

Wykład 13

Nierówność Clausiusa; pierwszy krok do entropii

Nierówność Clausiusa jako test zgodności obiegu z II zasadą termodynamiki

Entropia; definicja

Entropia w przemianie nieodwracalnej; po raz pierwszy

**Entropia w procesie rozprężania swobodnego i odwracalnego
rozprężania izotermicznego gazu doskonałego**

Entropia w ujęciu statystycznym

**Zmiany entropii gazu doskonałego podczas dowolnej przemiany
w układzie zamkniętym**

**Zmiany entropii gazu półdoskonałego podczas dowolnej przemiany
w układzie zamkniętym**

Zmiany entropii dla cieczy i ciała stałego

Czy entropia może maleć?

Nierówność Clausiusa; pierwszy krok do entropii

Pokażemy, że dla wszystkich obiegów zamkniętych obowiązuje następująca nierówność/równość, nazywana nierównością Clausiusa:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Każdy obieg odwracalny można zastąpić pewną liczbą obiegów Carnota

Rozpatrzmy zatem wszystkie odwracalne obiegi Carnota; prawo- i lewobieżne (silniki cieplne i chłodziarki) plus wszystkie obiegi nieodwracalne

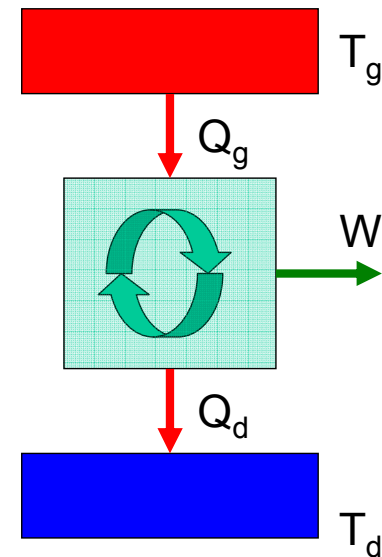
Odwracalny silnik cieplny

z I zasady: $W = Q_g - Q_d$ a więc

$$Q_g \geq Q_d$$

z II zasady:

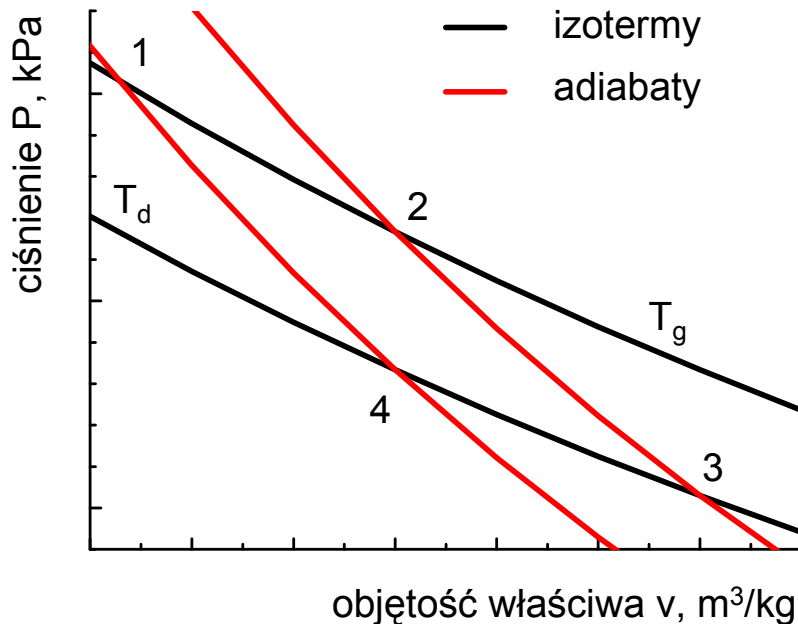
$$\eta = 1 - \frac{Q_d}{Q_g} = 1 - \frac{T_d}{T_g} \Rightarrow \frac{Q_d}{Q_g} = \frac{T_d}{T_g}$$



Obliczymy $\oint \frac{\delta Q}{T}$ dla odwracalnego silnika cieplnego:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^3 \frac{\delta Q}{T} + \int_3^4 \frac{\delta Q}{T} + \int_4^1 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_g} + \int_3^4 \frac{\delta Q}{T_d} = \frac{Q_g}{T_g} - \frac{Q_d}{T_d} = 0$$

Obieg Carnota, gaz doskonały



gdzie skorzystaliśmy z: $\frac{Q_g}{Q_d} = \frac{T_g}{T_d}$

Mamy zatem:

$$\oint \delta Q = Q_g - Q_d > 0$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

dla $T_d \rightarrow T_g$

$$\oint \delta Q = Q_g - Q_d \rightarrow 0$$

a

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

dla wszystkich T.

$$\oint \delta Q \geq 0$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Dla wszystkich odwracalnych silników cieplnych:

