

# Termodynamika

## Część 4

- **Procesy izoparametryczne**
- **Entropia**
- **Druga zasada termodynamiki**

# Pierwsza zasada termodynamiki – procesy kwazistatyczne

Zgodnie z pierwszą zasadą termodynamiki, dla układu zamkniętego

$$dU = Q_{el} + W_{el}.$$

W szczególności, dla układu izolowanego  $dU = 0$ , czyli energia wewnętrzna nie zmienia się.

W procesach kwazistatycznych

$$\begin{aligned}dU &= \delta Q + \delta W \\dU &= \delta Q - p dV + \delta \bar{W}\end{aligned}$$

gdzie  $\bar{W}$  oznacza pracę nieobjętościową.

Ponieważ praca elementarna nie jest różniczką zupełną, nie jest nią również ciepło elementarne.

Jeżeli nie zaznaczymy inaczej, w dalszych rozważaniach zajmować się będziemy procesami kwazistatycznymi w układach zamkniętych przy braku pracy nieobjętościowej, dla których

$$dU = \delta Q - p dV .$$

# Procesy izoparametryczne

Procesem izoparametrycznym nazywamy proces, w którym pewien parametr pozostaje stały podczas przejścia układu ze stanu początkowego do końcowego.

Rozpatrujemy procesy kwazistatyczne w układzie zamkniętym przy braku pracy nieobjętościowej.

