnu specifičnu toplinu jer se kod njih radi praktički samo o translatornoj energiji.)

U nekim je slučajevima pogodno računati s kilomolnim specifičnim toplinama, c_μ . One se određuju iz specifičnih toplina po kilogramu (c) iz relacije:

$$c_\mu = \mu \cdot c \text{ [J/kmolK]} \quad [4.23]$$

Relacija [4.19] kojom je definirana specifična toplina ne govori međutim ništa o uvjetima u kojima se dovodi toplinska energija. Ona se može naime, npr., dovoditi uz konstantni volumen ili uz konstantni tlak, Slika 4-6.



Slika 4-6 Dovođenje toplinske energije uz konstantni volumen i uz konstantni tlak

Budući da toplinska energija nije veličina stanja, to količina toplinske energije koja se dovodi u sustav ne ovisi samo o promjeni temperature sustava nego i o procesu dovođenja toplinske energije. Posljedično će i vrijednost specifične topline ovisiti o načinima dovođenja toplinske energije. Naime, vrijedi:

$c = \frac{dq}{dT}$ i dalje, jer je $dq = du + pdv$,

$$c = \frac{dq}{dT} = \frac{du}{dT} + \frac{pdv}{dT} \quad [4.24]$$

Ako se promatraju prilike uz konstantni volumen ($v = \text{konst}$, $dv = 0$), dobiva se (sa c_v označavamo specifičnu toplinu uz konstantni volumen /kod konstantnog volumena/):

$$c_v = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \frac{du}{dT} \text{ [J/kgK]} \quad [4.25]$$

$\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \frac{du}{dT}$ jer je, za idealni plin, prema Jouleovom zakonu, unutrašnja kalorička energija funkcija samo temperature, $u = f(T)$, pa ne moramo pisati znakove parcijalne derivacije.

Nađena je tako funkcionalna veza između unutrašnje kaloričke energije i temperature, odnosno kako se može izračunati promjena unutrašnje kaloričke energije:

$$du = c_v dT \text{ [J/kg]} \quad [4.26]$$

Ako se pak toplinska energija dovodi uz konstantni tlak ($p = \text{konst}$, $dp = 0$), dobiva se (sa c_p označavamo specifičnu toplinu uz konstantni tlak /kod konstantnog tlaka/):

$c = \frac{dq}{dT}$ i dalje, jer možemo pisati da je $dq = dh - vdp$,

$$c_p = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = \frac{dh}{dT} \text{ (dp = 0) [J/kgK]} \quad [4.27]$$

$\left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = \frac{dh}{dT}$ jer je, za idealni plin, i entalpija funkcija samo temperature:

$$h = u + pv = u + RT = f(T) \text{ (pv = RT, R = konst.)} \quad [4.28]$$

Nađena je tako i funkcionalna veza između entalpije i temperature, odnosno kako se može izračunati promjena entalpije:

$$dh = c_p dT \text{ [J/kg]} \quad [4.29]$$

Odredimo sada vezu između specifičnih toplina uz konstantni tlak i konstantni volumen. Dobivamo:

$$c_p = \frac{dh}{dT} = \frac{d}{dT} (u + pv) = \frac{d}{dT} (u + RT) = \frac{du}{dT} + R = c_v + R \quad [4.30]$$

Prema tome specifična je toplota uz konstantni tlak (c_p) veća od specifične topline uz konstantni volumen (c_v) upravo za plinsku konstantu R . Drugim riječima,

$$c_p - c_v = R, \quad [4.31]$$

što znači da za povećanje temperature sustava za 1K treba dovesti više toplinske energije dovodi li se ona uz konstantni tlak nego dovodimo li toplinsku energiju sustavu uz konstantni volumen, *Slika 4-6*. Naime, u prvom se slučaju, dovodenje toplinske energije uz konstantni volumen, sva dovedena toplinska energija pretvara samo u unutrašnju kaloričku energiju (zbog toga raste temperatura tvari), dok se u drugom slučaju samo dio toplinske energije pretvara u unutrašnju kaloričku energiju a dio u mehanički rad promjene volumena. Da bi, naime, porastom temperature tlak ostao konstantan,