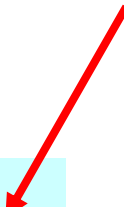
Dla silnika nieodwracalnego pracującego pomiędzy T_g i T_d pobierającego Q_g :

$$W' < W \quad (\text{wielkości primowane dotyczą silnika nieodwracalnego})$$

a ponieważ: $W = Q_g - Q_d$ dla obiegu odwracalnego i nieodwracalnego

musi zachodzić: $Q_g - Q'_d < Q_g - Q_d$ a zatem: $Q'_d > Q_d$

Podsumowując, dla silnika nieodwracalnego:

$$\oint \delta Q = Q_g - Q'_d > 0; \quad \oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_g}{T_g} - \frac{Q'_d}{T_d} < 0$$


Jednak dla ustalonych T_g , T_d i Q_g , gdy rośnie nieodwracalność, czyli $W' \rightarrow 0$ i

$$Q'_d \rightarrow Q_g \quad \text{mamy:} \quad \oint \delta Q \rightarrow 0; \quad \oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_g}{T_g} - \frac{Q'_d}{T_d} < 0$$

Tak więc, dla wszystkich silników nieodwracalnych:

$$\oint \delta Q \geq 0;$$
$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

a dla wszystkich silników odwracalnych i nieodwracalnych:

$$\oint \delta Q \geq 0;$$
$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Odwracalna chłodziarka

z I zasady: $W + Q_d = Q_g$

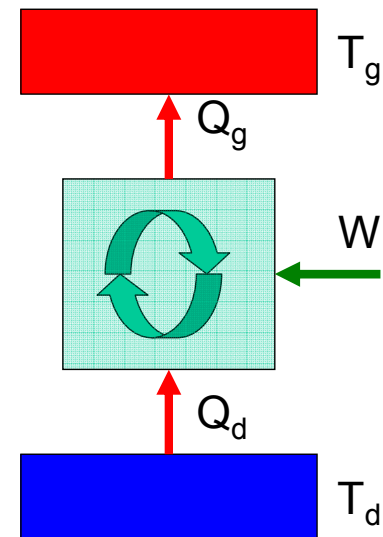
a więc $Q_g > Q_d$ (dla $T_g \rightarrow T_d$, $Q_g \rightarrow Q_d$)

$$\oint \delta Q = \int_2^1 \delta Q + \int_4^3 \delta Q = -Q_g + Q_d \leq 0$$

z II zasady:

$$\frac{Q_d}{T_d} = \frac{Q_g}{T_g} \Rightarrow -\frac{Q_g}{T_g} + \frac{Q_d}{T_d} = 0$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_2^1 \frac{\delta Q}{T_g} + \int_4^3 \frac{\delta Q}{T_d} = -\frac{Q_g}{T_g} + \frac{Q_d}{T_d} = 0$$



Dla wszystkich
odwracalnych chłodziarek
(obiegów lewobieżnych):

$$\oint \delta Q \leq 0$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Dla chłodziarki nieodwracalnej pracującej pomiędzy T_d i T_g pobierającej Q_d :

$$W' > W$$

a ponieważ: $W = Q_g - Q_d$ dla obiegu odwracalnego i nieodwracalnego

musi zachodzić: $Q'_g - Q_d > Q_g - Q_d$ co oznacza, że: $Q'_g > Q_g$

Tak więc dla chłodziarki nieodwracalnej:

$$\oint \delta Q = -Q'_g + Q_d < 0; \quad \oint \frac{\delta Q}{T} = -\frac{Q'_g}{T_g} + \frac{Q_d}{T_d} < 0$$


Jednak, dla ustalonych T_d , T_g i Q_d , gdy nieodwracalność maleje,

$W' \rightarrow W$ i $Q'_g \rightarrow Q_g$ i:

$$\oint \delta Q < 0; \quad \oint \frac{\delta Q}{T} = -\frac{Q'_g}{T_g} + \frac{Q_d}{T_d} < 0$$

Dla ustalonych T_d , T_g i Q_d , gdy nieodwracalność rośnie,

$W' \rightarrow \infty$ i $Q'_g \rightarrow \infty$ i:

$$\oint \delta Q < 0; \quad \oint \frac{\delta Q}{T} = -\frac{Q'_g}{T_g} + \frac{Q_d}{T_d} < 0$$

Dla wszystkich chłodziarek nieodwracalnych:

$$\oint \delta Q < 0;$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

a dla wszystkich chłodziarek odwracalnych i nieodwracalnych:

$$\oint \delta Q \leq 0;$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

**Dla wszystkich możliwych obiegów $\oint \delta Q \leq 0$ zachodzi
przy czym równość zachodzi dla obiegów odwracalnych.**

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Udowodniliśmy nierówność Clausiusa

