

Rozdział 13

1. Entropia

1.1. Nierówność Clausiusa; pierwszy krok do entropii

1.1.1. Nierówność Clausiusa jako test zgodności obiegu z II zasadą termodynamiki

1.2. Entropia; definicja

1.3. Entropia w przemianie nieodwracalnej; po raz pierwszy

1.4. Entropia w procesie rozprężania swobodnego i odwracalnego rozprężania izotermicznego gazu doskonałego

1.5. Entropia w ujęciu statystycznym

1.6. Zmiany entropii gazu doskonałego i półdoskonałego podczas dowolnej przemiany odwracalnej w układzie zamkniętym

1.7. Zmiany entropii dla cieczy i ciała stałego

1.8. Czy entropia może maleć?

1. Entropia

Zmierzamy do bardziej zaawansowanego sformułowania II zasady termodynamiki w oparciu o entropię. Zanim jednak zdefiniujemy entropię, skoncentrujemy się na tzw. nierówności Clausiusa.

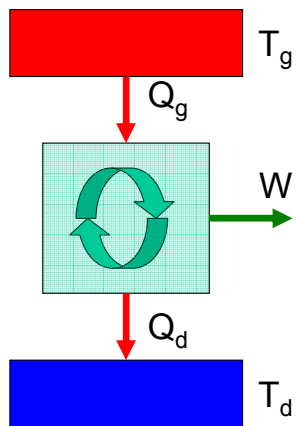
1.1. Nierówność Clausiusa; pierwszy krok do entropii

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

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (1)$$

Ponieważ 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.

Zacniemy od odwracalnego silnika cieplnego, pokazanego na Rys. 13.1.



Rys. 13.1. Odwracalny silnik cieplny. Silnik pobiera ciepło Q_g ze zbiornika górnego, wykonuje pracę W i oddaje ciepło Q_d .

Z I zasady:

$$W = Q_g - Q_d,$$

a więc mamy przypadek

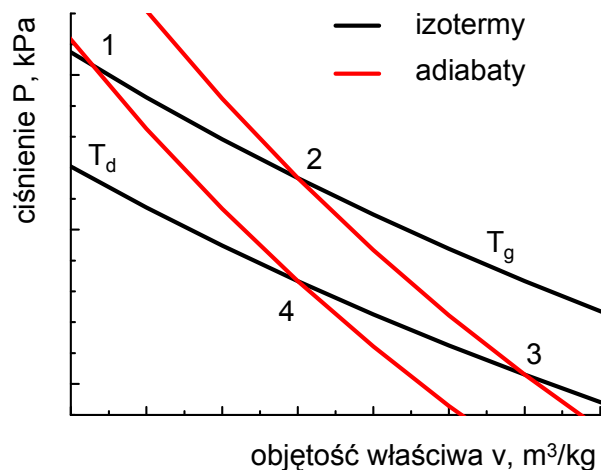
$$Q_g \geq Q_d.$$

Z II zasady:

$$\eta = 1 - \frac{Q_d}{Q_g} = 1 - \frac{T_d}{T_g} \Rightarrow \frac{Q_d}{Q_g} = \frac{T_d}{T_g} \Rightarrow \frac{Q_g}{T_g} = \frac{Q_d}{T_d} \quad (2)$$

z czego za chwilę skorzystamy.

Rys. 13.2. Obieg Carnota dla gazu doskonałego. Czerwonymi linie są adiabatami (rozprężanie $2 \rightarrow 3$, temperatura spada z T_g do T_d i sprężanie $4 \rightarrow 1$, temperatura rośnie od T_d do T_g) a czarne izotermami ($1 \rightarrow 2$, pobór ciepła ze zbiornika górnego o temperaturze T_g i $3 \rightarrow 4$, oddawanie ciepła do zbiornika dolnego o temperaturze T_d).



Obliczamy całkę okrężną $\oint \frac{\delta Q}{T}$ dla odwracalnego silnika cieplnego:

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

gdzie skorzystaliśmy z (2). Przemiany i stany występujące w powyższym równaniu pokazano na Rys. 13.2.

Mamy zatem:

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

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

W granicznym przypadku, dla $T_d \rightarrow T_g$:

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

a całka okrężna i tak jest równa 0:

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

dla wszystkich T (oczywiście silnik ma być silnikiem, więc zawsze $T_g \geq T_d$).

Dla wszystkich odwracalnych silników cieplnych:

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

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0' \quad (4)$$

nierówność Clausiusa jest spełniona.

