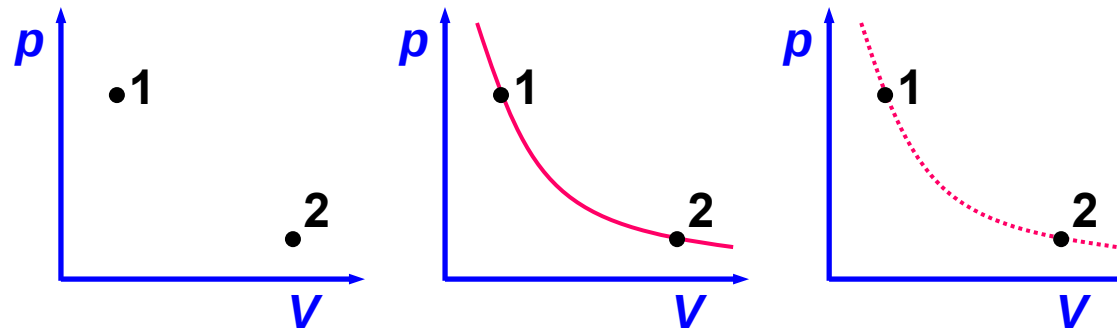


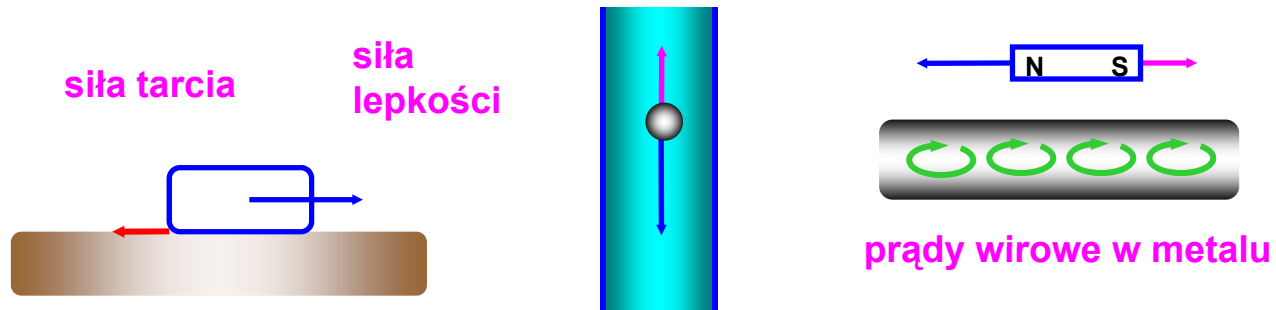
II^{ga} zasada termodynamiki

procesy odwracalne i nieodwracalne



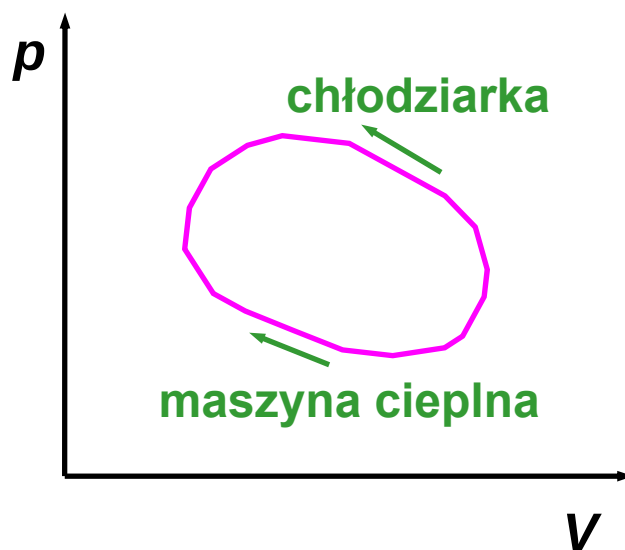
odwracalny: nieskończenie mała zmiana parametrów może odwrócić proces