Nierówność Clausiusa jako test zgodności obiegu z II zasadą termodynamiki

Przykład

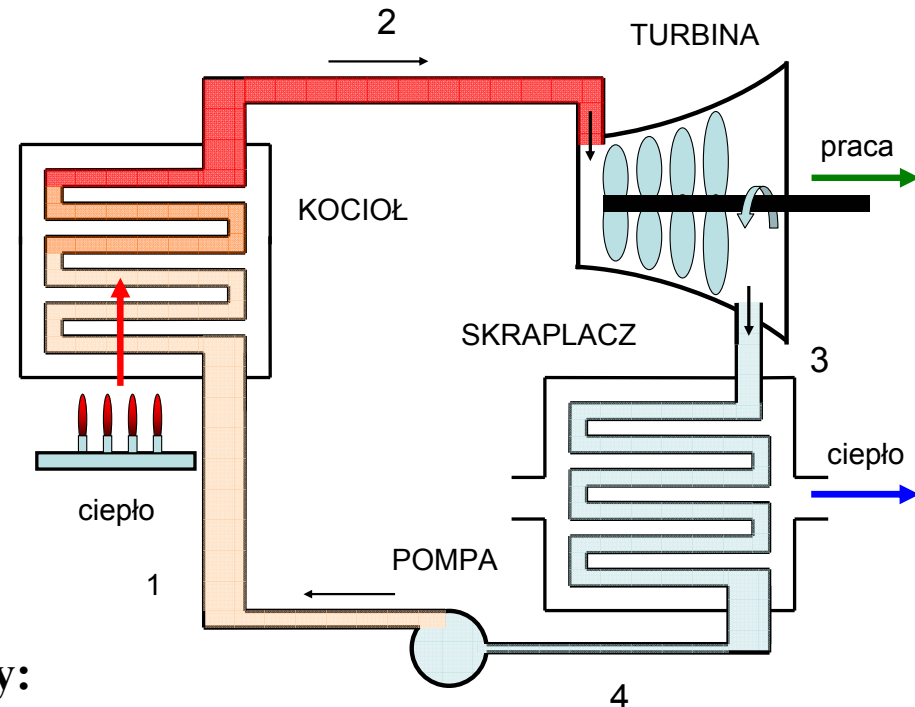
Lokalizacja	x	P MPa
1	0	0.7
2	1	0.7
3	0.9	0.015
4	0.1	0.015

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_3^4 \frac{\delta Q}{T}$$

Ponieważ transfer ciepła jest izotermiczny:

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_3^4 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T_{1(2)}} \int_1^2 \delta Q + \frac{1}{T_{3(4)}} \int_3^4 \delta Q = m \cdot \left(\frac{h_2 - h_1}{T_1} + \frac{h_4 - h_3}{T_3} \right)$$

$$m \cdot \left(\frac{2763.5 - 697.22}{438.15} + \frac{463.13 - 2361.71}{327.09} \right) = -1.089 \cdot m \text{ kJ/K} < 0$$



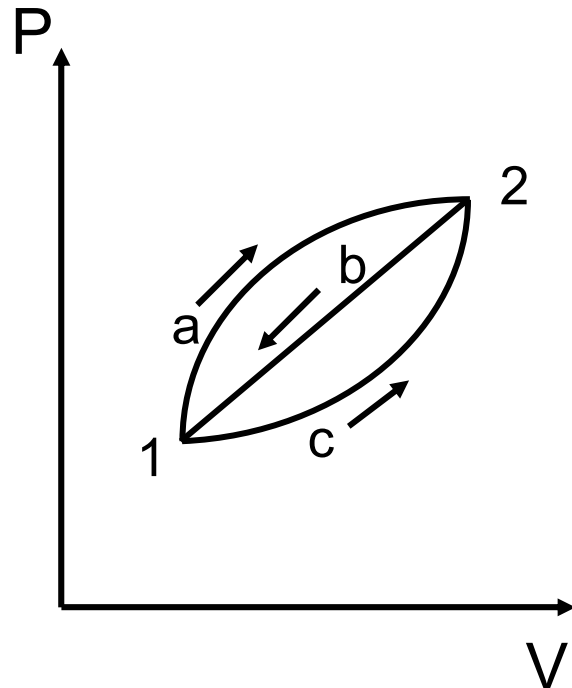
Entropia; definicja

Definicja entropii jest oparta na II zasadzie termodynamiki, tzn. nierówności Clausiusa:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Dla obiegu odwracalnego nierówność Clausiusa staje się równością:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$



$$1 \xrightarrow{a} 2, 2 \xrightarrow{b} 1$$

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_a + \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_b = 0$$

$$1 \xrightarrow{c} 2, 2 \xrightarrow{b} 1$$

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_c + \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_b = 0$$

Odejmując stronami:

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_a - \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_c = 0$$

Procesy: $1 \xrightarrow{a} 2, 2 \xrightarrow{b} 1, 1 \xrightarrow{c} 2$
są odwracalne

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_a = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_c = \dots$$

Wniosek: $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$ nie zależy od wyboru drogi pomiędzy stanami 1 i 2.

Zależy jednak od stanów 1 i 2, zatem musi być różnicą dwóch liczb określonych dla stanów 1 i 2 (i innych) zatem musi być funkcją stanu.

Definicja entropii

Mamy więc: $S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{odwr}}$ lub: $dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{odwr}}$

pod warunkiem, że proces prowadzący od stanu 1 do 2 jest odwracalny.

Funkcję stanu S nazywamy entropią. Dowolna funkcja stanu może być także parametrem termodynamicznym układu (jeśli taki będzie nasz wybór). Entropia może być zatem parametrem układu, który wraz z innym parametrem (np. T, P, v, x, u, h) określa stan układu.