Dla silnika nieodwracalnego pracującego pomiędzy T_g i T_d pobierającego Q_g :

$$W' < W$$

a ponieważ:

$$W = Q_g - Q_d \quad \text{i} \quad W' = Q_g - Q'_d$$

musi zachodzić:

$$Q_g - Q'_d < Q_g - Q_d,$$

a zatem:

$$Q'_d > Q_d. \quad (5)$$

Dla silnika nieodwracalnego

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

gdzie druga nierówność wynika z (5) i (3).

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

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

Tak więc, dla wszystkich silników nieodwracalnych:

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

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

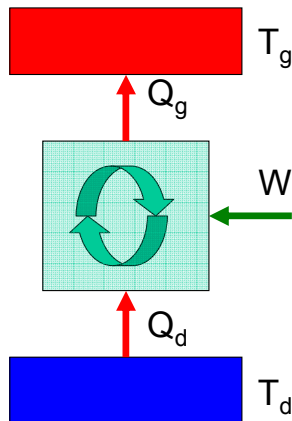
a dla wszystkich silników, odwracalnych i nieodwracalnych czyli wszystkich obiegów prawobieżnych:

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

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

nierówność Clausiusa jest spełniona.

Rozpatrzmy teraz odwracalną chłodziarkę, czyli uwzględnimy obiegi lewobieżne. Jak pokazano na Rys. 13.3, chłodziarka pracuje pomiędzy źródłem dolnym o temperaturze T_d i górnym o temperaturze T_g



Rys. 13.3. Chłodziarka odwracalna. Chłodziarka pobiera ciepło Q_d ze źródła dolnego o temperaturze T_d i oddaje ciepło Q_g do źródła górnego o temperaturze T_g . Do pracy chłodziarki niezbędna jest także dostarczana z zewnątrz praca W .

Z I zasady:

$$W + Q_d = Q_g$$

a więc $Q_g > Q_d$ choć, dla $T_g \rightarrow T_d$, $Q_g \rightarrow Q_d$.

Mamy zatem:

$$\oint \delta Q = \int_2^1 \delta Q + \int_3^4 \delta Q = -Q_g + Q_d \leq 0.$$

Z II zasady:

$$\frac{Q_d}{T_d} = \frac{Q_g}{T_g} \Rightarrow -\frac{Q_g}{T_g} + \frac{Q_d}{T_d} = 0 \quad (6)$$

skąd:

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

Podsumowując, dla wszystkich odwracalnych chłodziarek (obiegów lewobieżnych):

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

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

Nierówność Clausiusa (w wersji równość) obowiązuje także obiegów lewobieźnych odwracalnych.

Dla chłodziarki nieodwracalnej pracującej pomiędzy T_d i T_g pobierającej Q_d :

$$W' > W$$

a ponieważ:

$$W = Q_g - Q_d \quad \text{i} \quad W' = Q'_g - Q_d$$

musi zachodzić:

$$Q'_g - Q_d > Q_g - Q_d$$

co oznacza, że:

$$Q'_g > Q_g \quad (7)$$

co wykorzystamy za chwilę.

Tak więc, dla chłodziarki nieodwracalnej:

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

przy czym druga nierówność wynika z (6) i (7).

Rozpatrzmy przypadki graniczne; zaczniemy od malejącej nieodwracalności (przy ustalonych T_d , T_g i Q_d). Gdy: $W' \rightarrow W$ i, w konsekwencji $Q'_g \rightarrow Q_g$, niezmiennie mamy:

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

Dla ustalonych T_d , T_g i Q_d , gdy nieodwracalność rośnie, $W' \rightarrow \infty$ i, w konsekwencji $Q'_g \rightarrow \infty$ ciągle mamy:

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

Dla wszystkich chłodziarek nieodwracalnych (obiegów lewobieźnych):

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

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

a dla wszystkich chłodziarek, odwracalnych i nieodwracalnych:

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

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

Podsumowując, dla wszystkich możliwych obiegów: $\oint \delta Q \leq 0$, zachodzi:

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

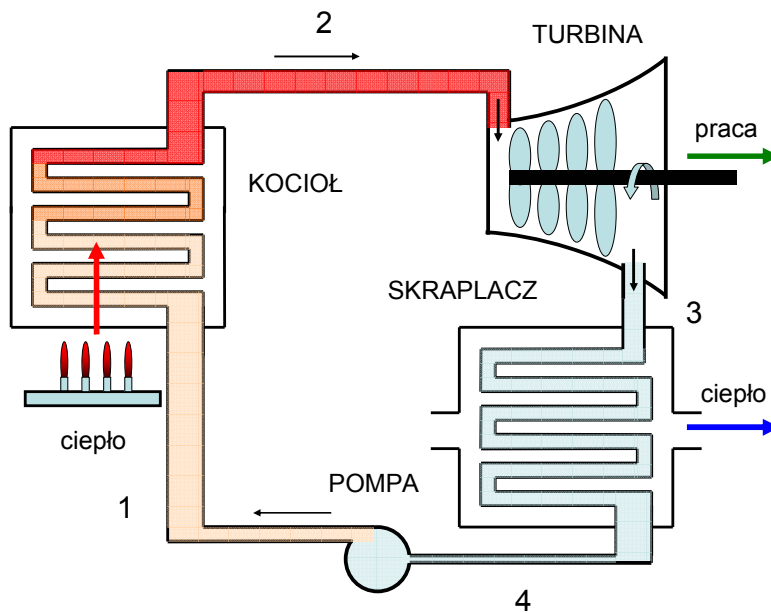
przy czym równość zachodzi dla obiegów odwracalnych.

Udowodniliśmy nierówność Clausiusa.

1.1.1. Nierówność Clausiusa jako test zgodności obiegu z II zasadą termodynamiki

Nierówność Clausiusa daje możliwość weryfikacji, czy dany proces (obieg) jest czy nie jest zgodny z II zasadą termodynamiki.

Przykład. Sprawdzić zgodność działania prostej siłowni parowej pokazanej na Rys. 13.4 z II zasadą termodynamiki.



Rys. 13.4. Prosta siłownia parowa. Parametry pary w poszczególnych lokalizacjach podano w tabeli.

Tabela 1. Parametry pary w najważniejszych lokalizacjach siłowni parowej

Lokalizacja	x (stopień suchości)	ciśnienie P, MPa
1	0	0,7
2	1	0,7
3	0,9	0,015
4	0,1	0,015

Ponieważ transfer ciepła zachodzi w procesach $1 \rightarrow 2$ i $3 \rightarrow 4$ całka okrężna będzie równa:

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

Procesy te to izotermiczne pobieranie ciepła ze źródła górnego o temperaturze $T_{1(2)}$ i izotermiczne oddawanie ciepła do źródła dolnego o temperaturze $T_{3(4)}$. Mamy zatem:

$$\begin{aligned} \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_3^4 \frac{\delta Q}{T} &= \frac{1}{T_{1(2)}} \int_1^2 \delta Q + \frac{1}{T_{3(4)}} \int_3^4 \delta Q = m \cdot \left(\frac{h_2 - h_1}{T_1} + \frac{h_4 - h_3}{T_3} \right) = \\ m \cdot \left(\frac{2763.5 - 697.22}{438.15} + \frac{463.13 - 2361.71}{327.09} \right) &= -1.089 \cdot m \text{ kJ/K} < 0 \end{aligned}$$

Przebieg procesu w rozpatrywanej siłowni parowej jest zgodny z II zasadą termodynamiki.

1.2. Entropia; definicja

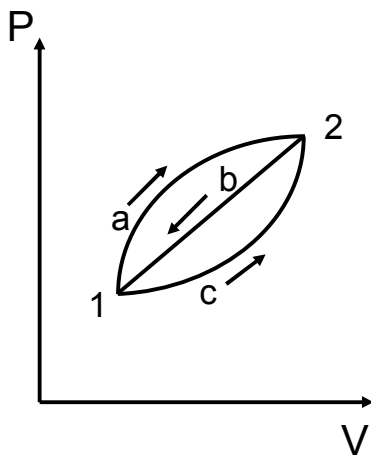
Definicja entropii jest oparta na II zasadzie termodynamiki, tzn. nierówności Clausiusa:

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

Dla obiegu odwracalnego nierówność Clausiusa staje się równością:

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

Rozpatrzmy obiegi pokazane na Rys. 13.5.



Rys. 13.5. Rysunek pomocniczy do dowodu, że entropia jest funkcją stanu.

Pomiędzy stanami 1 i 2 mogą zachodzić różne procesy. Wszystkie trzy pokazane procesy, a, b i c, są odwracalne. Proces a prowadzi ze stanu 1 do 2. Proces b jest procesem odwrotnym do procesu a, zaczyna się od stanu 2 i kończy na stanie 1. Proces c jest dowolnym procesem odwracalnym łączącym stany 1 i 2.

