

Rozdział 14

1. Zmiana entropii w przemianach odwracalnych

1.1. Przemiany obiegu Carnota

1.2. Sprężanie gazu półdoskonałego ze schładzaniem

1.3. Izobaryczne wytwarzanie i przegrzewanie pary technicznej

2. Przemiany izentropowe gazu doskonałego i półdoskonałego

2.1. Przykład: silnik spalinowy (model standardowy z powietrzem)

3. Izentropowe sprężanie pary (na przykładzie R-134a)

4. Równania Gibbsa

5. Zmiana entropii masy kontrolnej w przemianie nieodwracalnej

5.1. Generacja entropii w układzie zamkniętym

5.2. Generacja entropii; transfer ciepła przy skończonej różnicy temperatur

6. Zasada wzrostu entropii; II zasada termodynamiki

7. Zmiany entropii masy kontrolnej w czasie; równanie kinetyczne

1. Zmiana entropii w przemianach odwracalnych

Nierówność Clausiusa:

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

staje się równością dla obiegów odwracalnych:

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

co prowadzi do funkcji stanu S zwanej entropią (wykład 13). Dla przemiany odwracalnej $1 \rightarrow 2$ zachodzi:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{odwr}}.$$

W tablicach termodynamicznych przyjmuje się jakiś punkt odniesienia, S_0 (np. dla wody jest to entropia wody w punkcie potrójnym). Ponieważ:

$$S_2 - S_1 = S_2 - S_0 - (S_1 - S_0) = \int_0^2 \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{odwr}} - \int_0^1 \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{odwr}}$$

dla dowolnego S_0 , mamy rzeczywiście swobodę wyboru, przynajmniej dopóki interesują nas zmiany (różnice) entropii, a nie jej wartości bezwzględne.

Możemy zatem przyjąć, że:

$$S_n \equiv S_n - S_0 = \int_0^n \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{jakaś odwr}}$$

gdzie stan odniesienia, stan 0, jest wybranym stanem czynnika (np. punkt potrójny dla wody) i taka właśnie jest procedura zastosowana w tablicach termodynamicznych.

1.1. Przemiany obiegu Carnota

Przypomnijmy, że obieg Carnota składa się z następujących czterech przemian i popatrzmy na zmiany entropii podczas tych przemian:

$1 \rightarrow 2$. Izotermiczny pobór ciepła ze źródła górnego, T_g :

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Big|_{T=T_g} = \frac{1}{T_g} \int_1^2 \delta Q = \frac{{}_1Q_2}{T_g} = \frac{Q_g}{T_g}$$

$2 \rightarrow 3$. Adiabaticzne rozprężanie (bez wymiany ciepła):

$$S_3 - S_2 = 0$$

$3 \rightarrow 4$. Izotermiczne oddawanie ciepła do źródła dolnego, T_d :

$$S_4 - S_3 = \int_3^4 \frac{\delta Q}{T} \Big|_{T=T_d} = \frac{1}{T_d} \int_3^4 \delta Q = \frac{{}_3Q_4}{T_d} = \frac{Q_d}{T_d}$$

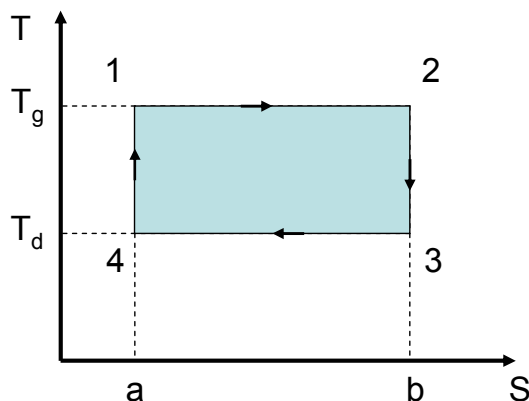
4 → 1. Adiatyczne sprężanie (bez wymiany ciepła):

$$S_1 - S_4 = 0.$$

Przemiany te zachodzą pomiędzy stanami 1, 2, 3 i 4. Zauważmy, że przemiany 2 → 3 i 4 → 1 są odwracalne i adiatyczne. Przemiany, które są jednocześnie odwracalne i adiatyczne nazywamy przemianami izentropowymi (o stałej niezmienniej entropii).

Zauważmy także, że $S_2 - S_1 = S_3 - S_4$.

Stany 1, 2, 3 i 4, a także przemiany, które pomiędzy nimi zachodzą, pokazano na Rys. 14.1.



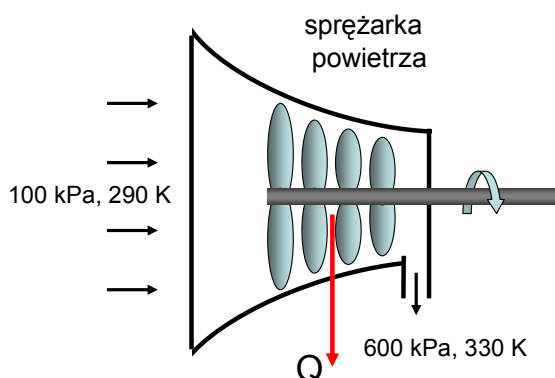
Rys. 14.1. Diagram (T,S) dla obiegu Carnota. Diagram ten przedstawia temperaturę T masy kontrolnej w funkcji entropii S.

Warto zwrócić uwagę, że na diagramie (T,S) pole pod krzywą przemiany jest równe liczbowo ciepłu wymienionemu przez układ z otoczeniem (zbiornikiem ciepła) w trakcie przemiany.