# Proces izochoryczny

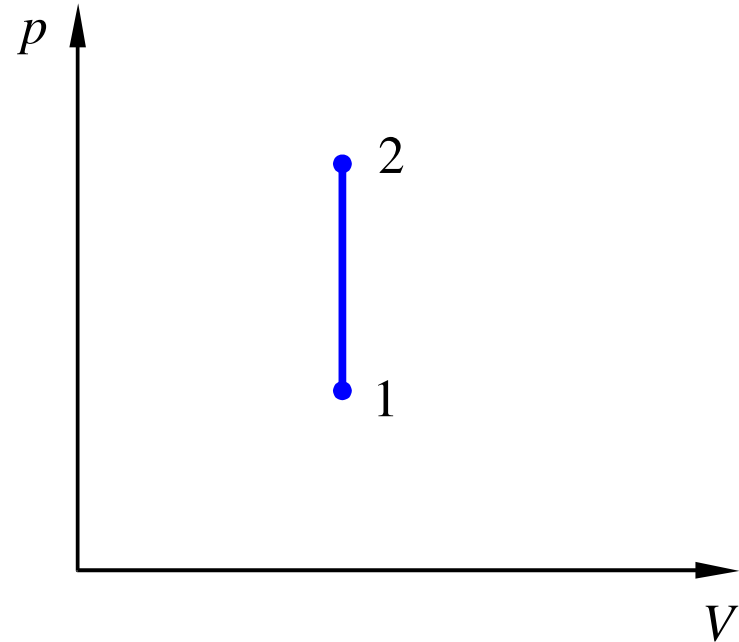
$$V = \text{const}, \quad dV = 0$$

$$dW = -pdV = 0$$

$$\Delta W = 0$$

$$dQ = dU = C_V dT$$

$$\Delta Q = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V(T) dT$$



**Gaz doskonały (jednoatomowy):**

$$C_V = \frac{3}{2}nR$$

$$\Delta Q = \Delta U = \frac{3}{2}nR(T_2 - T_1) = \frac{3}{2}V(p_2 - p_1)$$

# Proces izobaryczny

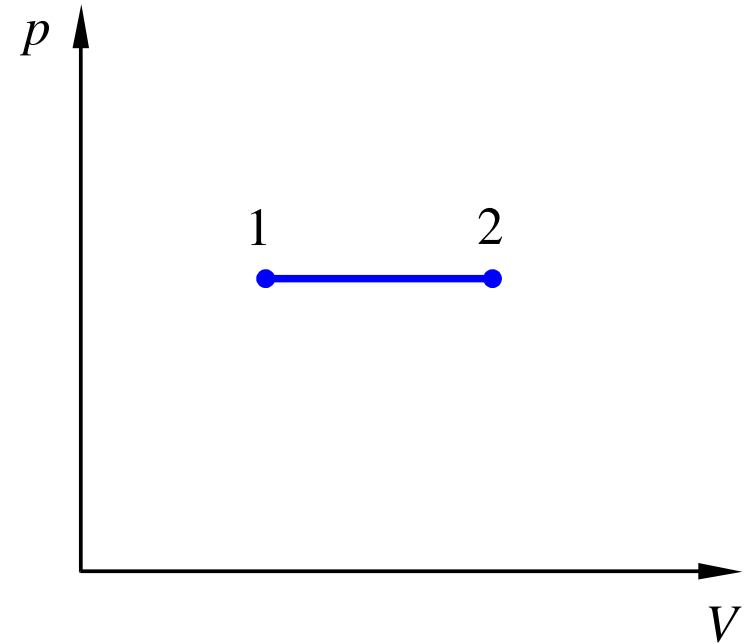
$$p = \text{const}, \quad dp = 0$$

$$dW = -p dV$$

$$\Delta W = \int_1^2 dW = -p \int_{V_1}^{V_2} dV = p(V_1 - V_2)$$

$$dQ = dH = C_p dT$$

$$\Delta Q = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT$$



**Gaz doskonały:**

$$\Delta W = p(V_1 - V_2) = nR(T_1 - T_2)$$

$$\Delta Q = \Delta H = C_p \Delta T = \frac{5}{2} nR(T_2 - T_1) = \frac{5}{2} p(V_2 - V_1)$$

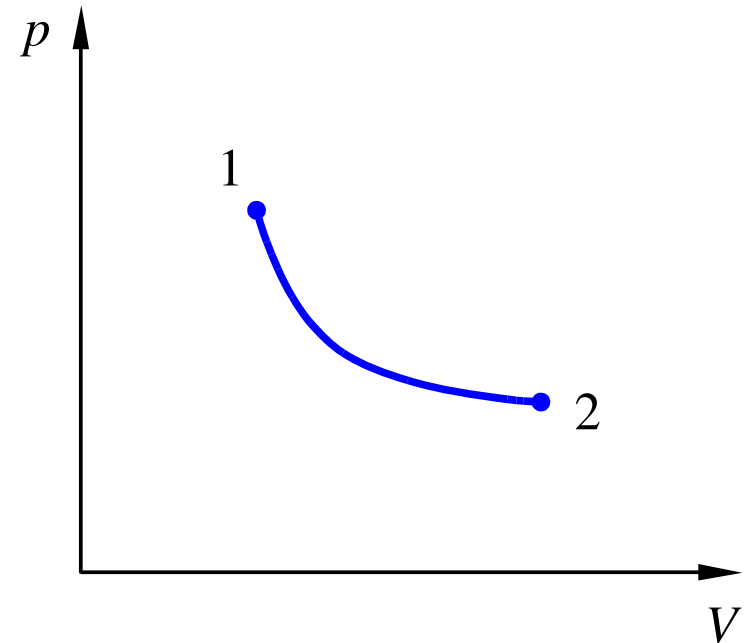
$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W = \frac{3}{2} nR(T_2 - T_1) = \frac{3}{2} p(V_2 - V_1)$$

# Proces izotermiczny

$$T = \text{const}, \quad dT = 0$$

$$dW = -p dV$$

$$\Delta W = \int_1^2 dW = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$$



**Gaz doskonały:**

$$\Delta W = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln \left( \frac{V_1}{V_2} \right)$$

$$\Delta Q = \Delta U - \Delta W = -\Delta W$$

# Proces adiabatyczny

$$dQ = 0 \quad (\text{entropia } S = \text{const})$$

$$\Delta W = \int_1^2 dW = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$$