Korzystając z tych procesów, skonstruujemy dwa różne obiegi zamknięte i odwracalne, do których zastosujemy nierówność Clausiusa.

$$\text{I obieg: } 1 \xrightarrow{a} 2, 2 \xrightarrow{b} 1 \quad \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_a + \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_b = 0$$

$$\text{II obieg: } 1 \xrightarrow{c} 2, 2 \xrightarrow{b} 1 \quad \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_c + \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_b = 0$$

Odejmując stronami równania dla obu obiegow otrzymujemy:

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

a ponieważ proces c był dowolny, więc:

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

Wniosek jest oczywisty; wartość całki:

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

nie zależy od wyboru drogi pomiędzy stanami 1 i 2.

Ponieważ wartość tej całki zależy od stanów 1 i 2, zatem musi być ona równa różnicy dwóch liczb określonych dla stanów 1 i 2. Liczby te muszą być wartościami pewnej funkcji, która jest funkcją stanu. Mamy więc:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{odwr}} \quad \text{lub} \quad dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{odwr}} \quad (7)$$

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 lub h) określa stan układu.

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

1.3. Entropia w przemianie nieodwracalnej; po raz pierwszy (będzie więcej).

Ponieważ entropia jest funkcją stanu, nie ma znaczenia czy proces prowadzący ze stanu 1 do stanu 2 jest odwracalny czy nieodwracalny. Jednak aby obliczyć różnicę entropii w tych stanach musimy policzyć całkę:

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

dla jakiejś przemiany odwracalnej prowadzącej ze stanu 1 do stanu 2, bo tylko dla przemiany odwracalnej wartość tej całki jest równa różnicy wartości funkcji stanu S (entropii):

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

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:

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

dla tej konkretnej przemiany odwracalnej.

Jeśli odwracalna przemiana jest izotermiczna:

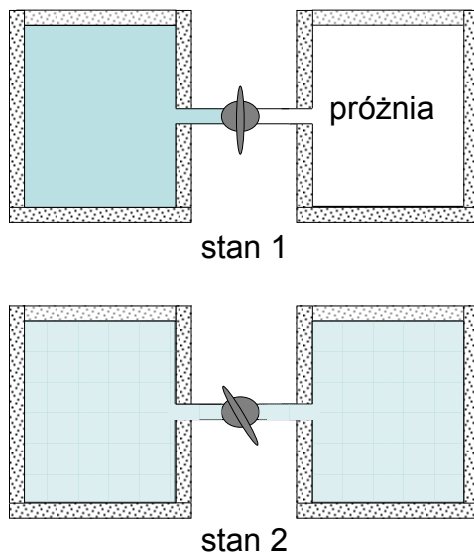
$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T}.$$

Jeśli zmiana temperatury jest nieduża, lub wystarcza nam wartość przybliżona lub/i nie umiemy wyliczyć całki, można skorzystać z przybliżenia:

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

1.4. Entropia w procesie rozprężania swobodnego i odwracalnego rozprężania izotermicznego gazu doskonałego

Zastosujemy naszą aktualną wiedzę o entropii do wyliczenia zmiany entropii w procesie nieodwracalnym. Zajmiemy się rozprężaniem swobodnym gazu doskonałego. Dwa stany układu, w którym zachodzi rozprężanie swobodne pokazano na Rys. 13.6.



Rys. 13.6. Nieodwracalne rozprężanie swobodne gazu doskonałego. W stanie 1 cały gaz znajduje się w pierwszym pojemniku. Drugi pojemnik jest odpompowany. Oba pojemniki są połączone rurką z kranem. Po odkręceniu kranu gaz wypełnia oba pojemniki i po dostatecznie długim czasie osiąga stan równowagi termodynamicznej 2. Objętość obu pojemników jest jednakowa.

Dla gazu doskonałego:

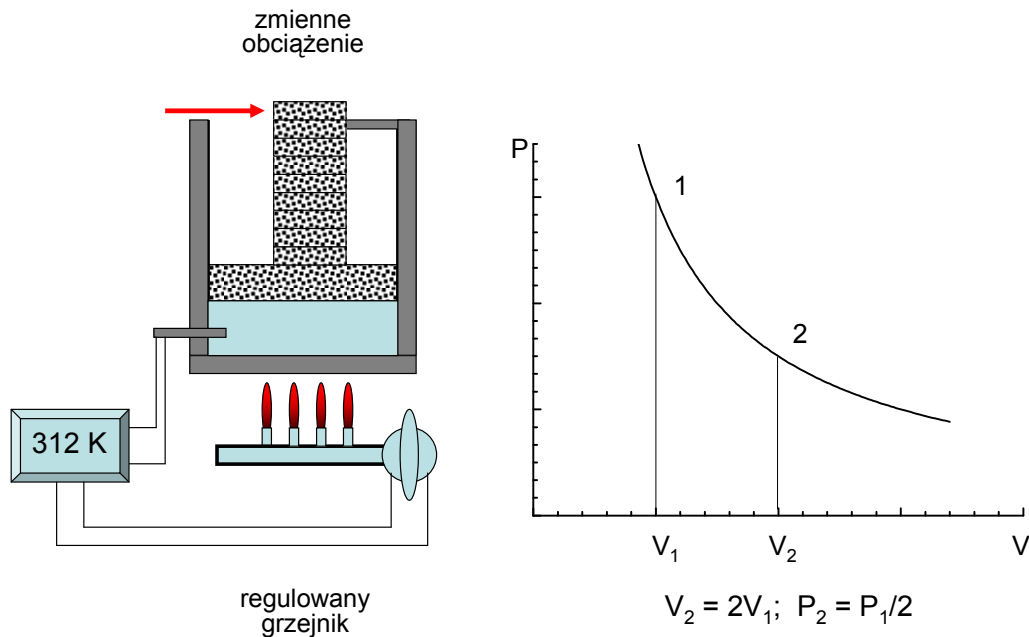
$$V_2 = 2V_1; T_2 = T_1; P_2 = P_1/2$$

Równość temperatur została potwierdzona w doświadczeniu Joule'a – Thomsona. Gdyby pojemniki nie były izolowane termicznie, równowaga termodynamiczna byłaby osiągnięta nawet szybciej (pojemnik pierwszy pobrałby z otoczenia tyle samo ciepła ile oddałby pojemnik drugi; w konsekwencji nie byłoby transferów ciepła netto). Warto także zwrócić uwagę, że (jak się za chwilę przekonamy) chociaż układ ten efektywnie nie wymienia ciepła z otoczeniem to jednak przemianie towarzyszy zmiana (wzrost) entropii układu. Jeśli wzrost entropii w układzie nie jest spowodowany wymianą ciepła lub masy z otoczeniem to mówimy, że entropia jest w układzie generowana (i kojarzymy to z nieodwracalnością przemiany).

Swobodne rozprężanie jest przemianą nieodwracalną; nie można przecież oczekiwać, że po przemianie $1 \rightarrow 2$ proces się odwróci i gaz 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 przeprowadzenie tej przemiany w kierunku odwrotnym.

Aby wyliczyć zmianę entropii w procesie rozprężania swobodnego wykorzystamy fakt, że stan 1 i 2 mogą być stanami odwracalnej przemiany izotermicznej.

Przemianę tę zrealizować można w układzie pokazanym na Rys. 13.7.



Rys. 13.7. Realizacja przemiany izotermicznej pomiędzy stanami 1 i 2, które są także stanami początkowym i końcowym dla rozprężania swobodnego, pokazanego na Rys. 13.6. Malejące obciążenie tłoka powoduje rozprężanie gazu w cylindrze; obniżaniu się temperatury zapobiega kontrolowany przez czujnik temperatury układ sterujący połączony z grzejnikiem.

Ponieważ przemiana ta jest odwracalna:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q. \quad (8)$$

Z I zasady dla przemiany izotermicznej:

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q - \delta W = 0 \\ \delta Q &= \delta W = PdV \end{aligned} \quad (9)$$

Podstawiając (9) do (8) i wykorzystując równanie stanu gazu doskonałego otrzymamy:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{1}{T} \int_1^2 PdV = \frac{1}{T} \int_{V_1}^{V_2} \frac{n\bar{R}T}{V} dV = \\ n\bar{R} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} &= n\bar{R} \ln \frac{V_2}{V_1} = Nk \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned} \quad (10)$$

gdzie $\bar{R}$ to uniwersalna stała gazowa (w kJ/kmol·K), a n to liczba kmoli gazu.