I tak pole (1,2,b,a,1) to ciepło pobrane Q_g pobrane ze zbiornika górnego o temperaturze T_g , pole (3,4,a,b,3) to ciepło Q_d oddane do zbiornika dolnego o temperaturze T_d , zaciemnione pole (1,2,3,4,1) to praca wykonana, $W = Q_g - Q_d$. Z wykresu widzimy natychmiast, że podwyższenie temperatury T_g zbiornika ciepła górnego i/lub obniżenie temperatury T_d zbiornika ciepła dolnego zwiększa pracę W uzyskaną z obiegu, a także wydajność cieplną obiegu (stosunek W/Q_g).

1.2. Sprężanie gazu półdoskonałego ze schładzaniem

Zajmiemy się zmianą entropii na przykładzie, do którego powrócimy jeszcze raz później, przy okazji bardziej szczegółowej analizy pracy w układach otwartych (praca techniczna). Chodzi o sprężanie gazu (przyjmujemy, że półdoskonałego) ze schładzaniem w trakcie sprężania. Jak się okaże schładzanie w trakcie procesu sprężania (realizowane np. w postaci sprężania dwustopniowego ze schładzaniem po pierwszym stopniu, tzw. intercooling, lub przez chłodzenie np. wodne całej sprężarki) prowadzi do podwyższenia wydajności procesu.



Rys. 14.2 Sprężanie powietrza w sprężarce odśrodkowej z uwzględnieniem straty ciepła Q.

Powietrze w sprężarce pokazanej na Rys. 14.2 jest sprężane ze stanu początkowego 1 (100 kPa, 27°C) do stanu końcowego 2 (600 kPa, 57°C). Obliczyć zmianę entropii powietrza w wyniku tego procesu przy pomocy tablic termodynamicznych.

Rozwiązanie.

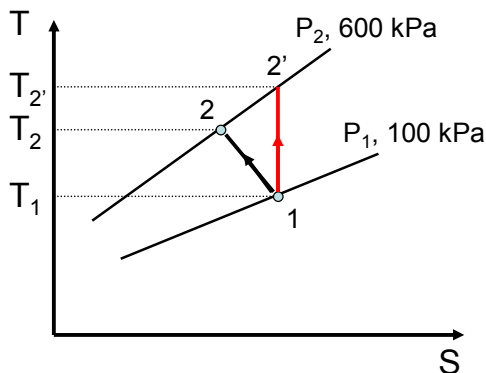
Zastosujemy wzór (14) na zmianę entropii z Rozdziału 13: $s_2 - s_1 = \left(s_{T_2}^0 - s_{T_1}^0 \right) - R \ln \frac{P_2}{P_1}$.

Wykorzystując tablice A.7 (SBvW) otrzymamy:

$$[(6,9646 - 6,8352)\text{kJ/kg}\cdot\text{K}] - (0,287\text{kJ/kg}\cdot\text{K})\cdot\ln(600\text{kPa}/100\text{kPa}) = 0,1294 - 0,287\cdot 1,7918 = -0,3848\text{kJ/kg}\cdot\text{K}$$

Gdyby nie strata ciepła Q , przemiana ($1 \rightarrow 2'$) byłaby izentropowa ($s_{2'} = s_1$) i wówczas:

$$s_{T_2}^0 = s_{T_1}^0 + R \ln \frac{P_2}{P_1} = 7,3492 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}, \text{ co odpowiada temperaturze } T_2' = 208,9^\circ\text{C} \text{ (w porównaniu z temperaturą } T_2 = 57^\circ\text{C} \text{ w przemianie ze stratą ciepła).}$$



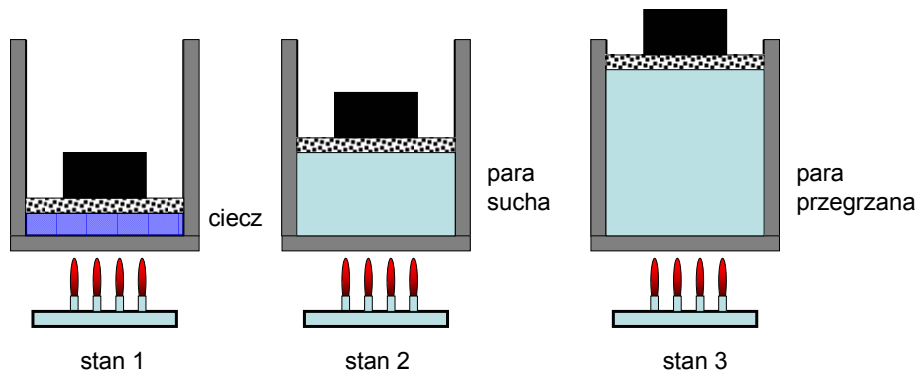
Rys. 14.3. Izentropowe (czerwona linia) i ze schładzaniem (czarna linia) sprężanie powietrza na diagramie (T,S).

Obie przemiany, sprężanie powietrza ze schładzaniem i bez (sprężanie izentropowe) pokazano na diagramie (T,S) (Rys. 14.3).

Jak można było oczekiwać, schładzanie w trakcie procesu prowadzi do niższej temperatury końcowej i niższej entropii powietrza w stanie końcowym. Jak pokażemy później, prowadzi także do niższej pracy włożonej, pomimo, że ciśnienie końcowe, osiągnięte dla obu procesów, jest takie samo.