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W = \Delta W$$

**Gaz doskonały:**

Wyprowadzenie równania adiabaty

$$dQ = dU + p dV = C_V dT + p dV = 0$$

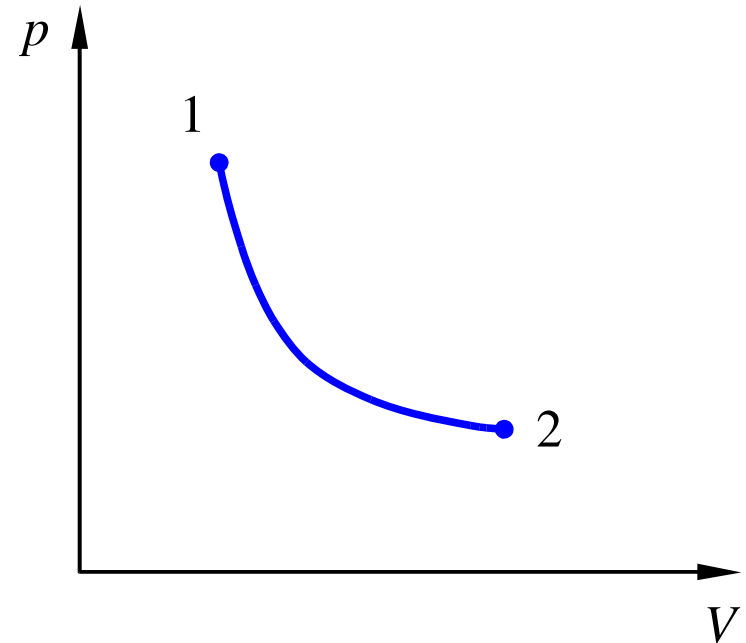
podstawiając  $p = nRT/V = (C_p - C_V)T/V$

$$\frac{dT}{T} + \frac{C_p - C_V}{C_V} \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0$$

po scałkowaniu

$$\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{const}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}, \quad pT^{\gamma/(1-\gamma)} = \text{const}, \quad pV^\gamma = \text{const} \quad (\text{równanie Poissona})$$



# Proces adiabatyczny

Praca wykonana na układzie (gaz doskonały) w procesie adiabatycznym:

$$\Delta W = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV, \quad pV^\gamma = p_1 V_1^\gamma \rightarrow p = p_1 V_1^\gamma \frac{1}{V^\gamma}$$

$$\Delta W = -p_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{p_1 V_1^\gamma}{\gamma-1} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}) = \frac{nRT_1}{\gamma-1} \left[ \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right]$$

uwzględniając  $(V_1/V_2)^{\gamma-1} = T_2/T_1$

$$\Delta W = \frac{nR(T_2 - T_1)}{\gamma-1}.$$

---

Inny sposób obliczenia pracy:

$$\Delta W = \Delta U = C_V(T_2 - T_1)$$

$$C_p = \gamma C_V = C_V + nR \rightarrow C_V = \frac{nR}{\gamma-1}$$

$$\Delta W = \frac{nR(T_2 - T_1)}{\gamma-1}.$$



# Proces politropowy

Procesem politropowym nazywamy proces, w którym pojemność cieplna  $C$  jest wielkością stałą.

## Gaz doskonały:

Wszystkie rozpatrywane wyżej procesy są szczególnymi przypadkami procesu politropowego

- proces izochoryczny  $C = C_V$
- proces izobaryczny  $C = C_p$
- proces izotermiczny  $C = \pm \infty$
- proces adiabatyczny  $C = 0$ .

# Proces politropowy

Wyprowadzenie równania politropy dla gazu doskonałego:

$$\delta Q = C dT = C_V dT + p dV$$

podstawiając  $p = nRT/V = (C_p - C_V)T/V$

$$\frac{dT}{T} + \frac{C_p - C_V}{C_V - C} \frac{dV}{V} = 0$$

oznaczając  $\frac{C_p - C_V}{C_V - C} = \eta - 1$

$$\frac{dT}{T} + (\eta - 1) \frac{dV}{V} = 0$$

po scałkowaniu otrzymujemy

$$TV^{\eta-1} = const, \quad pT^{\eta/(1-\eta)} = const, \quad pV^\eta = const.$$

Parametr  $\eta = \frac{C - C_p}{C - C_V}$  nazywamy wykładnikiem politropy.