$$p = \text{konst.} = \frac{RT}{v} \quad (\text{prema jednažbi stanja idealnog plina, } pv = RT),$$

mora plin obaviti rad (potiskujući stap kako bi se povećao (specifični) volumen i time tlak ostao konstantan), a taj je rad upravo jednak plinskoj konstanti (jer se temperatura povisuje za 1K). Dakle je doista plinska konstanta jednaka radu koji obavi 1kg (idealnog) plina kada mu se, kod konstantnog tlaka, temperatura promijeni za 1K.

Kako ćemo kasnije vidjeti, osim razlike ovih specifičnih toplota, važan je i njihov omjer:

$$\frac{c_p}{c_v} = \kappa \quad [4.32]$$

Kombinirajući tu relaciju i odnos $c_p = c_v + R$, možemo specifične topline uz konstantni volumen i tlak i ovako izraziti:

$$c_v = \frac{R}{\kappa - 1} \quad [4.33]$$

$$c_p = \frac{\kappa R}{\kappa - 1} \quad [4.34]$$

Relacija $c_p = c_v + R$ vrijedi za 1kg plina. Na analogan način dobili bismo, kad bi se razmatranje provelo za 1kmol plina:

$$c_{\mu p} = c_{\mu v} + R_\mu, \quad [4.35]$$

odnosno

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{c_{\mu p}}{c_{\mu v}} \quad [4.36]$$

itd. (Analogno se, prema relacijama [4.33] i [4.34], dobivaju i kilomolne specifične topline ako se umjesto R uvrsti R_μ .)

Iskustvo pokazuje da specifične topline ovise o broju atoma u molekuli plina. Za plinove s jednoatomnim molekulama kilomolne specifične topline iznose

$$c_{\mu p} = \frac{5}{2} R_\mu \text{ i } c_{\mu m} = \frac{3}{2} R_\mu \quad [4.37]$$

s tim da ne ovise o temperaturi.

Za plinove s dvoatomnim molekulama, pri temperaturama između 0 i 200°C, kilomolne su specifične topline

$$c_{\mu p} = \frac{7}{2} R_\mu \text{ i } c_{\mu m} = \frac{5}{2} R_\mu \quad [4.38]$$

(Za dvoatomne je plinove navedeno temperaturno područje jer specifične topline ovise o temperaturi. Za plinove s većim brojem molekula ne vrijede tako jednostavne zakonitosti.)

Prema tome omjer κ [4.36] ovisi o broju atoma u molekuli i iznosi:

$$\text{za jednoatomne plinove } \kappa = 1,667 \quad [4.39]$$

$$\text{za dvoatomne plinove } \kappa = 1,400 \quad [4.40]$$

Za dvoatomne plinove vrijednost se κ odnosi samo na navedeno temperaturno područje; s porastom temperature ona opada.

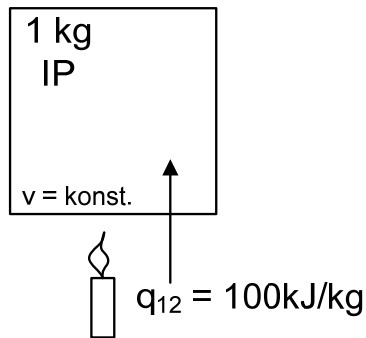
Za troatomne plinove može se u prvoj aproksimaciji postaviti da je

$$\kappa = 1,3 \quad [4.41]$$

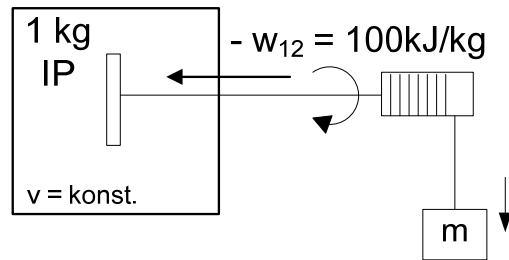
Za čvrste i kapljevite tvari specifična toplina normalno raste s temperaturom, ali je razlika između c_p i c_v zanemariva.