1.3. Przykład: izobaryczne odwracalne wytwarzanie i przegrzewanie pary technicznej

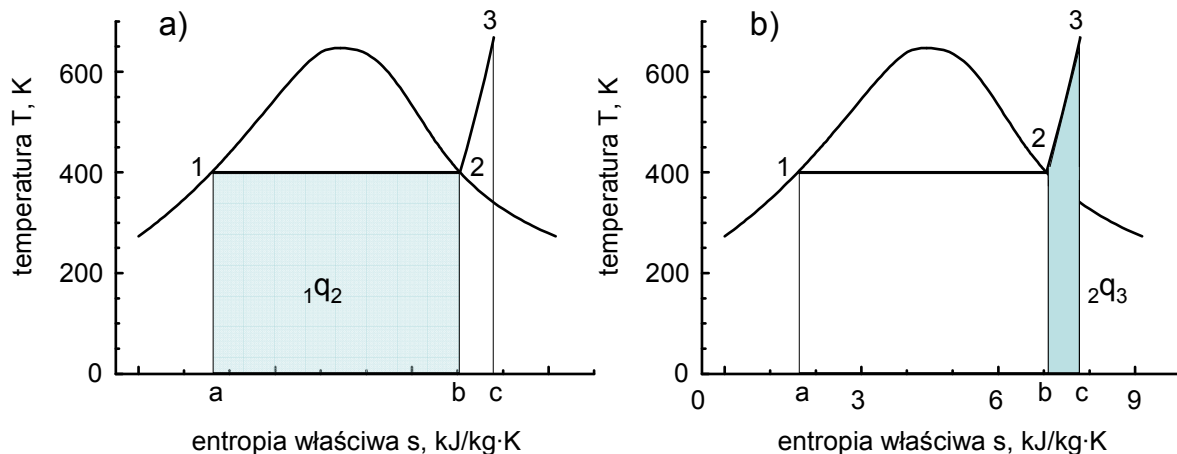
Uproszczoną realizację układu, w którym można wytworzyć, izobarycznie i odwracalnie, przegrzaną parę techniczną, pokazano na Rys. 14.2.



Rys. 14.4. Izobaryczne wytwarzanie przegrzanej pary technicznej. Na rysunku pokazano trzy stany pary w trakcie procesu, początkowy (ciecz nasycona), pośredni (para nasycona sucha) i końcowy (para przegrzana). Stałość ciśnienia pary w trakcie procesu zapewnia stałe obciążenie tłoka zamykającego cylinder.

Jest to przykład procesu, w którym mamy do czynienia z odwracalną przemianą ciecz-para wskutek dostarczania ciepła (proces przekazania ciepła może nie być odwracalny; powiemy wówczas, że proces jest wewnętrznie odwracalny i zewnętrznie nieodwracalny). Pokazane trzy stany odpowiadają cieczy nasyconej (stan 1, 400 K, 245,6 kPa, $x = 0$), parze nasyconej

suchej (stan 2, 400 K, 245,6 kPa, $x = 1$) i parze przegrzanej (stan 3, 720 K, 245,6 kPa). Diagram Molliera dla tego procesu pokazano na Rys. 14.5.



Rys. 14.5. Diagramy (T,s) dla procesu wytwarzania pary przegrzanej. W części a) pokazano przemianę izobaryczno-izotermiczną prowadzącą do stanu 2 (para sucha), w części b) przemianę izobaryczną (przegrzewanie pary suchej). Jest to przykład odwracalnego transferu ciepła do układu para-ciecz. Pole pod krzywą przemiany w obu przypadkach to ciepło przekazane do układu.

Przemiana $1 \rightarrow 2$ to przemiana izobaryczna ale także izotermiczna (temperatura układu nie wzrasta, bo całe ciepło dostarczone do układu jest zużywane na zmianę stanu skupienia masy kontrolnej). Przemianie tej towarzyszy zmiana entropii, ściśle związana z ciepłem, przetransferowanym do układu:

$$s_2 - s_1 = \frac{1}{m} \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{mT} \int_1^2 dQ = \frac{{}_1q_2}{T}.$$

gdzie T to temperatura nasycenia (wrzenia). Ciepło przekazane do układu (na 1 kg czynnika) ${}_1q_2$ będzie równe:

$${}_1q_2 = \int_1^2 \delta Q = \int_1^2 T ds = T(s_2 - s_1)$$

i jest ono równe polu powierzchni pod krzywą przemiany $1 \rightarrow 2$ (1,2,b,a,1). Iloczyn $T\Delta s$ wynosi 2182,8 kJ/kg ($400\text{K} \cdot 5,457\text{kJ/kgK}$). Liczbę tę można porównać z ciepłem ${}_1q_2$ obliczonym w inny sposób. Wiadomo, że dla przemiany izobarycznej:

$${}_1q_2 = h_2 - h_1$$

bo, z I zasady:

$${}_1q_2 = u_2 - u_1 + \int_1^2 P dv = u_2 - u_1 + P(v_2 - v_1) = {}_1(u + Pv)_2 = h_2 - h_1.$$

Z programu TEST $h_2 - h_1$ jest równe: 2183,1 kJ/kg, a więc z dużą dokładnością obie liczby są sobie równe.

Przemiana $2 \rightarrow 3$ to przegrzewanie pary. Zmiana entropii w tym procesie będzie równa:

$$s_3 - s_2 = \frac{1}{m} \int_2^3 \frac{\delta Q}{T}$$

i jej obliczenie bez całkowania jest już trudniejsze, niż dla przemiany izotermicznej (teraz temperatura nie jest stała, lecz rośnie w trakcie procesu przegrzewania).

Znając stan 2 (np. T i P, wiemy także że to para nasycona sucha) i stan 3 (P i T) możemy wyznaczyć zmianę entropii z tablic lub przy pomocy programu TEST.