Równanie izobary:

$$\eta = 0, \quad C = C_p$$

Równanie izotermy:

$$\eta = 1, \quad C = \infty$$

Równanie adiabaty:

$$\eta = \gamma, \quad C = 0$$

Równanie izochory:

$$\eta = \pm\infty, \quad C = C_V$$

# Proces politropowy

Ciepło dostarczone do układu

$$\Delta Q = C(T_2 - T_1) = \Delta U - \Delta W = C_V(T_2 - T_1) - \Delta W$$

Stąd praca wykonana na układzie

$$\Delta W = (C_V - C)(T_2 - T_1)$$

uwzględniając  $\frac{C_p - C_V}{C_V - C} = \frac{nR}{C_V - C} = \eta - 1$

$$\Delta W = \frac{nR}{\eta - 1} (T_2 - T_1)$$

$$\Delta Q = \left( C_V - \frac{nR}{\eta - 1} \right) (T_2 - T_1)$$

Powyższe wzory nie stosują się dla przypadku  $\eta = 1$  czyli dla procesu izotermicznego.

# Entropia gazu doskonałego

Z pierwszej zasady termodynamiki

$$\delta Q = C_V dT + p dV$$

$$\frac{\delta Q}{T} = C_V \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV$$

po podstawieniu  $\frac{p}{T} = nR/V$

$$\frac{\delta Q}{T} = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

uwzględniając  $\frac{dT}{T} = d(\ln T)$ ,  $\frac{dV}{V} = d(\ln V)$

$$\frac{\delta Q}{T} = C_V d(\ln T) + nR d(\ln V) = d(C_V \ln T + nR \ln V) \quad \text{jest różniczką zupełną}$$

Funkcja stanu, której różniczką jest  $\delta Q/T$ , nazywana jest **entropią** i oznaczana przez  $S$

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

# Entropia gazu doskonałego

$$S = C_V \ln T + nR \ln V + S_0$$

Korzystając z równania stanu i równania Mayera wzór ten można przekształcić do postaci

$$S = C_V \ln p + C_p \ln V + S'_0$$

Zmiany entropii w przemianach gazu doskonałego  $(p_1, V_1, T_1) \rightarrow (p_2, V_2, T_2)$ :

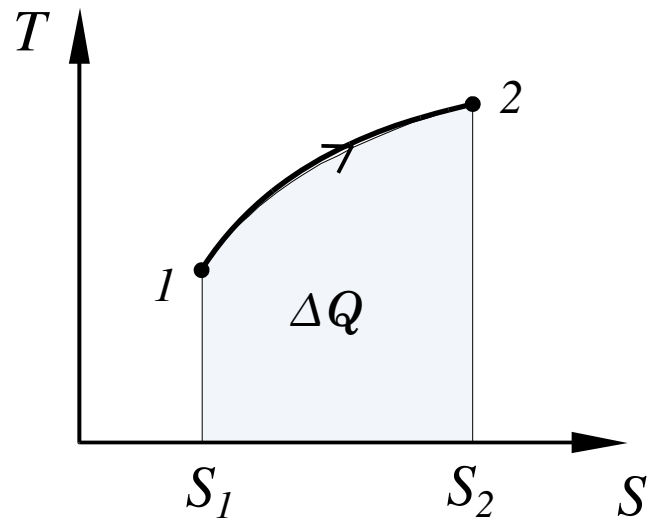
Przemiana izochoryczna:  $\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = C_V \ln \frac{p_2}{p_1}$

Przemiana izobaryczna:  $\Delta S = C_p \ln \frac{V_2}{V_1} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$