Spomenuli smo da definicija specifične topline neodgovarajuće opisuje prirodu njezinog termodinamičkog svojstva. Zašto? Zato jer vrijednosti specifične topline mogu biti i negativne, $c < 0$ (temperatura se tvari naime može snižavati premda joj se dovodi toplinska energija), specifična toplina može biti jednaka nuli za vrijeme odvijanja nekih energetske procesa, ali poprimiti i beskonačnu vrijednost za vrijeme odvijanja drugih, a katkada uporabom navedene definicije nije moguće odrediti vrijednosti specifične topline. Primjera radi razmotrimo ovakve slučajeve. Promatrajmo dva procesa s jednim kilogramom idealnog plina smještenim u spremniku krutih (čvrstih) stijenki, *Slika 4-7*.

(A)



(B)



Slika 4-7 Dovođenje toplinske energije i rada trenja 1 kg idealnog plina

U prvom ćemo slučaju, (A), uz konstantni volumen, jednom kilogramu plina dovesti, recimo, 100 kJ toplinske energije, a u drugom, (B), 100 kJ rada trenja, *Slika 4-7*. Jer se u oba slučaja radi o (istom) zatvorenom sustavu, to prema 1. glavnom stavku termodinamike za zatvoreni sustav vrijedi:

slučaj (A):

$q_{12} = u_2 - u_1 + w_{12}$ pa jer je $w_{12} = 0$ (mehanički se rad ne dovodi) dobivamo:

$$q_{12} = u_2 - u_1 = 100 \text{ kJ/kg};$$

slučaj (B):

$q_{12} = u_2 - u_1 + w_{12}$ pa jer je $q_{12} = 0$ (toplinska se energija ne dovodi) dobivamo:

$$-w_{12} = u_2 - u_1 = 100 \text{ kJ/kg}.$$

U oba je slučaja promjena unutrašnje kaloričke energije plina jednaka pa dakle i postignuta (konačna) temperatura ($dT = \frac{du}{c_v}$). No, jer se specifična toplina definira prijelazom toplinske energije (količinom dovedene toplinske energije), dobit ćemo različite vrijednosti specifične topline plina (premda se radi o istom plinu i istim početnim i konačnim temperaturama tog plina) u promatranim slučajevima. Naime, u prvom je slučaju količina dovedene toplinske energije poznate i konačne vrijednosti, a u drugom je slučaju jednaka nuli. Zbog toga bilo bi dostatno, i najbolje, razmatrane specifične topline uz konstantni volumen i tlak (i sve ostale na sličan način) ovako definirati:

$$c_v \equiv \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \quad [4.42]$$

odnosno

$$c_p \equiv \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \quad [4.43]$$

(Parcijalne derivacije upozoravaju da specifične topline realnih plinova, u promatranim slučajevima c_v i c_p , nisu samo funkcije temperature.)

Uvažavajući relacije [4.42] i [4.43] kao i relacije [4.33] i [4.34], specifične se topline mogu odrediti bez toplinskih mjerenja, koja su komplicirana i manje točna, mjerenjem brzine zvuka i temperature (tlaka i specifičnog volumena), koja su jednostavnija i točnija, u plinu čije specifične topline određujemo:

$$c_{zvuka} = \sqrt{\kappa p v} = \sqrt{\kappa R T} \quad [4.44]$$

Iz relacije se [4.44] određuje κ , a zatim iz relacije [4.33] i [4.34], ili [4.36], specifična toplina uz konstantni volumen i tlak.