Entropia układu do którego dostarczamy ciepło, rośnie, a entropia układu, który oddaje ciepło, maleje.

Entropia w przemianie nieodwracalnej, po raz pierwszy (będzie więcej)

Dla przemiany nieodwracalnej pomiędzy stanami 1 i 2:

$$(S_2 - S_1) \Big|_{\text{nieodwr}} = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{jakaś odwr}}$$

zatem żeby wyliczyć zmianę entropii dla przemiany nieodwracalnej w układzie zamkniętym, zastępujemy przemianę nieodwracalną przemianą odwracalną pomiędzy tymi samymi stanami 1 i 2 i wyliczamy całkę:

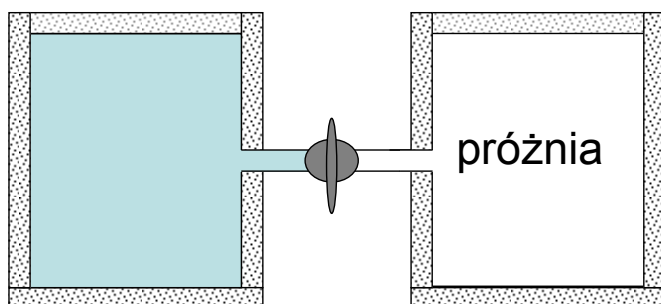
$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{odwr}} = S_2 - S_1$$

Jeśli odwracalna przemiana jest izotermiczna: $S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T}$

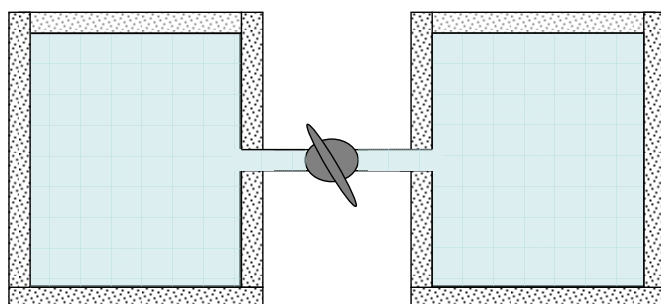
Jeśli zmiana temperatury jest nieduża i nie umiemy wyliczyć całki, można skorzystać z przybliżenia:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T_{\text{śr}}}$$

Entropia w procesie rozprężania swobodnego ...



stan 1



stan 2

Dla gazu doskonałego:

$$V_2 = 2V_1, T_2 = T_1, P_2 = P_1/2$$

**Równość temperatur potwierdzona
w doświadczenia Joule'a - Thomsona**

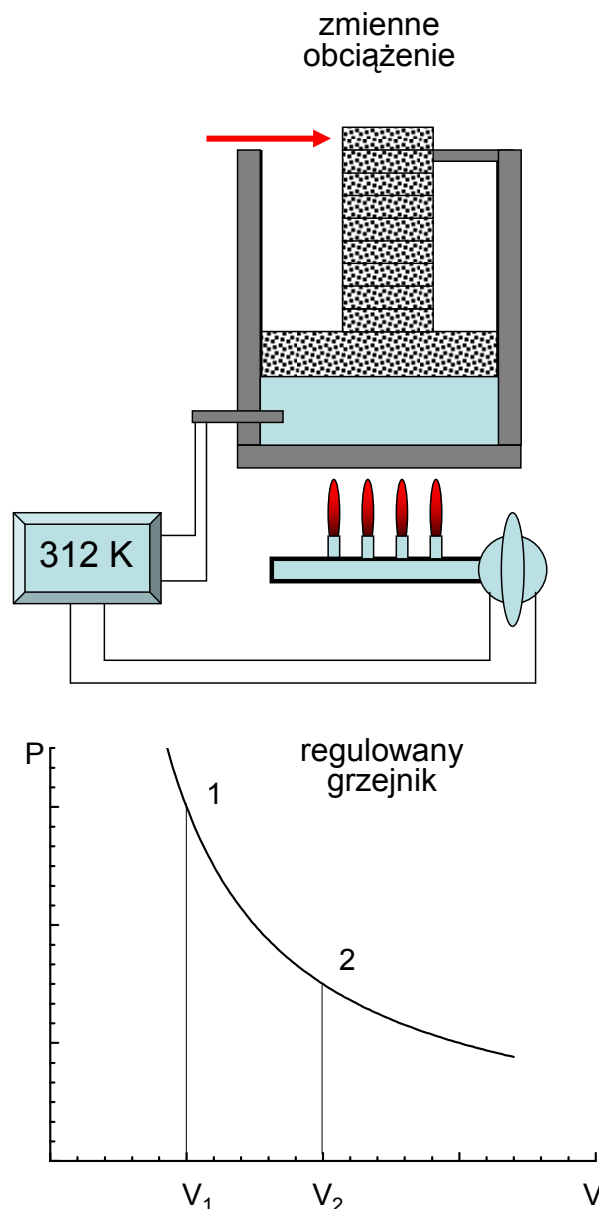
**Swobodne rozprężanie jest przemianą
nieodwracalną; gaz nie zgromadzi się
samorzutnie w lewym zbiorniku**