Dla $V_2 = 2V_1$:

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

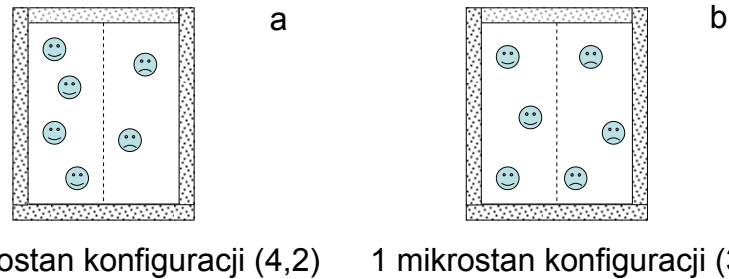
a więc zmiana entropii pomiędzy stanami 1 i 2 jest różna od zera (także dla rozprężania swobodnego, dla którego nie ma wymiany ciepła pomiędzy układem i otoczeniem).

Pokażemy, że taki sam wynik dostaniemy dla statystycznej interpretacji entropii

1.5. Entropia w ujęciu statystycznym

Zastosujemy teraz statystyczne podejście do problemu rozkładu cząsteczek gazu pomiędzy dwoma połówkami izolowanego zbiornika. Układ taki jest bardzo podobny do układu dwóch połączonych pojemników pokazanych na Rys. 13.6.

Rozważymy dokładniej sytuację, gdy liczba cząsteczek gazu wynosi 6. Na Rys. 13.8 pokazujemy dwa mikrostanu dwóch różnych konfiguracji.



Rys. 13.8. Pojemnik z gazem dzielimy na dwie równe objętościowo części. Rozważamy wszystkie możliwe rozkłady skończonej liczby cząsteczek gazu pomiędzy tymi dwoma połówkami. Zakładamy, że całkowita liczba cząsteczek gazu wynosi 6. Na rysunku pokazano a) jeden z piętnastu mikrostanów konfiguracji (4,2), b) jeden z dwudziestu mikrostanów konfiguracji (3,3).

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

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

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

Liczba mikrostanów odpowiadających danej konfiguracji (n1,n2) to wielokrotność tej konfiguracji W.

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

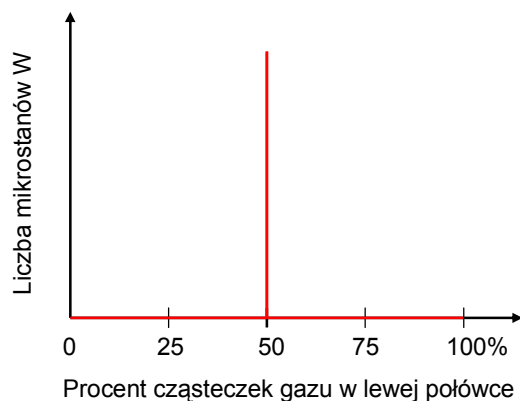
a prawdopodobieństwo danej konfiguracji będzie równe:

$$P(n_1, n_2) = \frac{W(n_1, n_2)}{\sum_{i,j} W(i, j)}.$$

Dla tak niewielkiej liczby cząsteczek rozkład ten ma co prawda maksimum dla równego podziału cząsteczek pomiędzy dwie połówki, ale prawdopodobieństwo jest znaczące także dla innych konfiguracji.

Sytuacja zmienia się bardzo silnie dla rosnącej liczby cząsteczek.

Na Rys. 13.9 pokazano 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.



Rys. 13.9. Liczba mikrostanów w konfiguracjach odpowiadających odpowiedniej procentowej zawartości cząsteczek w lewej połowie pojemnika z gazem dla bardzo dużej liczby cząsteczek.

Zaproponowany przez Boltzmanna związek pomiędzy entropią danego stanu a liczbą mikrostanów W w konfiguracji odpowiadającej danemu stanowi jest następujący:

$$S = k \ln W \quad \text{wzór Boltzmanna na entropię} \quad (11)$$

gdzie k jest stałą Boltzmanna. Stan termodynamiczny, cechujący się dużą liczbą równoważnych mikrostanów będzie z jednej strony stanem o wysokiej entropii, z drugiej o wysokim stopniu nieuporządkowania. Entropia zatem jest miarą nieuporządkowania układu termodynamicznego na poziomie molekularnym. Jak pokazuje przykład z rozprężaniem swobodnym, spontaniczne (samorzutne) procesy w układzie powodują wzrost entropii. Mało prawdopodobne są procesy odwrotne.

Bardzo przydatny w konkretnych rachunkach związanych ze wzorem Boltzmanna jest wzór Sterlinga:

$$\ln N! \approx N(\ln N) - N.$$

Przykład 1.

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.

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

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

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

Jak widzimy prawdopodobieństwo równego rozkładu liczby cząsteczek gazu pomiędzy dwie połówki zbiornika jest znacznie większe niż prawdopodobieństwo, że wszystkie cząsteczki znajdą się w tej samej połowie zbiornika.

