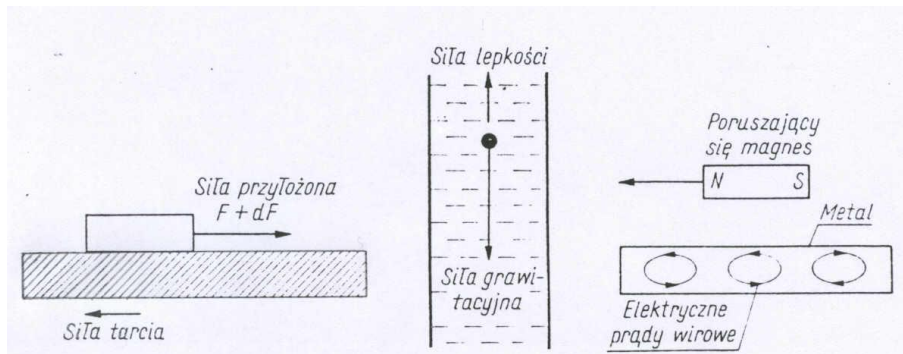


Entropia i druga zasada termodynamiki



Rys. 6. Przykłady procesów nieodwracalnych

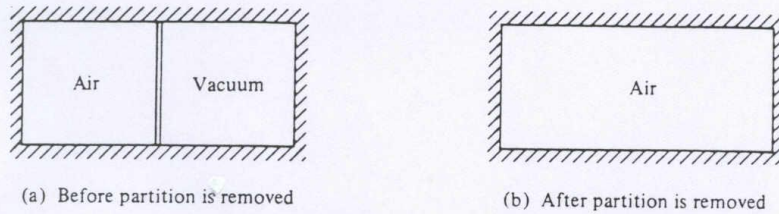


Figure 4.5 Free Expansion—An Irreversible Process

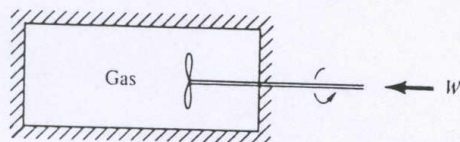
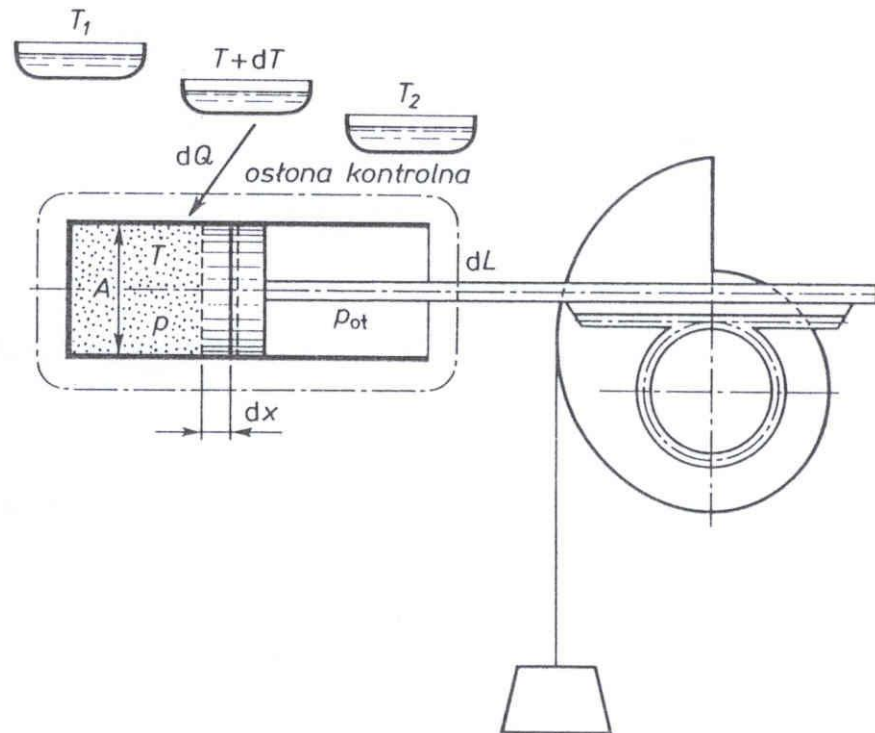