procesy nieodwracalne

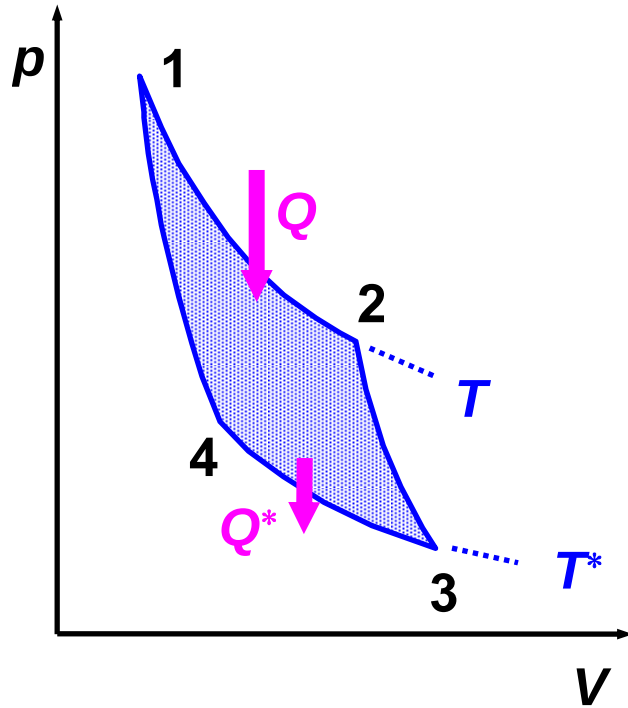


żaden proces rzeczywisty
nie może być w pełni odwracalny

cykl termodynamiczny



cykl Carnota



$$1 \rightarrow 2 \quad Q \rightarrow W_{1,2}$$

$$2 \rightarrow 3 \quad U \rightarrow W_{2,3}$$

$$3 \rightarrow 4 \quad W_{3,4} \rightarrow Q^*$$

$$4 \rightarrow 1 \quad W_{4,1} \rightarrow U$$

$$W = W_{1,2} + W_{2,3} - W_{3,4} - W_{4,1}$$

$$= W_{1,2} - W_{3,4} = Q - Q^*$$

sprawność:

$$\eta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{W}{Q} = \frac{Q - Q^*}{Q}$$

sprawność

sprawność:

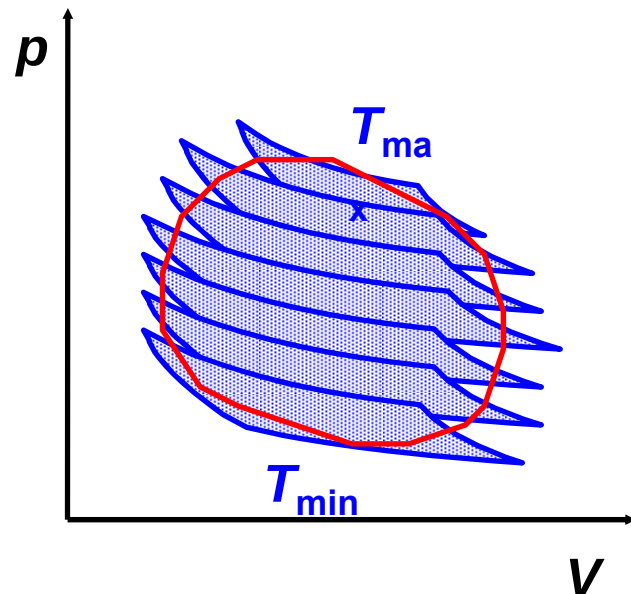
$$\eta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{W}{Q} = \frac{Q - Q^*}{Q}$$

gaz doskonały:

$$Q = \nu RT \ln \frac{V'}{V} \rightarrow \boxed{\eta_c = \frac{T - T^*}{T} < 1}$$

przykładowo:

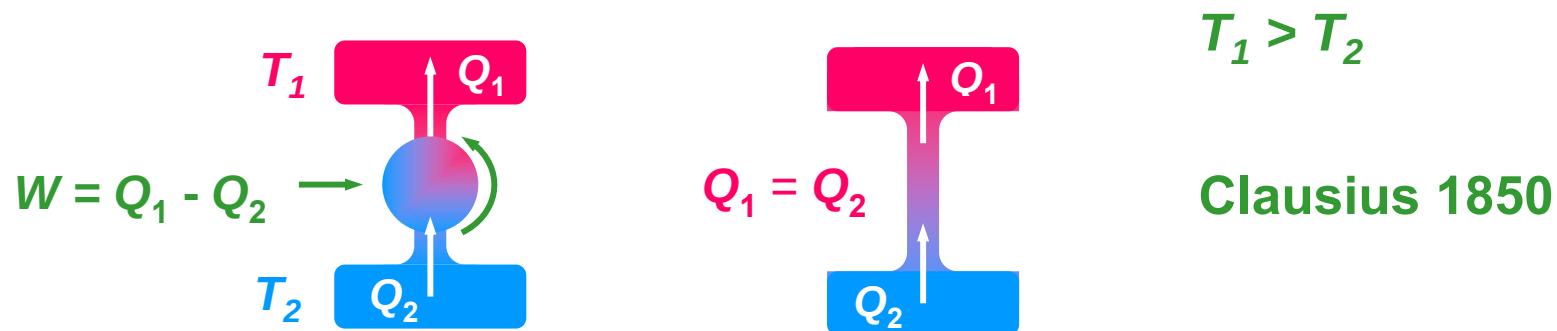
$$\left. \begin{array}{l} T = 400\text{K} \\ T^* = 300\text{K} \end{array} \right\} \eta = 25\%$$



dowolny inny cykl: $\eta \leq \eta_c$ (zasada Carnota)

nieodwracalny cykl Carnota: $\eta'_c \leq \eta_c$

II zasada termodynamiki

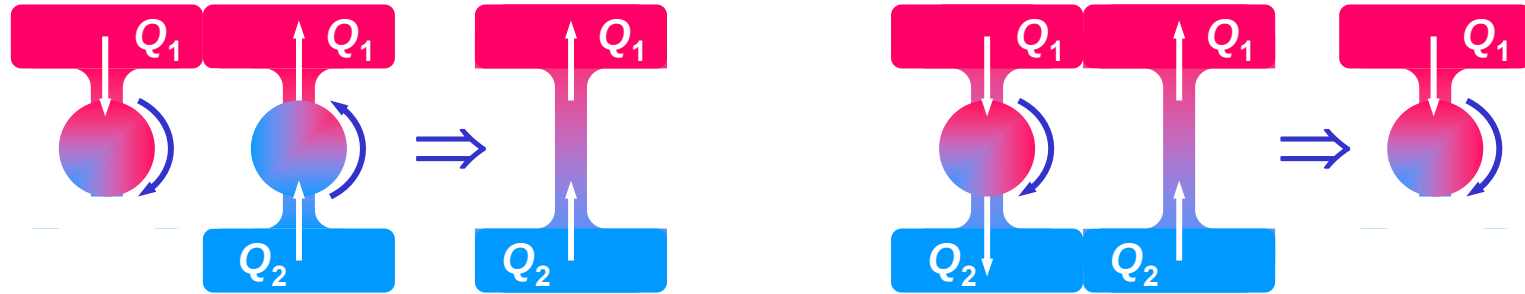


niemożliwy jest proces, którego jedynym rezultatem jest przekazanie ciepła od ciała zimniejszego do cieplejszego



niemożliwy jest proces, którego jedynym rezultatem jest zamiana ciepła na równoważną mu pracę

cd.