Ciepło przekazane w trakcie przegrzewania:

$${}_2q_3 = \int_2^3 \delta Q = \int_2^3 T ds$$

jest polem powierzchni pod krzywą przemiany, czyli polem (2,3,c,b,2). Obliczyć ciepło przegrzewania można z I zasady:

$${}_2q_3 = u_3 - u_2 + P(v_3 - v_2) = h_3 - h_2,$$

wykorzystując fakt, że także ta część procesu przygotowania pary technicznej przebiega przy stałym ciśnieniu (izobarycznie).

Z programu TEST: $h_3 - h_2 = {}_2q_3 = 657,17 \text{ kJ/kg}$.

Szacując pole powierzchni pod krzywą (przybliżamy to pole jako sumę pól prostokąta i trójkąta) otrzymamy, $1,20 \cdot 400 + 1,20 \cdot 160 \approx 672 \text{ kJ/kg}$, czyli mniej więcej podobny wynik.

2. Przemiany izentropowe gazu doskonałego i półdoskonałego

Skorzystamy ze wzoru (13) z Rozdziału 13, napisanego dla układu zamkniętego, w którym czynnikiem jest gaz doskonały, podlegający przemianie ze stanu 1 do stanu 2. Wzór piszemy w formie przedstawiającej zmianę entropii 1 kg gazu (entropia właściwa) w trakcie przemiany $1 \rightarrow 2$:

$$\Delta s = s_2 - s_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1)$$

We wzorze tym R jest stałą gazową (dla danego gazu), a C_V jest ciepłem właściwym przy stałej objętości wyrażonym w kJ/kg·K. Parametry T i V opisują stan termodynamiczny gazu.

Przechodząc do parametrów T i P (zastępując C_V przez C_P i wykorzystując równanie stanu gazu doskonałego) otrzymamy ze wzoru (13') z Rozdziału 13:

$$\Delta s = s_2 - s_1 = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}. \quad (1')$$

Dla przemiany zachodzącej odwracalnie i adiabatycznie (izentropowo) otrzymamy, przez przyrównanie lewej strony równań (1) i (1') do zera (czyli mamy $s_2 = s_1$):

$$1 = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{C_V} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{C_P - C_V} \quad 1 = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{C_P} \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{C_P - C_V}$$

skąd łatwo otrzymujemy wzory opisujące przemianę adiabatyczną gazu doskonałego, które otrzymaliśmy w Rozdziale 6:

$$PV^\gamma = \text{const}; \quad TV^{\gamma-1} = \text{const}; \quad T^{-\gamma}P^{\gamma-1} = \text{const} \quad \text{gdzie} \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V}.$$

Wzory te otrzymaliśmy przy założeniu, że ciepła właściwe C_P i C_V nie zależą od temperatury co pozwoliło wynieść je przed całki i otrzymać wzory (1) i (1').

Dla gazu półdoskonałego musimy uwzględnić zależność C_P i C_V od temperatury. Zmiana entropii wyrazi się wówczas wzorami:

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{C_V}{T} dT + R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{C_P}{T} dT - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Z drugiego wzoru, dla przemiany izentropowej ($s_2 = s_1$) otrzymamy:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{1}{R} \int_1^2 \frac{C_P}{T} dT = \frac{1}{R} \left(\int_{T_1}^{T_0} \frac{C_P}{T} dT + \int_{T_0}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT \right) = \frac{1}{R} (s_2^0 - s_1^0)$$

skąd:

$$\frac{P_2}{P_1} = \exp \left(\frac{1}{R} (s_2^0 - s_1^0) \right) = \frac{\exp \left(\frac{s_2^0}{R} \right)}{\exp \left(\frac{s_1^0}{R} \right)} = \frac{P_{r2}}{P_{r1}} \quad (2)$$

gdzie: $P_r(T) = \exp \left(\frac{s_T^0}{R} \right)$, a $s_T^0 = \int_{T_0}^T \frac{C_P}{T} dT$, dla przypomnienia.

$P_r(T)$ nazywamy ciśnieniem względnym (r bo relative pressure, oznaczenie używane w tablicach SBvW) a s_T^0 to entropia przy stałym ciśnieniu (Rozdział 13). Obie te wielkości są funkcjami tylko temperatury i można je wobec tego stablicować (Tabela A.7 SBvW).

Wykorzystując równanie stanu gazu (pół)doskonałego $Pv = RT$, otrzymamy dla objętości właściwych:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{RT_2}{P_2} \frac{P_1}{RT_1} = \frac{T_2}{T_1} \frac{P_1}{P_2} = \frac{T_2}{T_1} \frac{P_{r1}}{P_{r2}} = \frac{T_2/P_{r2}}{T_1/P_{r1}} = \frac{v_{r2}}{v_{r1}} \quad (3)$$

gdzie wielkość $v_r = T/P_r$ to objętość właściwa względna (relative specific volume), która, podobnie jak P_r , zależy tylko od temperatury i jest stablicowana (Tabela A.7 SBvW dla powietrza).

2.1. Przykład: silnik spalinowy (model standardowy z powietrzem)

W modelu standardowym silników spalinowych przyjmuje się, że gaz roboczy to powietrze (pomijamy paliwo i produkty spalania) i zakładamy także, że:

- 1) gaz roboczy pracuje w obiegu zamkniętym i zachowuje się jak gaz półdoskonały
- 2) wszystkie procesy tworzące obieg są odwracalne
- 3) proces spalania paliwa zastępujemy procesem dodawania ciepła z zewnętrznego źródła

4) proces usuwania spalin (wydechu) zastępujemy procesem wydalenia ciepła, który przywraca gazowi robocznemu stan początkowy.