Figure 4.6 Stirring—An Irreversible Process



Rys. 3.7. Model przemiany odwracalnej

Przemiana realizowana w układzie przedstawionym na rys. 3.7 jest równowagową przemianą beztraciową. Jest ona więc odwracalna. Siła parcia czynnika na denko tłoka jest dokładnie równa sile działającej na drąg tłokowy od strony otoczenia. Równość tę zapewnia odpowiednio dobrany kształt krzywki. Układ jest w kontakcie z nieskończoną liczbą źródeł o temperaturach różniących się nieskończenie mało. Dzięki temu można zapewnić odwracalny transport ciepła przy zmieniającej się temperaturze układu. Podczas realizacji przemiany, w każdym stanie układu różnica temperatur pomiędzy źródłem a układem (czynnikiem w cylindrze) jest nieskończenie mała.

1. Entropia

Wyrażenie różniczkowe

$$dz = M(x, y)dx + N(x, y)dy \quad (1.1)$$

dla którego

$$\frac{\partial M}{\partial y} \neq \frac{\partial N}{\partial x} \quad (1.2)$$

nazywamy wyrażeniem *Pfaffa*. Można udowodnić, że każde wyrażenie *Pfaffa* dwóch zmiennych niezależnych można pomnożyć stronami przez odpowiednio dobraną funkcję $\lambda(x, y)$,

nazywaną *czynnikiem całkującym*, tak że w wyniku otrzymuje się różniczkę zupełną.

$$d\varphi = \lambda(x, y)dz = \lambda(x, y)Mdx + \lambda(x, y)Ndy \quad (1.3)$$

Dla różniczki zupełnej $d\varphi$ zachodzi (równość pochodnych cząstkowych mieszanych niezależnie od kolejności różniczkowania)

$$\frac{\partial}{\partial y}[\lambda(x, y)M] = \frac{\partial}{\partial x}[\lambda(x, y)N] \quad (1.4)$$

gdzie

$$\lambda(x, y)M = \frac{\partial\varphi}{\partial x} \quad (1.5)$$

$$\lambda(x, y)N = \frac{\partial\varphi}{\partial y} \quad (1.6)$$

Czynnikiem całkującym wyrażenia *Pffafa*

$$dq = du + pdv \quad (1.7)$$

jest $\frac{1}{T}$. Równanie (1.7) jest słuszne jedynie dla przemiany kwazystatycznej, gdyż tylko wówczas $dl = pdv$. Mnożąc stronami (1.7) przez $1/T$ otrzymujemy różniczkę zupełną pewnej funkcji stanu $s = s(T, v)$ (lub $s = s(T, p)$), którą nazywamy entropią właściwą

$$ds = \frac{1}{T}dq = \frac{1}{T}du + \frac{1}{T}pdv \quad (1.8)$$

Entropię dla $m[\text{kg}]$ substancji oblicza się następująco

$$S\left[\frac{\text{J}}{\text{K}}\right] = m[\text{kg}] \cdot s\left[\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}\right] \quad (1.9)$$

Entropia jest addytywną funkcją stanu. Jeżeli układ składa się z k podukładów, to wówczas jego entropia jest równa

$$S = \sum_{i=1}^k S_i \quad (1.10)$$

gdzie S_i jest entropią i -tego podukładu. Ponieważ entropia jest funkcją stanu, jej przyrost podczas przejścia układu od stanu 1 do stanu 2 nie zależy od rodzaju przemiany 1-2

$$\Delta s_{1-2} = \int_1^2 ds = s_2 - s_1 \quad (1.11)$$

Jednak droga przejścia od stanu 1 do stanu 2 musi być kwazystatyczna, bowiem $1/T$ jest czynnikiem całkującym wyrażenia *Pfaffa* (1.7), które jest słuszne tylko dla przemian kwazystatycznych.