...również zasada Carnota jest równoważna



*Lord Kelvin, William Thomson
(1824 - 1907)*



*Rudolf Emanuel Clausius
(1822 - 1888), ur. w Koszalinie*

entropia

funkcja stanu związana z I: energia wewnętrzna U

funkcja stanu związana z II: entropia S

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \stackrel{\text{g.d.}}{=} \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

$$\frac{Q}{T} \quad \text{- ciepło zredukowane} \quad \text{ogólniej:} \quad \oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$$\text{stąd:} \quad \frac{\delta Q}{T} = dS \quad \text{różniczka zupełna}$$

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

ilościowe ujęcie II zasady termodynamiki

w procesie nieodwracalnym ($\eta^* < \eta$)

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} > 0$$

ogólniej w procesach nieodwracalnych:

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

każdemu procesowi nieodwracalnemu towarzyszy wzrost entropii

$$\Delta S = 0$$

tylko w procesie odwracalnym i adiabatycznym

np.

zmiana entropii przy przepływie (nieodwracalnym) ciepła
od ciała cieplejszego (T_1) do ciała zimniejszego (T_2)

$$T_2 \rightarrow T_0 \leftarrow T_1 \quad T_0 = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_0} \frac{\delta Q}{T} = C \int_{T_1}^{T_0} \frac{dT}{T} = C \ln \frac{T_0}{T_1}$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_0} \frac{\delta Q}{T} = C \int_{T_2}^{T_0} \frac{dT}{T} = C \ln \frac{T_0}{T_2}$$

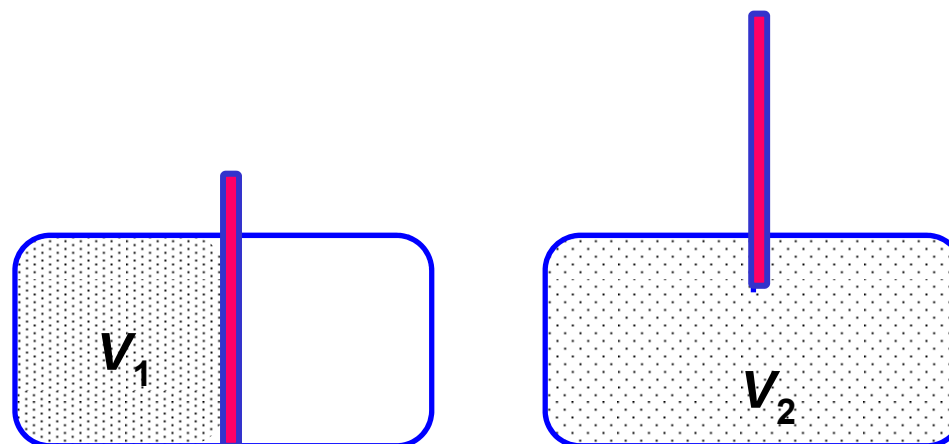
$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C \left(\ln \frac{T_0}{T_1} + \ln \frac{T_0}{T_2} \right)$$

$$= C \ln \frac{T_0^2}{T_1 T_2} = C \ln \underbrace{\frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2}}_{>1} > 0$$

>1

X

izotermiczne rozprężanie (neodwracalne) gazu



$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{1}{T} \left(\nu R T \ln \frac{V_2}{V_1} \right) = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