**Choć stan początkowy, 1, oraz końcowy, 2, są
stanami równowagi, stany pośrednie nie są
stanami równowagi. Nie jest możliwe
odwrócenie przemiany.**

**Entropia wyznacza kierunek przemiany
nieodwracalnej. W przemianie nieodwracalnej
entropia układu zamkniętego zawsze rośnie.**

**By wyliczyć entropię dla rozprężania
swobodnego wykorzystamy fakt, że stan 1 i 2
mogą być stanami odwracalnej przemiany
izotermicznej.**

... i odwracalnego rozprężania izotermicznego gazu doskonałego



$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q$$

Z I zasady dla przemiany izotermicznej:

$$dU = \delta Q - \delta W = 0$$

$$\delta Q = \delta W = PdV$$

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_1^2 PdV = \frac{1}{T} \int_{V_1}^{V_2} \frac{n\bar{R}T}{V} dV =$$

$$n\bar{R} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = n\bar{R} \ln \frac{V_2}{V_1} = Nk \ln \frac{V_2}{V_1}$$

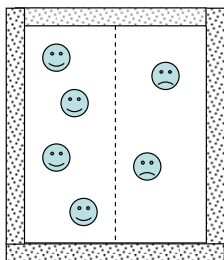
gdzie $\bar{R}$ to uniwersalna stała gazowa [kJ/kmol·K].

Dla $V_2 = 2V_1$:

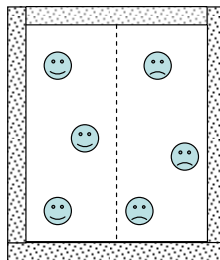
$$\Delta S = S_2 - S_1 = n\bar{R} \ln \frac{2}{1} = Nk \ln 2$$

Pokażemy, że taki sam wynik dostaniemy dla statystycznej interpretacji entropii.

Entropia w ujęciu statystycznym



1 mikrostan konfiguracji (4,2)



1 mikrostan konfiguracji (3,3)

Statystyczne podejście do problemu rozkładu liczby cząsteczek gazu w dwóch połówkach izolowanego zbiornika pozwala na inne podejście do problemu zmiany entropii w procesie rozprężania swobodnego.

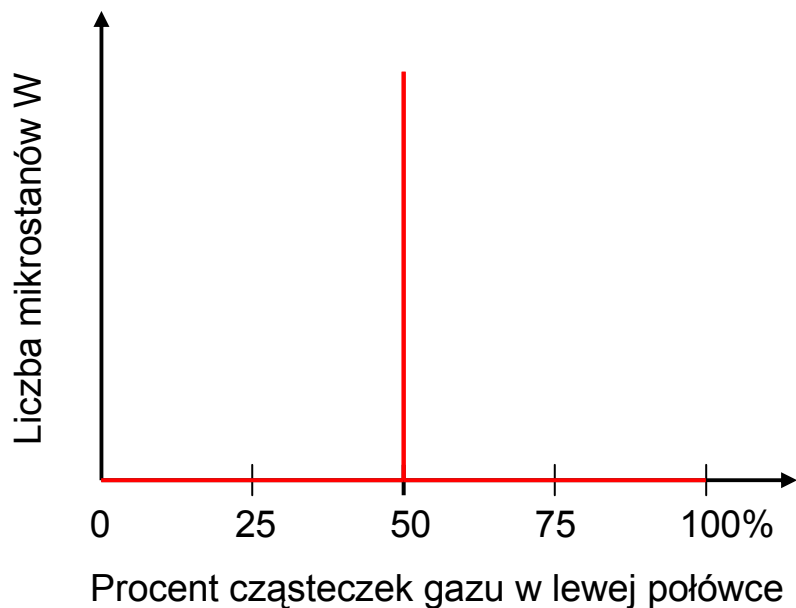
Ponieważ cząsteczki są identyczne, obie połówki zbiornika są jednakowe, prawdopodobieństwo znalezienia dowolnej cząsteczki w każdej z nich jest takie samo.

Konfiguracja		wielokrotność		obliczenie W	prawdopodobieństwo
ozn.	n1	n2			
I	6	0	1	$6!/(6! \cdot 0!)$	0,0156
II	5	1	6	$6!/(5! \cdot 1!)$	0,0938
III	4	2	15	$6!/(4! \cdot 2!)$	0,234
IV	3	3	20	$6!/(3! \cdot 3!)$	0,313
V	2	4	15...		

Łączna liczba mikrostanów 64, wszystkie mikrostan są tak samo prawdopodobne.

Liczba mikrostanów odpowiadających danej konfiguracji to wielokrotność tej konfiguracji W.

$$W = \frac{N!}{n_1! \cdot n_2!}$$



Symboliczny wykres liczby mikrostanów w zależności od procentowej zawartości cząsteczek w lewej połowie zbiornika w przypadku bardzo dużej liczby cząsteczek w zbiorniku. Niemal wszystkie mikrostany odpowiadają w przybliżeniu równemu rozkładowi liczby cząsteczek gazu pomiędzy dwoma połówkami zbiornika.