2. Druga zasada termodynamiki (II ZT) – prawo wzrostu entropii

Suma przyrostu entropii układu i przyrostu entropii otoczenia nie może być ujemna podczas dowolnej przemiany i jest równa zeru podczas przemian odwracalnych.

$$\Pi_{1-2} = \Delta S_{u1-2} + \Delta S_{ot1-2} \geq 0 \quad (2.1)$$

Suma entropii układu i otoczenia nie maleje podczas dowolnej przemiany i jest stała podczas przemiany odwracalnej.

$$S_{u2} + S_{ot2} \geq S_{u1} + S_{ot1} \quad (2.2)$$

Możliwa jest realizacja tylko takich przemian, podczas realizacji których spełnione są warunki (2.1) i (2.2).

Entropia układu odosobnionego nie maleje podczas dowolnej przemiany i jest stała podczas przemiany odwracalnej.

$$S_{u2} \geq S_{u1} \quad (2.3)$$

Układ odosobniony ma w warunkach wewnętrznej równowagi termodynamicznej maksymalną wartość entropii.


Przemiana termodynamiczna 1-2 jest odwracalna, jeżeli układ może powrócić do stanu początkowego 1 w taki sposób, że stany pośrednie układu i otoczenia przemian 2-1 i 1-2 są odpowiednio identyczne.

Beztarciowe przemiany kwazystatyczne są odwracalne.

Przemiany, które nie są odwracalne nazywamy przemianami nieodwracalnymi. Każda przemiana nieodwracalna pozostawia trwałe zmiany w przyrodzie.


CZYNNIKI POWODUJĄCE WZROST ENTROPII UKŁADU

1. Dostarczenie czynnika termodynamicznego

s, dm


$dS = s dm$


2. Dostarczenie ciepła

dQ


$dS = \frac{dQ}{T}$


3. Przemiana nieodwracalna układu

a)



$T_1 > T_2$
 $dS = \frac{-dQ}{T_1} + \frac{dQ}{T_2}$

b)

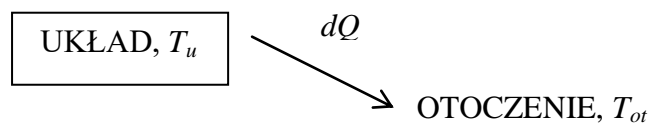


$dS = \frac{dq_f}{T}$

tarcie w układzie

3. Zastosowanie prawa wzrostu entropii

3.1. Wymiana ciepła pomiędzy układem i otoczeniem.



RYS. 3-1

Suma przyrostów entropii układu i otoczenia

$$d\Pi = dS_u + dS_{ot} \quad (3.1)$$

Układ oddaje ciepło w ilości dQ , stąd przyrost entropii układu

$$dS_u = \frac{-dQ}{T_u} \quad (3.2a)$$

Znak minus przy dQ we wzorze (3.2a) oznacza ciepło oddane przez układ.

Otoczenie pochłania ciepło w ilości dQ , stąd przyrost entropii otoczenia

$$dS_{ot} = \frac{dQ}{T_{ot}} \quad (3.2b)$$

Znak plus przy dQ we wzorze (3.2b) oznacza ciepło pochłonięte przez układ.

Po podstawieniu prawych stron równań (3.2a) i (3.2b) do równania (3.1) otrzymujemy

$$d\Pi = \frac{-dQ}{T_u} + \frac{dQ}{T_{ot}} = dQ \left(-\frac{1}{T_u} + \frac{1}{T_{ot}} \right) = dQ \frac{T_u - T_{ot}}{T_u T_{ot}} \quad (3.3)$$

Równanie (3.3) wykorzystujemy do analizy następujących trzech przypadków:

a) *Ciepło nie może samorzutnie przepływać z układu o temperaturze niższej do układu (otoczenia) o temperaturze wyższej (sformułowanie R. Clausiusa drugiej zasady termodynamiki).*

Niech $T_u < T_{ot}$, wówczas z (3.3) wynika, że $d\Pi < 0$, co jest sprzeczne z prawem wzrostu entropii.