Przykład 2.

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:

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

Sprawdźmy, że korzystając ze statystycznej interpretacji entropii otrzymamy ten sam wynik:

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

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

Stosując wzór Stirlinga otrzymujemy:

$$S_2 - S_1 = k(\ln N! - 2 \cdot k \ln(N/2)!) - k \ln 1$$

$$k \left(N \ln N - N - 2 \cdot \left(\frac{N}{2} \ln \frac{N}{2} - \frac{N}{2} \right) \right)$$

$$= kN \left(\ln N - \ln \frac{N}{2} \right) = Nk \ln 2 = n\bar{R} \ln 2$$

a więc dokładnie taki sam wynik jaki dostaliśmy wcześniej.

1.6. Zmiany entropii gazu doskonałego i półdoskonałego podczas dowolnej przemiany odwracalnej w układzie zamkniętym

Wybieramy stan początkowy 1 jako (T_1, V_1) i stan końcowy 2 jako (T_2, V_2) . Przyjmujemy $T_1 \neq T_2$ i $V_1 \neq V_2$ i nie precyzujemy drogi czyli przemiana czynnika termodynamicznego w rozpatrywanym układzie zamkniętym jest dowolna (ale quasistatyczna czyli odwracalna).

Z pierwszej zasady termodynamiki:

$$dU = \delta Q - \delta W; \quad \delta Q = dU + \delta W.$$

Dla gazu doskonałego:

$$dU = nC_V dT; \quad \delta W = PdV = n\bar{R}T \frac{dV}{V},$$

gdzie n jest liczbą moli (kmoli) gazu, a $\bar{R}$ uniwersalną stałą gazową. Po podstawieniu:

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

a po podzieleniu przez T otrzymujemy:

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

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

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 dS = \int_1^2 nC_V \frac{dT}{T} + \int_1^2 n\bar{R} \frac{dV}{V} = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + n\bar{R} \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (12)$$

A zatem:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + n\bar{R} \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (13)$$

niezależnie od przemiany gazu doskonałego prowadzącej z 1 do 2.

Dla gazu półdoskonałego uwzględnić musimy zależność ciepła właściwego C_V od temperatury. Wzór (12) przyjmie zatem postać:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = n \int_1^2 C_V \frac{dT}{T} + n\bar{R} \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Oczywiście wyrażenie to przechodzi w wyrażenie (13) dla C_V niezależnego od T . Całkę

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

można obliczyć, biorąc analityczne wyrażenia przybliżające C_V choć najwygodniej jest wykorzystać tablice, dla sporządzenia których obliczenia takie zostały wykonane. Najczęściej jednak korzysta się z tablic z całą C_p a nie z C_V (analityczne wyrażenia na C_p zostały podane np. w Tabeli A6, SBvW).

Wykorzystamy zatem wyrażenie:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = nC_V \frac{dT}{T} + n\bar{R} \frac{dV}{V} = n(C_p - \bar{R}) \frac{dT}{T} + n\bar{R} \frac{dV}{V}$$

by otrzymać:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = nC_p \frac{dT}{T} - n\bar{R} \left(\frac{dT}{T} - \frac{dV}{V} \right)$$

a po uwzględnieniu równania stanu gazu doskonałego (i półdoskonałego):

$$PV = n\bar{R}T$$

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

mamy:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = nC_p \frac{dT}{T} - n\bar{R} \left(\frac{dT}{T} - \frac{dV}{V} \right) = nC_p \frac{dT}{T} - n\bar{R} \frac{dP}{P}. \quad (13')$$

Po scałkowaniu od stanu początkowego do końcowego otrzymamy:

$$\begin{aligned} S(2) - S(1) &= n \int_1^2 \frac{C_p}{T} dT - \int_1^2 n\bar{R} \frac{dP}{P} = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT + n \int_{T_0}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT - n\bar{R} \ln \frac{P_2}{P_1}, \\ &= n \left(s_{T_2}^0(2) - s_{T_1}^0(1) \right) - n\bar{R} \ln \frac{P_2}{P_1}, \end{aligned} \quad (14)$$

gdzie całka:

$$s_T^0 = \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (15)$$

jest stabilizowaną funkcją jednej zmiennej T (np. dla powietrza zobacz Tabelę A7 SBvW, dla szeregu innych gazów zobacz także Tabelę A8, tamże). Wartości w tych tabelach zostały

podane dla ciśnienia 0,1 MPa. Dla innych ciśnień wartość odczytaną z tabeli należy skorygować o poprawkę:

$$-n\bar{R} \ln \frac{P_2}{P_1},$$

gwarantującą uwzględnienie zależności entropii także od ciśnienia P .