Zadanie 1.

W rozpatrywanym silniku samochodowym temperatura i ciśnienie początkowe powietrza wynoszą 25°C i 95 kPa. Jeśli stopień sprężania V_2/V_1 w układzie cylinder – tłok wynosi 8, jaka będzie temperatura powietrza po sprężeniu? Jakie będzie ciśnienie sprężania (kompresja)?

Rozwiązanie

Zastosujemy wyprowadzone wcześniej wzory dla przemiany izentropowej:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{v_2}{v_1} = \frac{T_2}{T_1} \frac{P_1}{P_2} = \frac{v_{r2}}{v_{r1}}$$

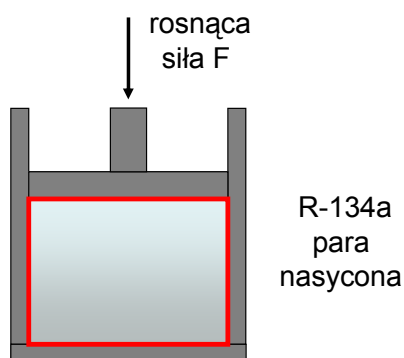
Dla $T = 298,15$ K, wartość v_r odczytana z tablic, wynosi: 182,288. A zatem v_r dla temperatury końcowej (nieznanej) wyniesie: $182,288/8 = 22,786$. Z tablicy A.7 (SbvW) odczytujemy, że temperatura końcowa sprężonego powietrza będzie zawarta pomiędzy 660 K (23,662) i 680 K (21,818). Interpolacja liniowa daje 669,6 K (396,5°C).

Ciśnienie $P_2 = P_1 \cdot (T_2/T_1) \cdot (v_{r1}/v_{r2}) = 95 \cdot (669,6/298,15) \cdot 8 = 1707$ kPa.

Wyniki z programu TEST: $T_2 = 392,3^\circ\text{C}$ i $P_2 = 1696$ kPa

3. Izentropowe sprężanie pary (na przykładzie R-134a)

Parę nasyconą R-134a o temperaturze -5°C w stanie początkowym, sprężamy w procesie izentropowym (adiabatycznym i odwracalnym), do ciśnienia 1,0 MPa. Proces przeprowadzamy w cylindrze zamkniętym tłokiem ze zmiennym obciążeniem, pokazanym na Rys. 14.6.



Rys. 14.6. Izentropowe sprężanie czynnika chłodniczego R-134a. Ze względu na rosnące ciśnienie czynnika wewnątrz cylindra, obciążenie tłoka musi odpowiednio wzrastać.

Jaka będzie temperatura sprężonego czynnika?

Oblicz pracę wykonaną w tym procesie.

Rozwiązanie.

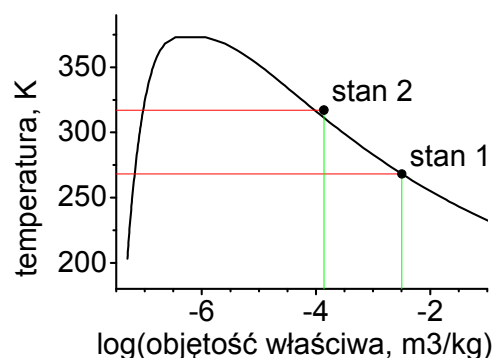
Ze względu na brak wymiany ciepła z otoczeniem I zasada sprowadza się do:

$${}_1w_2 = u_2 - u_1 \quad \text{I zasada termodynamiki,}$$

a druga przyjmie postać:

$$s_2 = s_1 \quad \text{II zasada termodynamiki.}$$

Rys. 14.7. Izentropowe sprężanie czynnika R-134a na diagramie (T,v). Na rys. pokazano stany 1 (początkowy) i stan 2. W stanie 1 czynnik jest parą nasyconą, w stanie 2, parą przegrzaną.



Program TEST. Wybieramy kalkulator PC i R-134a. Wprowadzamy dane dla stanu 1: temperatura -5°C , $x = 1$ (para nasycona). Wyliczamy. Program podaje nam $P_1 = 244,5 \text{ kPa}$, $u_1 = 226,17 \text{ kJ/kg}$, $s_1 = 0,9297 \text{ kJ/kgK}$.

Wprowadzamy stan 2: $P_2 = 1,0 \text{ MPa}$, w okienku s_2 wpisujemy $=s_1$. Wyliczamy. Otrzymujemy pozostałe parametry stanu 2. W stanie 2 czynnik jest parą przegrzaną o temp. $44,06^{\circ}\text{C}$ o energii wewnętrznej $u_2 = 254,69 \text{ kJ/kg}$.

W panelu I/O obliczamy pracę sprężania w trakcie przemiany:

$${}_1w_2 = u_2 - u_1 = 254,69 - 226,17 = 28,52 \text{ kJ/kg}$$

Stany 1 i 2 czynnika R-134a przed i po przemianie sprężania izentropowego pokazano na Rys. 14.5.