przykład

obliczyć przyrost entropii gazu doskonałego

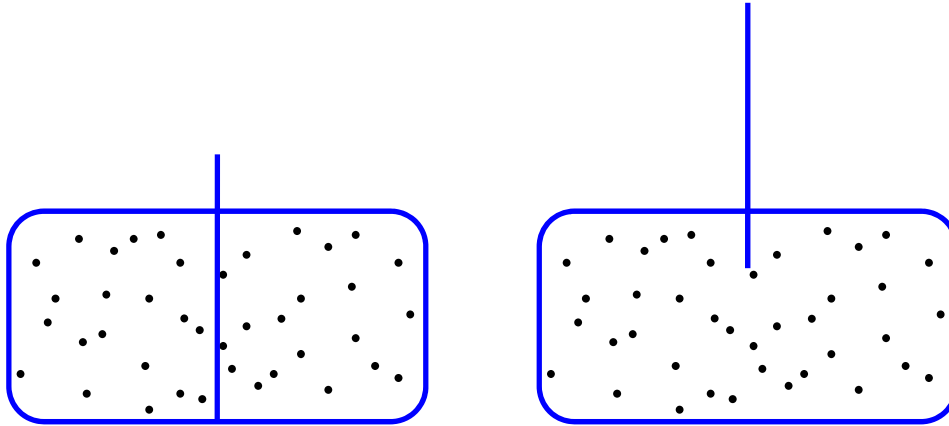
$$\delta Q = C_v dT + p dV \qquad pV = \nu RT$$



$$\begin{aligned} \Delta S &= \int \frac{\delta Q}{T} = \int \frac{C_v dT}{T} + \int \frac{p dV}{T} = \int \frac{C_v dT}{T} + \int \frac{\nu R dV}{V} \\ &= C_v \ln \frac{T}{T_0} + \nu R \ln \frac{V}{V_0} = C_v \ln T + \nu R \ln V + S_0 \\ &= C_v \ln p + C_p \ln V + S'_0 \end{aligned}$$

entropia S jest zdefiniowana z dokładnością do stałej

paradoks Gibbsa



identyczny gaz z lewej i z prawej

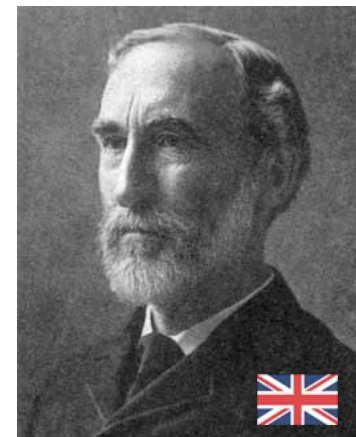
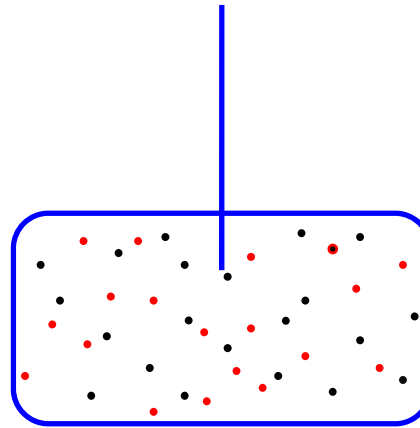
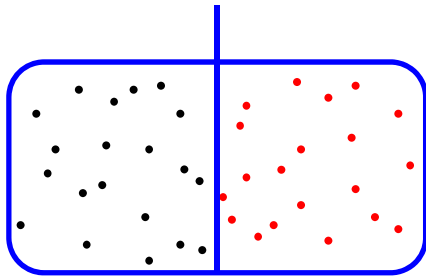
$$\Delta S = \nu_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + \nu_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

izotermicznie

$$\left. \begin{array}{l} \nu_1 = \nu_2 = \nu \\ V_1 = V_2 = V \end{array} \right\} \Delta S = 2\nu R \ln 2 > 0$$

!?

X



Josiah Willard Gibbs (1839 - 1903)

III zasada termodynamiki

entropia układu w temperaturze zera bezwzględnego równa się zero

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0$$



$$\lim_{T \rightarrow 0} C(T) = 0$$

$$S = \int_0^T C(T) \frac{dT}{T}$$

≡ nie można osiągnąć temperatury $T = 0$ w skończonej liczbie kroków (W.Nernst - 1905)

zweryfikowano eksperymentalnie...



Walther Hermann Nernst (1864 - 1941) 
1920, matka Polka





ver-01