1.7. Zmiany entropii dla cieczy i ciała stałego

Rozważamy infinitesimalną zmianę stanu substancji nieściśliwej w trakcie przemiany odwracalnej.

Z I zasady termodynamiki (na jednostkę masy rozpatrywanej substancji, powiedzmy 1 kg):

$$\delta q = du + Pdv \approx du$$

gdyż zmiany objętości właściwej dla cieczy i ciała stałego są nieduże. W równaniu tym 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:

$$s_2 - s_1 = C \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (16)$$

a jeśli zależy, to:

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{C(T)}{T} dT \quad (17)$$

gdzie przy całkowaniu należy skorzystać z przybliżonych analitycznych wzorów na C .

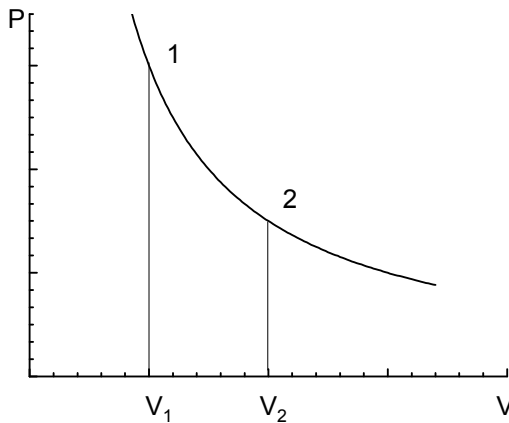
1.8. Czy entropia może maleć?

(może, ale nie w układzie izolowanym)

Pokazaliśmy, że dla izotermicznego odwracalnego rozprężania gazu doskonałego (Rys. 13.10) entropia rośnie:

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

gdyż $\delta Q > 0$ i $V_2 > V_1$.



Rys. 13.10. Izotermiczne odwracalne rozprężanie gazu doskonałego. Stan 1 to stan początkowy, stan 2 to stan końcowy.

Oznacza to jednak, że dla przemiany odwrotnej, czyli izotermicznego odwracalnego sprężania, entropia będzie maleć (wynika to z nierówności Clausiusa ale i z rachunku, 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 zmiana entropii 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} dla przemiany odwracalnej różnią się nieskończenie małe, $T_{\text{gaz}} \approx T_{\text{zb}}$.

Dla odwracalnego sprężania izotermicznego, z tych samych powodów:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{gaz}} + \Delta S_{\text{zb}} = - \int_2^1 \frac{dQ_{\text{gaz}}}{T_{\text{gaz}}} + \int_2^1 \frac{dQ_{\text{zb}}}{T_{\text{zb}}} \approx 0.$$

Entropia układu izolowanego nie zmienia się w przemianie odwracalnej. Gdy zachodzi przemiana nieodwracalna (jak np. rozprężanie swobodne), 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). Powróćmy do tych zagadnień jeszcze raz w następnym rozdziale.

Końcowy wniosek jest taki:

Entropia układu izolowanego nigdy nie maleje:

$$\Delta S \geq 0. \quad (18)$$

Entropia układu jest nie tylko miarą nieuporządkowania tego układu; jej zmiany są także miarą nieodwracalności zachodzących w nim procesów.

Jest to jeszcze jedno sformułowanie II zasady termodynamiki.

Inne, z którymi spotkaliśmy się wcześniej to:

sformułowanie Kelvina – Plancka (o silniku idealnym),

sformułowanie Clausiusa (o chłodziarce idealnej)

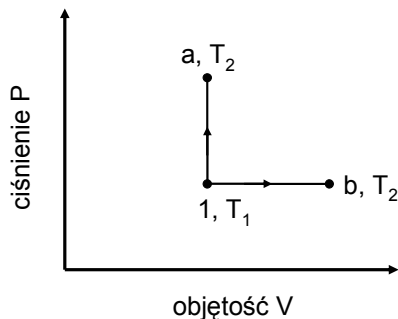
i nierówność Clausiusa, która stanowi podstawę dla wprowadzenia entropii a także kryterium, pozwalające ocenić zgodność danego procesu lub obiegu z II zasadą termodynamiki.

Sprawdzian 1

Woda jest ogrzewana za pomocą kuchenki. Uszereguj 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?