4. Równania Gibbsa

Równania Gibbsa to dwa ważne związki pomiędzy parametrami termodynamicznymi dla substancji prostej i ściśliwej:

$$\begin{aligned} TdS &= dU + PdV \\ TdS &= dH - VdP \end{aligned} \quad (4)$$

By udowodnić I relację Gibbsa skorzystamy z I zasady dla układu zamkniętego:

$$\delta Q = dU + \delta W.$$

Dla procesu odwracalnego (substancja prosta ściśliwa) w układzie zamkniętym:

$$\begin{aligned} \delta Q &= TdS \\ \delta W &= PdV \end{aligned}$$

Podstawiając do I zasady otrzymujemy I relację Gibbsa:

$$TdS = dU + PdV.$$

By udowodnić II relację Gibbsa, skorzystamy z definicji entalpii:

$$H = U + PV,$$

z której, po zrózniczkowaniu, mamy:

$$dH = dU + PdV + VdP.$$

Po podstawieniu do I relacji otrzymujemy II relację:

$$TdS = dU + PdV = dH - PdV - VdP + PdV = dH - VdP.$$

Relacje (równania) Gibbsa są bardzo przydatne, jak wkrótce zobaczymy. Chociaż otrzymaliśmy je dla przemian odwracalnych w układach zamkniętych, jednak wyrażają one relacje pomiędzy funkcjami i parametrami stanu, a więc obowiązują dla przemian odwracalnych i nieodwracalnych, w układach zamkniętych i otwartych.

5. Zmiana entropii masy kontrolnej w przemianie nieodwracalnej

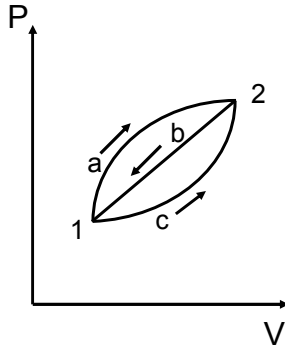
Dla obiegów nieodwracalnych obowiązuje nierówność Clausiusa:

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

a dla obiegów odwracalnych mamy równość:

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

Zastosujemy obie formy do dwóch obiegów, odwracalnego i nieodwracalnego, składających się z przemian pokazanych na Rys. 14.8.



Rys. 14.8. Procesy a i b są procesami odwracalnymi, a c jest procesem nieodwracalnym. Procesy a i c prowadzą od stanu 1 do stanu 2, proces b jest procesem odwrotnym i prowadzi od stanu 2 do stanu 1.

Z pokazanych na tym rysunku przemian: $1 \xrightarrow{a} 2, 2 \xrightarrow{b} 1$ są przemianami odwracalnymi, a przemiana: $1 \xrightarrow{c} 2$ jest nieodwracalna.

Obiegi, które rozważymy to:

1) Obieg odwracalny, składający się z procesów odwracalnych:

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

dla którego obowiązuje równość Clausiusa:

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_a + \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_b = 0. \quad (5)$$

2) Obieg nieodwracalny, składający się z procesu nieodwracalnego i odwracalnego:

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

dla którego obowiązuje nierówność Clausiusa:

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_c + \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_b < 0. \quad (6)$$

Po odjęciu stronami (5) i (6) otrzymamy:

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

czyli:

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_c < \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_a = S_2 - S_1 \quad (\text{bo a jest przemianą odwracalną})$$

lub, w formie różniczkowej:

$$\left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{nieodwr}} < dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{odwr}}. \quad (7)$$

5.1. Generacja entropii w układzie zamkniętym

Ponieważ zmiana entropii w procesie nieodwracalnym jest większa niżby to wynikało z wymiany ciepła układu z otoczeniem:

$$\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{nieodwr}} < dS$$

możemy przyjąć, że zachodzi generacja entropii w układzie (masa kontrolna) w zachodzącym procesie wynikająca z jego nieodwracalności, co można zapisać w formie równania:

$$\frac{\delta Q}{T} + \delta S_{\text{gen}} = dS$$

gdzie

$$\delta S_{\text{gen}} > 0,$$

jest entropią generowaną w układzie przez nieodwracalność zachodzącego w nim procesu.

Mamy wówczas, dla procesu nieodwracalnego:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_1^2 \delta S_{\text{gen}} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + {}_1S_2_{\text{gen}}. \quad (8)$$

Nieodwracalność procesu zachodzącego w układzie zwiększa dodatkowo entropię układu:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + {}_1S_2_{\text{gen}}.$$

Zastanowimy się nad konsekwencjami nieodwracalności dla ciepła i pracy w procesie nieodwracalnym.

Dla procesów odwracalnych w układzie zamkniętym:

$$\delta W = PdV \quad \text{ i } \quad \delta S_{\text{gen}} = 0 \Rightarrow \delta Q = TdS$$

Dla procesów nieodwracalnych:

$$TdS = \delta Q_{\text{nieodwr}} + T\delta S_{\text{gen}}, \quad (9)$$

zatem, dla procesów nieodwracalnych wzrost entropii jest większy, niżby to wynikało z wymiany ciepła z otoczeniem. Innymi słowy, ciepło wymieniane z otoczeniem w procesie nieodwracalnym jest mniejsze, niżby to wynikało ze wzrostu entropii wywołanego procesem. Różnica wynika z generacji entropii wskutek nieodwracalności procesu.

Tyle co do ciepła. Żeby rozważyć skutki nieodwracalności dla pracy generowanej w przemianie nieodwracalnej, przywołamy I zasadę termodynamiki dla przemiany nieodwracalnej w układzie zamkniętym:

$$\delta W_{\text{nieodwr}} = \delta Q_{\text{nieodwr}} - dU \quad (10)$$

Z pierwszej relacji Gibbsa dla układu zamkniętego:

$$TdS = dU + PdV$$

bierzemy dU i podstawiamy do (10). Otrzymujemy:

$$\delta W_{\text{nieodwr}} = \delta Q_{\text{nieodwr}} - TdS + PdV = PdV - T\delta S_{\text{gen}}.$$

Nieodwracalność w procesie (przemianie) obniża otrzymaną z układu pracę:

$$\delta W_{\text{nieodwr}} = PdV - T\delta S_{\text{gen}},$$

gdzie wyraz $T\delta S_{\text{gen}}$ bywa nazywany „pracą straconą”.