Wzór Boltzmannna na entropię

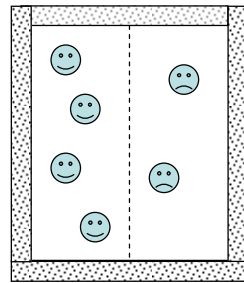
$$S = k \ln W$$

Entropia danego stanu to $k \ln$ z liczby mikrostanów (wielokrotności) konfiguracji odpowiadającej danemu stanowi. Stan termodynamiczny o dużej liczbie równoważnych mikrostanów będzie stanem o wysokiej entropii

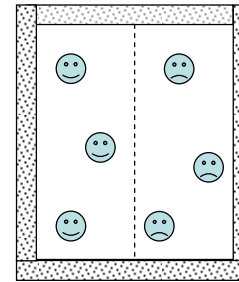
Samorzutne procesy w układzie prowadzi zawsze do wzrostu jego entropii

Wzór Stirlinga: $\ln N! \approx N(\ln N) - N$

Przykład



1 mikrostan konfiguracji (4,2)



1 mikrostan konfiguracji (3,3)

Wyobraźmy sobie, że w zbiorniku znajduje się 100 nierozróżnialnych cząsteczek. Ile mikrostanów odpowiada konfiguracji $n_1 = 50$ i $n_2 = 50$? A ile konfiguracji $n_1 = 100$ i $n_2 = 0$? Zinterpretuj uzyskane wyniki w odniesieniu do prawdopodobieństwa wystąpienia obydwu konfiguracji.

$$W(50,50) = \frac{N!}{n_1!n_2!} = \frac{100!}{50! \cdot 50!} = \frac{9,33 \cdot 10^{157}}{(3,04 \cdot 10^{64})^2} = 1,01 \cdot 10^{29}$$

$$W(100,0) = \frac{N!}{n_1!n_2!} = \frac{100!}{100! \cdot 0!} = \frac{9,33 \cdot 10^{157}}{9,33 \cdot 10^{157}} = 1$$

$$P(50,50) = 1,01 \cdot 10^{29} \times P(100,0)$$

Przykład

Pokazaliśmy wcześniej, że kiedy n moli gazu doskonałego zwiększa dwukrotnie swoją objętość na drodze rozprężania swobodnego, to wzrost entropii od stanu początkowego 1 do stanu końcowego 2 jest równy:

$$S_2 - S_1 = n\bar{R} \ln 2 = Nk \ln 2$$

Korzystając ze statystycznej interpretacji entropii otrzymamy ten sam wynik:

$$S_1 = k \ln W_1 = k \ln \frac{N!}{N! \cdot 0!}$$

$$S_2 = k \ln W_2 = k \ln \frac{N!}{(N/2)! \cdot (N/2)!}$$

Stosując wzór Stirlinga otrzymujemy:

$$\begin{aligned} S_2 - S_1 &= k(\ln N! - 2 \cdot k \ln(N/2)!) - k \ln 1 \\ &= k \left(N \ln N - N - 2 \cdot \left(\frac{N}{2} \ln \frac{N}{2} - \frac{N}{2} \right) \right) \\ &= kN \left(\ln N - \ln \frac{N}{2} \right) = Nk \ln 2 = n\bar{R} \ln 2 \end{aligned}$$

Zmiany entropii gazu doskonałego podczas dowolnej przemiany w układzie zamkniętym

Wybieramy stan początkowy 1 (T_1 i V_1) i 2 (T_2 i V_2). Przyjmujemy $T_1 \neq T_2$ i $V_1 \neq V_2$ i nie precyzujemy drogi czyli przemiana jest dowolna (ale quasistatyczna czyli odwracalna).

Z pierwszej zasady termodynamiki: $dU = \delta Q - \delta W$; $\delta Q = dU + \delta W$.

Dla gazu doskonałego:

$$dU = nC_V dT;$$

$$\delta W = PdV = n\bar{R}T \frac{dV}{V}, \quad \text{praca w układzie zamkniętym}$$

co daje: $\delta Q = nC_V dT + n\bar{R}T \frac{dV}{V}$, a po podzieleniu przez T otrzymujemy:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = nC_V \frac{dT}{T} + n\bar{R} \frac{dV}{V}.$$

Po scałkowaniu od stanu początkowego 1 do stanu końcowego 2 mamy:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 nC_V \frac{dT}{T} + \int_1^2 n\bar{R} \frac{dV}{V} = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + n\bar{R} \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + n\bar{R} \ln \frac{V_2}{V_1}$$

niezależnie od przemiany gazu doskonałego prowadzącej z 1 do 2.

Zmiany entropii gazu półdoskonałego podczas dowolnej przemiany w układzie zamkniętym

Różnica pojawi się przy całkowaniu wyrażenia: $dS = \frac{\delta Q}{T} = nC_V \frac{dT}{T} + n\bar{R} \frac{dV}{V}$.

$$S(2) - S(1) = n \int_1^2 \frac{C_V}{T} dT + \int_1^2 n\bar{R} \frac{dV}{V} = n \int_1^2 \frac{C_V}{T} dT + n\bar{R} \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Gdyby C_V nie zależało od T można byłoby je wynieść przed całkę i otrzymalibyśmy wyrażenie na zmianę entropii dla gazu doskonałego. Dla gazu półdoskonałego należy obliczyć całkę:

$$\int_1^2 \frac{C_V}{T} dT$$

Jednak najczęściej oblicza się (i tablicuje): $\int_1^2 \frac{C_P}{T} dT$ co sugeruje zamianę C_V na C_P i także, jak zobaczymy, V na P .