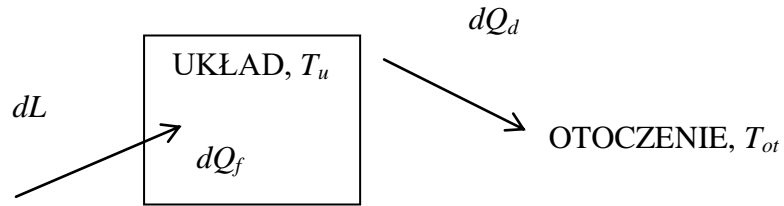
b) *Wymiana ciepła przy skończonej różnicy temperatur jest nieodwracalna.*

Dla $T_u > T_{ot}$, dostajemy z (3.3) $d\Pi > 0$, z czego wynika, że rozpatrywana przemiana jest nieodwracalna.

c) *Wymiana ciepła w sposób kwazystatyczny (w warunkach równowagi termicznej) jest odwracalna.*

Dla $T_u = T_{ot}$, dostajemy z (3.3) $d\Pi = 0$, z czego wynika, że rozpatrywana przemiana jest odwracalna.

3.2. Przemiana z tarcieniem jest nieodwracalna.



RYS. 3-2

$$d\Pi = dS_u + dS_{ot} \quad (3.4)$$

$$dS_u = \frac{-dQ_d + dQ_f}{T_u} \quad (3.5a)$$

$$dS_{ot} = \frac{dQ_d}{T_{ot}} \quad (3.5b)$$

(3.5a) i (3.5b) \rightarrow (3.4)

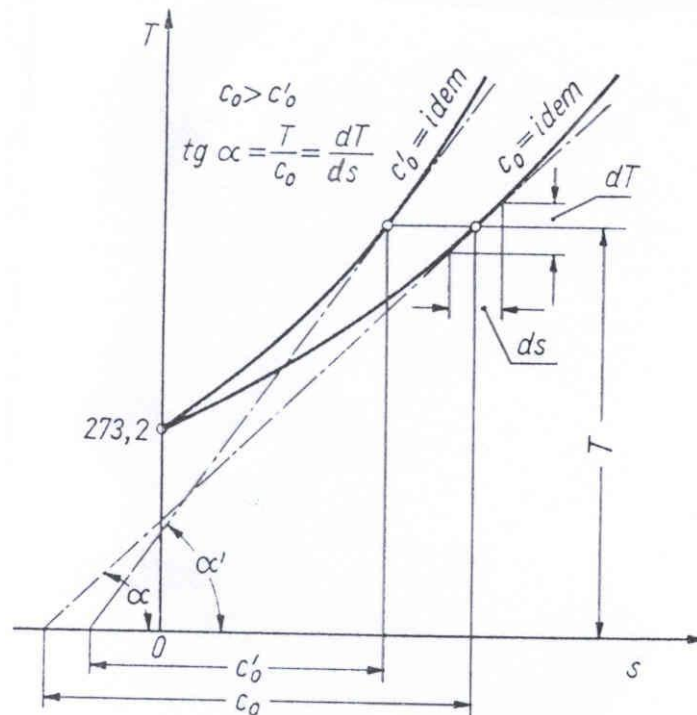
$$d\Pi = \frac{-dQ_d + dQ_f}{T_u} + \frac{dQ_d}{T_{ot}} \quad (3.6)$$

Niech $T_u = T_{ot} = T$. Wówczas dostajemy z (3.6)

$$d\Pi = \frac{-dQ_d + dQ_f}{T} + \frac{dQ_d}{T} = \frac{dQ_f}{T} > 0 \quad (3.7)$$

Co oznacza, że przemiana z tarcieniem jest nieodwracalna.