Podsumowując:

Dla przemian odwracalnych:

$$\delta W_{\text{odwr}} = PdV \quad \text{ i } \quad \delta Q_{\text{odwr}} = TdS, \quad (11)$$

a dla przemian nieodwracalnych:

$$\delta W_{\text{nieodwr}} = PdV - T\delta S_{\text{gen}} \quad \text{ i } \quad \delta Q_{\text{nieodwr}} = TdS - T\delta S_{\text{gen}}. \quad (12)$$

Dla układu zamkniętego (masa kontrolna) nieodwracalność procesu zwiększa entropię układu generując dodatkową entropię δS_{gen} :

$$dS = \frac{\pm \delta Q}{T} + \delta S_{\text{gen}}; \quad \delta S_{\text{gen}} > 0$$

natomiast wymiana ciepła δQ z otoczeniem może entropię układu podwyższyć lub obniżyć; ciepło wpływające do układu zwiększa entropię układu, ciepło wydalone z układu jego entropię obniża.

Dla procesu odwracalnego w układzie zamkniętym (masa kontrolna):

$$\delta S_{\text{gen}} = 0 \quad \text{ i } \quad dS = \frac{\pm \delta Q}{T};$$

entropia zmienia się wyłącznie wskutek wymiany ciepła z otoczeniem, która, tak jak dla procesu nieodwracalnego, może entropię układu podwyższyć lub obniżyć.

Dla układu izolowanego (brak wymiany ciepła z otoczeniem):

$$\delta Q = 0 \quad \text{ i } \quad dS = \delta S_{\text{gen}};$$

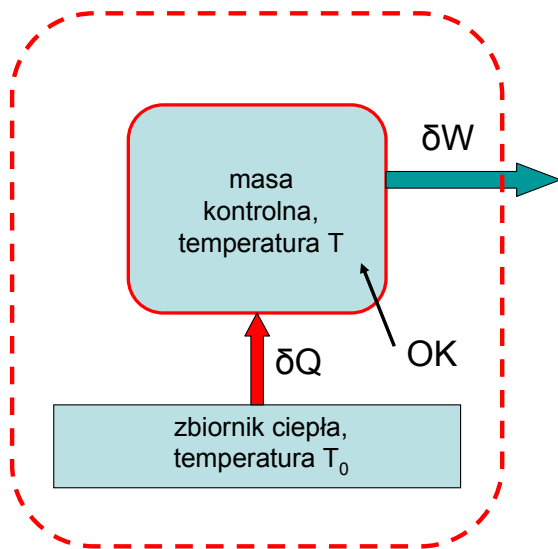
entropia w układzie izolowanym zmienia się wyłącznie wskutek nieodwracalności zachodzących w nim procesów.

Mamy zatem dla procesów zachodzących w układach zamkniętych:

- 1) jeśli $\delta S_{\text{gen}} > 0$ to proces jest nieodwracalny
- 2) jeśli $\delta S_{\text{gen}} = 0$ to proces jest odwracalny
- 3) jeśli $\delta S_{\text{gen}} < 0$ to proces nie zachodzi (jest mało prawdopodobny)

5.2. Generacja entropii; transfer ciepła przy skończonej różnicy temperatur

Rozpatrzmy proces odwracalny zachodzący w układzie zamkniętym (masa kontrolna, temperatura T) pokazany na Rys. 14.9.



Rys. 14.9. W objętości kontrolnej OK. (ciągła linia czerwona) masa kontrolna o temperaturze T przechodzi przemianę odwracalną, w trakcie której pobiera ciepło δQ ze zbiornika ciepła o temperaturze T_0 i generuje pracę δW . Choć przemiana w układzie OK jest odwracalna, entropia większego układu (czerwona przerywana linia) rośnie.

W procesie odwracalnym układ (masa kontrolna, temperatura T) wykonuje pracę δW pobierając ciepło δQ ze zbiornika ciepła o temperaturze T_0 . Zmiana entropii układu (objętość kontrolna OK) będzie równa:

$$dS_{ok} = \frac{\delta Q}{T}.$$

Zmiana entropii zbiornika wyniesie:

$$dS_{zb} = -\frac{\delta Q}{T_0}.$$

przy czym przyjmujemy, że przemiana zachodząca w zbiorniku jest odwracalna (zmieniając kierunek przepływu ciepła możemy osiągnąć stan początkowy zbiornika). Zatem zmiana entropii układu i zbiornika traktowanych łącznie jako jeden większy układ izolowany (nie wymieniający ciepła i masy z otoczeniem) wyniesie:

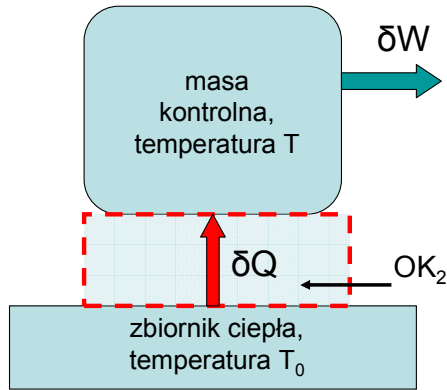
$$dS_{calk} = dS_{ok} + dS_{zb} = \frac{\delta Q}{T} - \frac{\delta Q}{T_0} = \delta Q \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) > 0 \quad (13)$$

przy czym $dS_{calk} > 0$ niezależnie od tego czy $T_0 > T$ czy $T_0 < T$ (przy odwrotnym przepływie ciepła zmienić należy także znak Q). Skoro procesy zachodzące w układzie i zbiorniku są odwracalne (nie generują entropii) i oba układy razem tworzą układ izolowany (nie wymieniający ciepła z otoczeniem), to skąd bierze się ten wzrost entropii?