Zamiana C_V na C_P : $dS = \frac{\delta Q}{T} = nC_V \frac{dT}{T} + n\bar{R} \frac{dV}{V} = n(C_P - \bar{R}) \frac{dT}{T} + n\bar{R} \frac{dV}{V}$

co po rozpisaniu daje: $dS = \frac{\delta Q}{T} = nC_P \frac{dT}{T} - n\bar{R} \left(\frac{dT}{T} - \frac{dV}{V} \right)$

By uprościć drugi wyraz (zastąpić V przez P) wykorzystujemy równanie stanu gazu doskonałego (i półdoskonałego): $PV = n\bar{R}T$.

Po zróżniczkowaniu: $PdV + VdP = n\bar{R}dT$

i po podzieleniu prawej strony przez $n\bar{R}T$ i lewej przez PV otrzymamy:

$$\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = \frac{dT}{T} \quad \text{co po podstawieniu do:} \quad dS = \frac{\delta Q}{T} = nC_P \frac{dT}{T} - n\bar{R} \left(\frac{dT}{T} - \frac{dV}{V} \right)$$

daje:
$$dS = nC_P \frac{dT}{T} - n\bar{R} \frac{dP}{P} \quad \text{gdzie parametry stanu to P i T.}$$

Po scałkowaniu od stanu początkowego 1 do stanu końcowego 2 otrzymamy:

$$S(2) - S(1) = n \int_1^2 \frac{C_P}{T} dT - \int_1^2 n\bar{R} \frac{dP}{P} = n \int_{T_1}^{T_0} \frac{C_P}{T} dT + n \int_{T_0}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT - n\bar{R} \ln \frac{P_2}{P_1} =$$

$$n \left(s_{T_2}^0 - s_{T_1}^0 \right) - n\bar{R} \ln \frac{P_2}{P_1}$$

gdzie całka:

$$s_T^0 = \int_{T_0}^T \frac{C_P}{T} dT$$

jest tablicowaną funkcją jednej zmiennej T (zobacz dla powietrza Tabelę A.7, SBvW, dla ciśnienia 0,1 MPa). Dla innego ciśnienia **TRZEBA** uwzględnić poprawkę.

Zmiany entropii dla cieczy i ciała stałego

Rozważamy infinitezymalną zmianę stanu substancji nieściśliwej w trakcie przemiany odwracalnej.

Z I zasady termodynamiki: $\delta q = du + Pdv \approx du$

gdyż zmiany objętości właściwej dla cieczy i ciała stałego są nieduże.

δq to ciepło dostarczone w trakcie przemiany odwracalnej (na kg substancji):

$$\delta q = CdT$$

gdzie C to ciepło właściwe danej substancji: $C \approx C_p \approx C_v$.

Z II zasady termodynamiki dla przemiany odwracalnej: $ds = \frac{\delta q}{T}$,

a więc:

$$ds \approx \frac{du}{T} \approx C \frac{dT}{T}$$

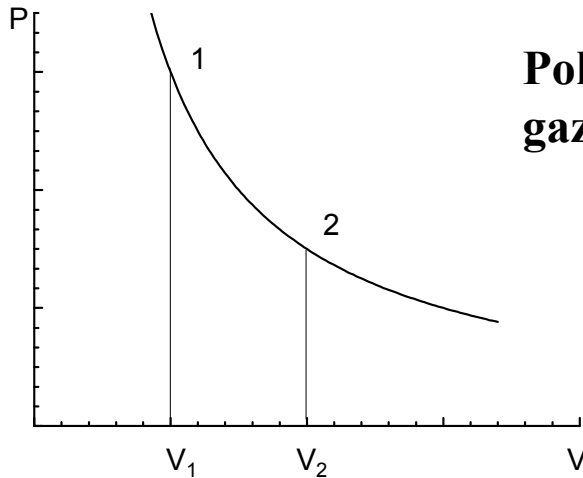
Jeśli ciepło właściwe nie zależy od temperatury:

$$s_2 - s_1 = C \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Jeśli zależy, to:

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{C(T)}{T} dT$$

Czy entropia może maleć? (może, ale nie w układzie izolowanym)



Pokazaliśmy, że dla izotermicznego odwracalnego rozprężania gazu doskonałego entropia rośnie:

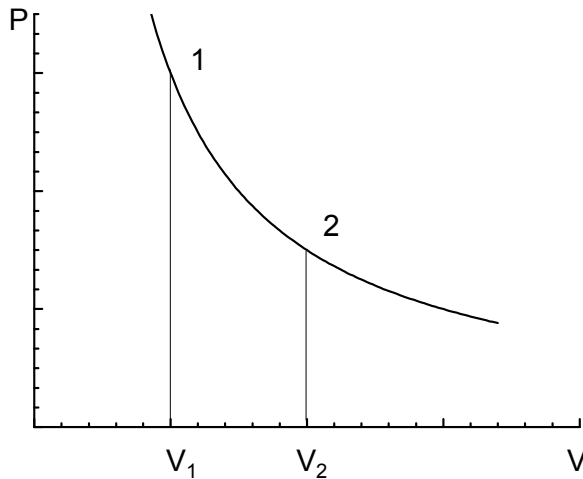
$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_{V_1}^{V_2} P dV = Nk \ln \frac{V_2}{V_1} > 0.$$

gdyż $\delta Q > 0$ i $V_2 > V_1$

Oznacza to jednak, że dla przemiany odwrotnej, czyli izotermicznego odwracalnego sprężania, entropia będzie maleć (wynika to z nierówności/równości Clausiusa dla obiegu zamkniętego, ale i wprost z rachunku dla takiej przemiany; przecież układ oddaje ciepło):

$$\Delta S = \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_{V_2}^{V_1} P dV = Nk \ln \frac{V_1}{V_2} < 0.$$

Entropia zawsze rośnie dla przemiany nieodwracalnej w układzie izolowanym. Tutaj układ nie jest izolowany (jest wymiana ciepła ze zbiornikiem ciepła) i przemiana jest odwracalna.



Jeśli potraktujemy gaz i zbiornik ciepła jako dwie części większego układu izolowanego, to entropia całego układu będzie równa zero dla odwracalnego rozprężania izotermicznego:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{gaz}} + \Delta S_{\text{zb}} = \int_1^2 \frac{dQ_{\text{gaz}}}{T_{\text{gaz}}} - \int_1^2 \frac{dQ_{\text{zb}}}{T_{\text{zb}}} \approx 0$$

gdyż $Q_{\text{gaz}} > 0$, $Q_{\text{gaz}} = Q_{\text{zb}}$ i temperatury T_{gaz} i T_{zb} różnią się nieskończenie małe, $T_{\text{gaz}} \approx T_{\text{zb}}$

Dla odwracalnego sprężania izotermicznego, z tych samych powodów:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{gaz}} + \Delta S_{\text{zb}} = - \int_1^2 \frac{dQ_{\text{gaz}}}{T_{\text{gaz}}} + \int_1^2 \frac{dQ_{\text{zb}}}{T_{\text{zb}}} \approx 0$$

Entropia układu izolowanego nie zmienia się w przemianie odwracalnej. Gdy zachodzi przemiana nieodwracalna, w układzie generowana jest dodatkowa entropia. Zatem zmiana entropii układu izolowanego w wyniku zachodzącej w nim przemiany nieodwracalnej nie bilansuje się do zera, lecz będzie dodatnia (entropia układu izolowanego rośnie w wyniku przemiany nieodwracalnej).

Entropia układu izolowanego nigdy nie maleje

Entropia jest miarą nieodwracalności procesów zachodzących w układzie

Druga zasada termodynamiki

$$\Delta S \geq 0$$

Entropia w układzie izolowanym nigdy nie maleje

**Jest to jeszcze jedno sformułowanie II zasady
termodynamiki**

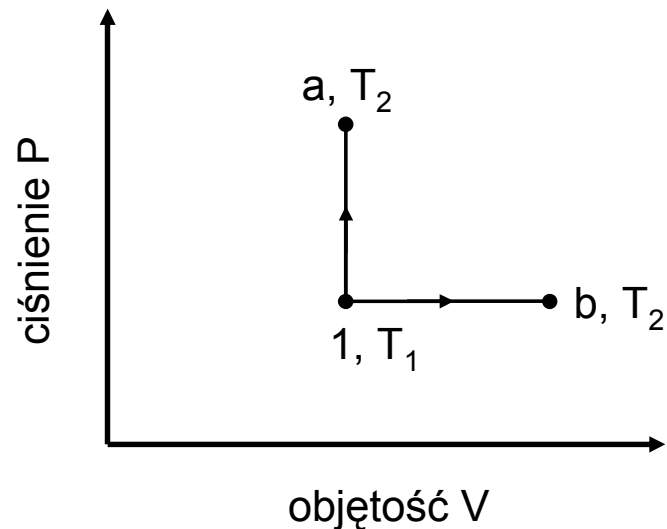
Sformułowanie Kelvina – Plancka

Sformułowanie Clausiusa

Nierówność Clausiusa

Sprawdzian 1

Woda jest ogrzewana za pomocą kuchenki. U szereguj od największej do najmniejszej zmiany entropii wody w następujących przedziałach temperatury: a) od 20°C do 30°C , b) od 30°C do 35°C i c) od 80°C do 85°C .



Sprawdzian 2

Gaz doskonały w stanie początkowym 1 ma temperaturę T_1 . W stanach końcowych a i b, które gaz może osiągnąć w wyniku przemian zaznaczonych na wykresie, jego temperatura T_2 jest większa niż w stanie początkowym.

Czy zmiana entropii w przemianie prowadzącej ze stanu 1 do stanu a jest większa, taka sama, czy mniejsza niż w przemianie prowadzącej do stanu b?