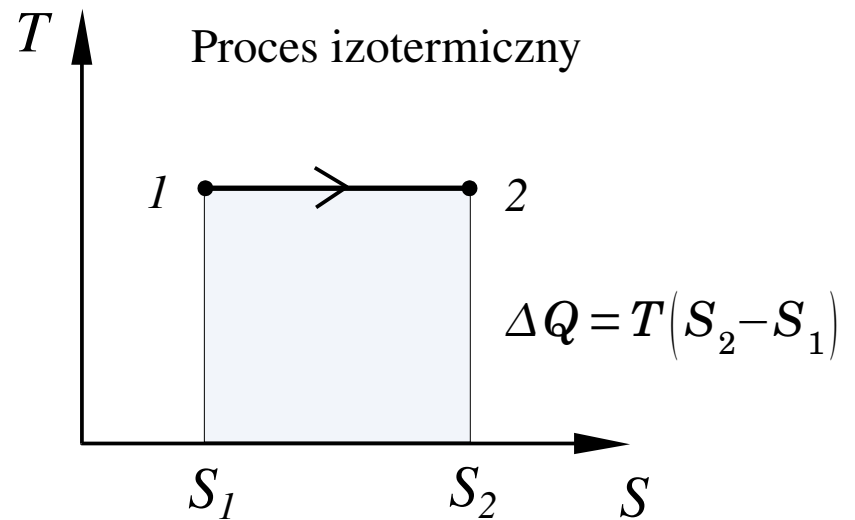
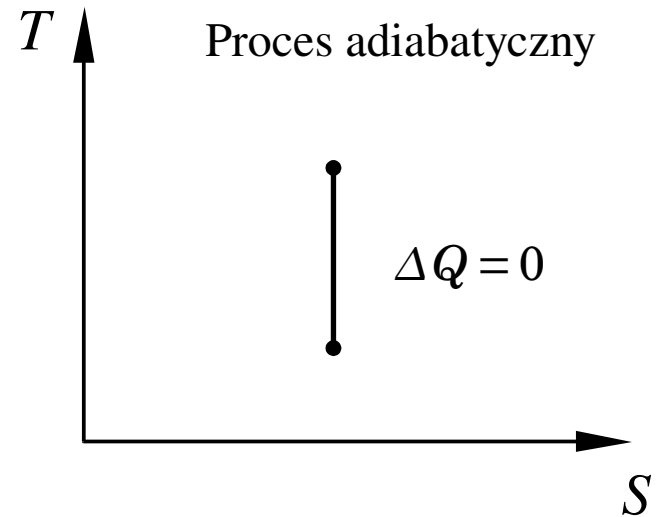
Przemiana izotermiczna:  $\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2}$

Przemiana adiabatyczna:  $\Delta S = 0$

# Przedstawienie procesów na płaszczyźnie T-S



$$\Delta Q = \int_1^2 dQ = \int_{S_1}^{S_2} T dS$$



# Druga zasada termodynamiki

Druga zasada termodynamiki formułowana była na różne sposoby:

**Clausius** (1850)

„Niemożliwy jest samorzutny przepływ ciepła od ciała mniej nagranego do ciała gorętszego”.

**Kelvin** (Thomson) (1851)

„Niemożliwe jest otrzymywanie pracy mechanicznej z jakiegokolwiek układu materialnego przez oziębienie go poniżej temperatury najzimniejszego z otaczających obiektów”.

**Planck**

„Niemożliwe jest zbudowanie maszyny, która pracując cyklicznie dawałaby pracę mechaniczną kosztem oziębiania zbiornika ciepła bez jakiegokolwiek innego efektu”.

**Carathéodory** (1909)

„W dowolnie bliskim otoczeniu dowolnego stanu układu termodynamicznego znajdują się stany nieosiągalne na drogach adiabatycznych”.

Maszyna, o której mowa w sformułowaniu Plancka, nazywana jest *perpetuum mobile II rodzaju*. Druga zasada termodynamiki może być też wyrażana jako zasada niemożliwości *perpetuum mobile drugiego rodzaju* (Ostwald, 1901).

# Druga zasada termodynamiki

Obecnie druga zasada termodynamiki formułowana jest często w następujący sposób:

Stan makroskopowy układu znajdującego się w równowadze można scharakteryzować przez ekstensywną funkcję stanu  $S$  noszącą nazwę entropii, która ma następujące własności:

(i) W procesach kwazistatycznych jej różniczka zupełna wyraża się wzorem

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

gdzie  $T$  jest temperaturą bezwzględną układu.

(ii) Jeżeli układ zamknięty adiabatycznie (izolowany termicznie) przechodzi z jednego stanu równowagi do drugiego w wyniku procesu nieodwracalnego (niekwazistatycznego) to entropia układu wzrasta

$$\Delta S > 0.$$

Część (i) nazywana jest drugą zasadą termodynamiki dla procesów kwazistatycznych.

Odwrotność temperatury bezwzględnej ( $1/T$ ) jest czynnikiem całkującym dla elementarnego ciepła przekazanego układowi w sposób kwazistatyczny (odwracalny).