4. Wykres o współrzędnych T-s



Wykres ciepła – wykres *Belpaire'a*

$$q_{1-2} = \int_{s_1}^{s_2} T(s) ds \quad (4.1)$$

Pole pod krzywą przemiany na wykresie T - s odpowiada ciepłu przemiany.

$$dq = Tds = cdT \quad (4.2)$$

$$\frac{dT}{ds} = \frac{T}{c} \quad (4.3)$$

5. Obliczanie przyrostów entropii ciał stałych, ciekłych i gazowych

$$ds = \frac{dq}{T} = \frac{du + pdv}{T} = \frac{di - vdp}{T} \quad (5.1)$$

5.1. Ciała stałe i ciecze

$$du = cdT \quad (5.2)$$

$$dv = 0 \quad (5.3)$$

$$ds = \frac{cdT}{T} \quad (5.4)$$

1.1. $c = \text{const}$

$$\Delta s_{1-2} = s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{cdT}{T} = c \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (5.5)$$

1.2. $c = c(T)$

$$\Delta s_{1-2} = s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c(T)dT}{T} \quad (5.6)$$

Niech $c(T) = a_0 + a_1T$, wówczas

$$\Delta s_{1-2} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{a_0 + a_1T}{T} dT = a_0 \ln \frac{T_2}{T_1} + a_1(T_2 - T_1) \quad (5.7)$$

2. Gazy doskonałe i półdoskonałe

$$du = c_v dT \quad (5.8)$$

$$di = c_p dT \quad (5.9)$$

Po podstawieniu zależności (5.8) i (5.9) do równania (5.1) otrzymujemy

$$\begin{aligned} ds &= \frac{c_v dT + p dv}{T} = \frac{c_p dT - v dp}{T} \\ &= \frac{c_v}{T} dT + \frac{p}{T} dv = \frac{c_p}{T} dT - \frac{v}{T} dp \end{aligned} \quad (5.10)$$

Z termicznego równania stanu

$$pv = RT \quad (5.11)$$

wyznamy ilorazy

$$\frac{p}{T} = \frac{R}{v} \quad (5.12)$$

$$\frac{v}{T} = \frac{R}{p} \quad (5.13)$$

Po podstawieniu (5.12) i (5.13) do prawej strony równania (5.10) otrzymujemy

$$ds = \frac{c_v}{T} dT + \frac{R}{v} dv = \frac{c_p}{T} dT - \frac{R}{p} dp \quad (5.14)$$

2.1. Gazy doskonałe

$$c_p, c_v = \text{const}$$

$$\Delta s_{1-2} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_v}{T} dT + \int_{v_1}^{v_2} \frac{R}{v} dv = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT - \int_{p_1}^{p_2} \frac{R}{p} dp \quad (5.15)$$

$$\Delta s_{1-2} = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1} = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (5.16)$$

Z równania (5.14) można oprócz przyrostu otrzymać wartość entropii. Niech w stanie określonym przez parametry p_0, T_0, v_0 entropia właściwa ma wartość s_0 . Wówczas całkując równanie (5.14) otrzymujemy

$$s - s_0 = c_v \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{v}{v_0} = c_p \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{p}{p_0} \quad (5.17)$$

i dalej

$$s = s_0 + c_v \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{v}{v_0} = s_0 + c_p \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{p}{p_0} \quad (5.18)$$

Gdy podczas obliczeń wykorzystujemy przyrosty entropii, wartość s_0 może być dowolna. Funkcja $T(s)$ dla $v = \text{idem}$ lub $p = \text{idem}$ jest funkcją wykładniczą.

2.2. Gazy półdoskonałe

$$c_v = c_v(T), c_p = c_p(T)$$

$$\begin{aligned}\Delta s_{1-2} &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_v(T)}{T} dT + R \ln \frac{v_2}{v_1} \\ &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p(T)}{T} dT - R \ln \frac{p_2}{p_1}\end{aligned}\quad (5.19)$$

3. Układ stałotemperaturowy

$$T = idem \quad (5.20)$$

$$dq = Tds \quad (5.21)$$

$$q_{1-2} = T(s_2 - s_1) \quad (5.22)$$

$$\Delta s_{1-2} = s_2 - s_1 = \frac{q_{1-2}}{T} \quad (5.23)$$

Do wzoru (5.23) q_{1-2} podstawiamy ze znakiem „+”, gdy ciepło jest pochłaniane przez układ i ze znakiem „-”, gdy ciepło jest oddawane przez układ.