Dodatkowa entropia nie jest generowana ani w układzie ani w zbiorniku. Musi być generowana poza zbiornikiem i poza układem wskutek *przepływu ciepła przy skończonej różnicy temperatur*:

$$\delta S_{gen} = \delta Q \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) > 0.$$

Aby przeanalizować tę hipotezę rozpatrzmy inną objętość kontrolną, oznaczoną jako OK_2 pokazaną na Rys. 14.10 czerwoną przerywaną kreską.



Rys. 14.10. Objętość kontrolna OK_2 obejmuje obszar, przez który przepływa strumień ciepła pomiędzy zbiornikiem ciepła i układem (masą kontrolną), pokazany czerwoną przerywaną linią.

Z jednej strony, przepływ ciepła przez OK_2 nie zmienia stanu termodynamicznego czegokolwiek, co wypełnia tę objętość (tyle samo ciepła wypływa, co wpływa), zatem:

$$dS_{ok_2} = 0. \quad (14)$$

Z drugiej strony entropia w OK_2 zmienia się wskutek przepływów ciepła:

$$dS_{ok_2} = \frac{\delta Q}{T_0} - \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{gen} \quad (15)$$

gdzie dopisaliśmy człon z generacją entropii wskutek nieodwracalności (jeśli nie będzie nieodwracalności to człon ten będzie równy zero).

Porównując (14) i (15) mamy:

$$\delta S_{gen} = \delta Q \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) > 0$$

Mamy zatem interpretację źródła nieodwracalności procesu zachodzącego w OK_2 ; jest to nieodwracalność przepływu ciepła przy skończonej różnicy temperatur.

Zwróćmy uwagę, że jest to nieodwracalność zewnętrzna względem układu i zbiornika. Entropia wynikająca z nieodwracalności jest generowana w objętości, w której zachodzi proces nieodwracalny.

6. Zasada wzrostu entropii; II zasada termodynamiki

Nieodwracalny przepływ ciepła pomiędzy różnymi częściami dowolnego układu przy skończonej różnicy temperatur to jedno ze źródeł entropii generowanej w układzie.

W układzie izolowanym, w którym zachodzą różne procesy, np. wymiany ciepła, pracy itp. pomiędzy różnymi częściami układu (stąd różne temperatury T_i):

$$\Delta S_{izol} = \underbrace{\sum_i \frac{Q_i}{T_i}}_{\text{odwr.}} + \underbrace{\sum_j S_{gen,j}}_{\text{nieodwr.}} \geq 0$$

$$\text{przy czym: } \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad \text{ i } \quad \sum_j S_{gen,j} \geq 0.$$

W przypadku transferów ciepła przy skończonej różnicy temperatur (bez pośrednictwa odwracalnego układu, jak odwracalny silnik cieplny lub pompa ciepła), związana z tym generacja entropii spowoduje, że:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} < 0 \quad \text{i musi zachodzić:} \quad \sum_j S_{\text{gen},j} > 0.$$

Jeśli w układzie izolowanym nie ma nieodwracalności (wszystkie procesy włączając transfery ciepła są odwracalne), czyli gdy:

$$\sum_j S_{\text{gen},j} = 0,$$

to także:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0.$$

W układzie izolowanym, w którym zachodzą przemiany odwracalne, wzrost entropii jednej części układu jest skompensowany obniżeniem się entropii innej części układu.

Wniosek:

W układzie izolowanym zachodzić mogą tylko te procesy, dla których entropia rośnie lub się nie zmienia.

Wniosek ten stanowi alternatywne, bardziej zaawansowane sformułowanie II zasady termodynamiki, wymagające zastosowania pojęcia entropii.

Zgodnie z tą zasadą, o ile Wszechświat jest układem izolowanym to jego entropia jest wielkością fizyczną, której zmiany wyznaczają kierunek przebiegu wszystkich procesów w nim zachodzących.

7. Zmiany entropii masy kontrolnej w czasie; równanie kinetyczne

Dla dowolnej przemiany masy kontrolnej (układ zamknięty, ujęcie masy kontrolnej, jedna temperatura T w danej chwili czasu w układzie):

$$dS_{\text{ok}} = \sum_i \frac{\delta Q_i}{T} + \sum_j \delta S_{\text{gen},j}.$$

Dzieląc przez δt i przechodząc do granicy otrzymamy:

$$\frac{dS_{\text{ok}}}{dt} = \sum_i \frac{\dot{Q}_i}{T} + \sum_j \dot{S}_{\text{gen},j}. \quad (16)$$

Ponieważ stan układu może się zmieniać w wyniku przemiany, więc oba wyrazy:

$$dS_{\text{odwr}} = \sum_i \frac{\delta Q_i}{T} \quad \text{i} \quad \frac{dS_{\text{odwr}}}{dt} = \sum_i \frac{\dot{Q}_i}{T}$$

mogą, choć nie muszą być równe zero, ale jakakolwiek nieodwracalność w układzie generuje dodatnią entropię:

$$\dot{S}_{\text{nieodwr}} = \sum_j \dot{S}_{\text{gen},j} > 0.$$

I i II zasada w ujęciu kinetycznym są ważne wtedy, gdy istotne jest jak przemiany czy procesy termodynamiczne przebiegają w czasie.