Część (ii) wyraża zasadę wzrostu entropii.

W przypadku procesów odwracalnych  $\Delta S = 0$  jak wynika z (i).

Jeśli układ na początku procesu nie był w stanie równowagi termodynamicznej, to po osiągnięciu stanu równowagi będzie miał maksymalną entropię. *Stan równowagi jest stanem o maksymalnej entropii.*



# Druga zasada termodynamiki

Podane wyżej sformułowanie drugiej zasady termodynamiki jest bardzo ogólne: określa kierunek dowolnych procesów w układzie izolowanym termicznie (w osłonie adiabatycznej) jak np. wyrównywanie temperatur, ciśnień, koncentracji składników, przebieg reakcji chemicznych. Inne sformułowania są równoważne powyższemu dla pewnych wybranych obszarów zjawisk. Wynika z nich istnienie entropii oraz jej wzrost.

Druga zasada termodynamiki może być też wyrażona w następującej postaci matematycznej. Warunkiem koniecznym możliwości przejścia układu pomiędzy stanami równowagi po drodze  $C$  jest

$$\Delta S - \int_C \frac{Q_{el}}{T_o} \geq 0$$

gdzie:  $\Delta S$  jest przyrostem entropii układu,  
 $T_o$  jest temperaturą otoczenia, które dostarcza układowi ciepło  $Q_{el}$ .

Równość zachodzi dla przejścia kwazistatycznego. Mamy wówczas

$$Q_{el} = dQ, \quad T_o = T$$

i zgodnie zgodnie z postulatem (i)

$$\Delta S = \int_C dS = \int_C \frac{dQ}{T}$$

Przyjmijmy teraz, że w układzie zaszły procesy niekwazistatyczne.

Układ wraz z otoczeniem stanowi układ izolowany i zgodnie z postulatem (ii)

$$\Delta S + \Delta S_o > 0$$

Jeżeli w otoczeniu zachodzą tylko procesy kwazistatyczne to

$$T_o dS_o = \delta Q_o = -Q_{el}$$

$$\Delta S + \int_C dS_o = \Delta S - \int_C \frac{Q_{el}}{T_o} > 0$$

Powyższy wzór stosuje się także w przypadku gdy procesy zachodzące w otoczeniu nie są kwazistatyczne. Jeżeli jakiś proces nie może zajść w układzie, gdy otoczenie jest w równowadze, to proces ten, przy tych samych  $Q_{el}$  i  $T_o$  jak poprzednio, będzie niemożliwy również wtedy, gdy w otoczeniu będą zachodziły procesy niekwazistatyczne.

# Podstawowe równanie termodynamiki

Dla procesów kwazistatycznych w układzie zamkniętym:

Pierwsza zasada termodynamiki

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

Druga zasada termodynamiki

$$\delta Q = T dS$$

Łącząc wnioski z obu zasad termodynamiki

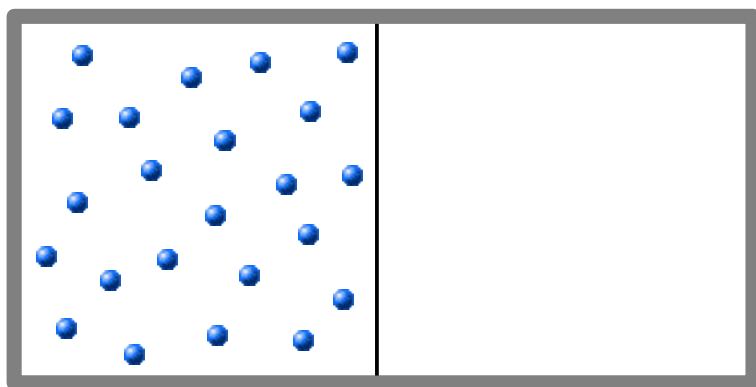
$$\begin{aligned} dU &= T dS + \delta W \\ dU &= T dS - p dV + \delta \bar{W} \end{aligned}$$

# Obliczanie zmian entropii

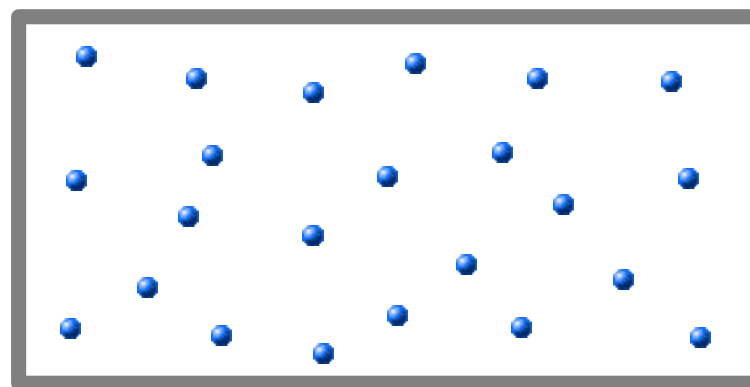
Zmiana entropii przy przejściu układu od stanu równowagi A do stanu równowagi B jest jednoznacznie określona ponieważ entropia jest funkcją stanu. Zmiana ta nie zależy ona od tego czy przejście było kwazistatyczne czy też nieodwracalne oraz jaka była droga przejścia. Obliczenie zmiany entropii można więc wykonać dla dowolnie wybranego procesu kwazistatycznego przebiegającego pomiędzy stanami A i B.

Uwaga powyższa odnosi się także dla innych funkcji stanu np. energii wewnętrznej, entalpii.

# Nieodwracalne rozprężanie się gazu doskonałego



$$V_1, T_1$$



$$V_2 > V_1, T_2 = T_1$$

Entropia gazu doskonałego:

$$S = C_V \ln T + nR \ln V + S_0$$

Zmiana entropii w procesie:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = nR \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

# Samorzutny przepływ ciepła

Rozpatrujemy dwa kontaktujące się ze sobą układy zamknięte o stałej objętości i różnych temperaturach. Układy mogą przekazywać wzajemnie energię tylko na sposób ciepła.

Zakładamy, że w spontanicznym procesie ciepło przepływa z układu 1 do układu 2.

$$dU_1 = -Q_{el} < 0$$

$$dU_2 = Q_{el} > 0$$

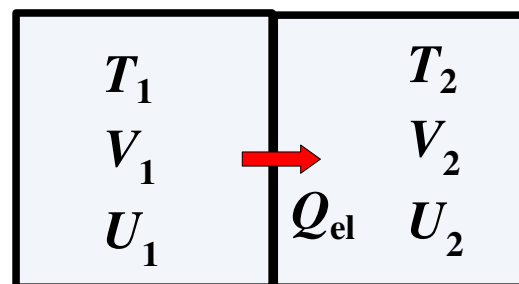
Z drugiej zasady termodynamiki

$$dS_1 + dS_2 > 0$$

$$\frac{dU_1}{T_1} + \frac{dU_2}{T_2} > 0$$

$$\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} > 0$$

$$T_1 > T_2$$



Przepływ ciepła następuje od układu o wyższej temperaturze do układu o temperaturze niższej.

(Postulat Clausiusa)

# Paradoksy i kontrowersje związane z drugą zasadą termodynamiki

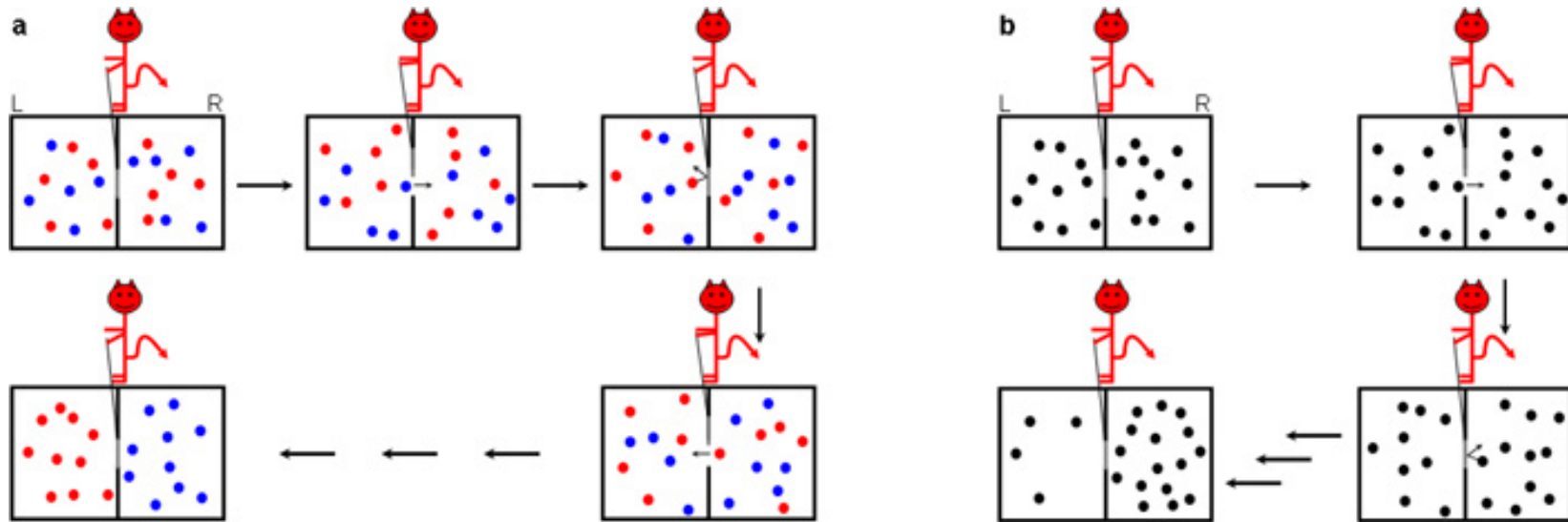
Definicja entropii ma charakter równowagowy. O możliwości zajścia procesu spontanicznego wnioskujemy z porównania dwóch postulowanych stanów równowagi, na początku i na końcu procesu. Niewiele możemy powiedzieć o przebiegu procesu pomiędzy tymi dwoma etapami. Jest to poważne ograniczenie ponieważ wiele procesów, które obserwujemy w przyrodzie nie osiągnęło stanu równowagi. Zagadnienia te badane są w ramach termodynamiki procesów nieodwracalnych.

Druga zasada termodynamiki jest słuszna z dokładnością do fluktuacji. W układzie może na przykład powstać samorzutnie pewna różnica temperatur na skutek fluktuacji średniej energii w jego poszczególnych częściach. Duże fluktuacje mają miejsce w układach złożonych z małej liczby cząstek.

- **Ciepła śmierć Wszechświata**
- **Fluktuacje gęstości**

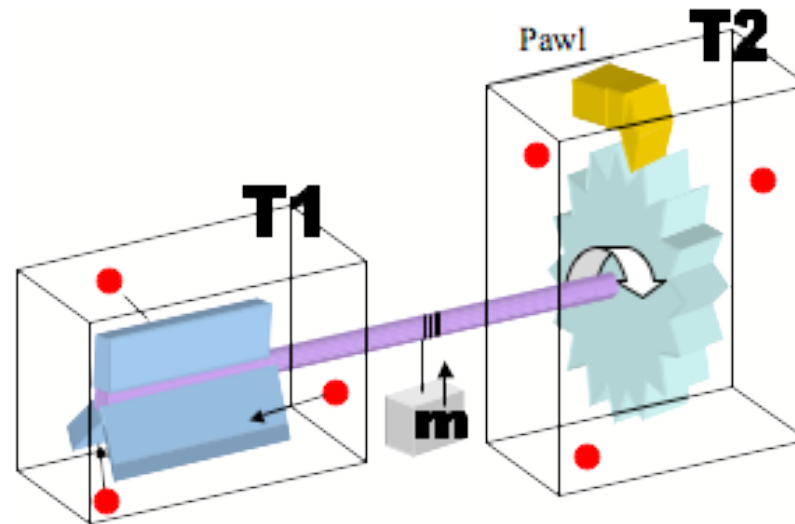


## Demon Maxwella





# Zapadka brownowska



M. Smoluchowski (1912)

R. Feynman – *Feynmana wykłady z fizyki*, t. 1, cz. 2

(Rysunek: Wikipedia)