

Entropia.

Ze wzoru (***) mamy:

$$\frac{Q_2(ukl)}{T_2} = \frac{Q_1(zew)}{T_1}$$

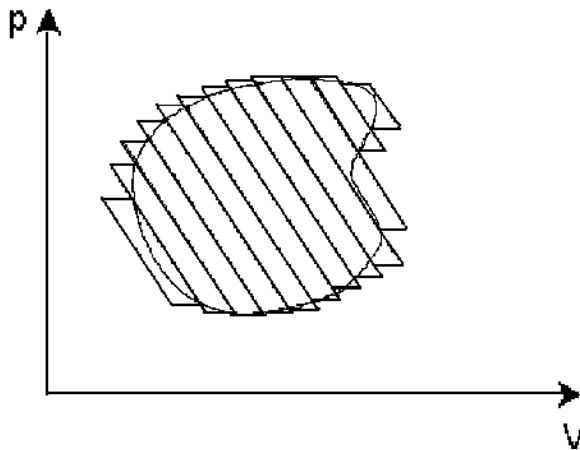
↓

$$\frac{Q_1(ukl)}{T_1} + \frac{Q_2(ukl)}{T_2} = 0 \text{ lub } \frac{Q_1(zew)}{T_1} + \frac{Q_2(zew)}{T_2} = 0$$

↑
ciepło zredukowane

Dla odwracalnego cyklu Carnota suma ciepł zredukowanych pobranych przez ciało robocze jest równa 0.

Można to uogólnić na dowolny cykl odwracalny:



Dla takiego przypadku:
$$\sum_{i=1}^n \frac{\Delta Q_i(zew)}{T_i} = 0$$

Dla $n \rightarrow \infty$ można to sumowanie zastąpić całkowaniem:

$$\oint \frac{dQ_{zew}}{T} = 0 \Rightarrow \frac{dQ}{T} \text{ - jest to różniczka zupełna}$$

$\frac{1}{T}$ - czynnik całkujący formy różniczkowej dQ .

Definiujemy wielkość S jako:

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

S nazywamy **entropią**. Jest to funkcja stanu i jest wielkością ekstensywną.

$[S] = \text{JK}^{-1}$ - wymiar entropii.

Dla procesów nieodwracalnych:

$$\eta_{nieodw} < \eta_{odwr}$$

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

⇓

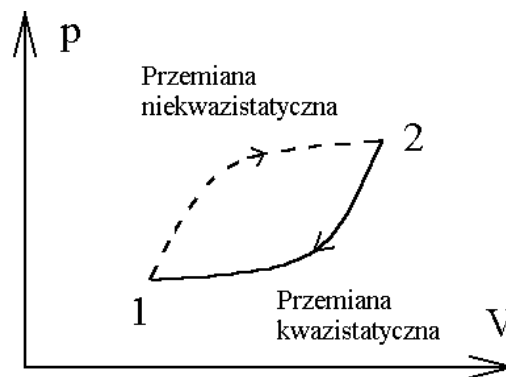
$$\oint \frac{dQ_{zew}}{T} < 0 \text{ dla procesów nieodwracalnych.}$$

Ogólnie możemy zapisać:

$$\boxed{\oint \frac{dQ_{zew}}{T} \leq 0}$$

Jest to **nierówność Clausiusa**.

Rozważmy:



Możemy napisać:

$$\int_1^2 \frac{dQ_{nieodwr}}{T} + \int_2^1 \frac{dQ_{odwr}}{T} < 0$$

$$\parallel$$

$$S_1 - S_2$$

a z tego wynika:

$$\int_1^2 \frac{dQ_{nieodwr}}{T} \leq S_2 - S_1$$

Jeśli mamy układ izolowany, to $dQ = 0$, a zatem w procesie nieodwracalnym przy przejściu od 1 do 2 mamy: $S_2 - S_1 = \Delta S$, $\Delta S > 0$. Jeśli uwzględnimy procesy odwracalne, to:

$$\boxed{\Delta S \geq 0}$$

Zasada wzrostu entropii w układzie izolowanym

Kierunek zmian entropii wyznacza bieg przemian w przyrodzie.

Entropia gazu doskonałego zawierającego $N = \text{const}$ cząstek.

$$dU = TdS - pdV$$

$$U = \frac{3}{2} NkT, \quad pV = NkT$$

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} = \frac{3}{2} Nk \frac{dT}{T} + Nk \frac{dV}{V}$$

Jeśli dla T_0 i V_0 entropia wynosi S_0 , to po wycałkowaniu mamy:

$$S(T, V) - S_0(T_0, V_0) = \frac{3}{2} Nk \ln \frac{T}{T_0} + Nk \ln \frac{V}{V_0} = Nk \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{V}{V_0} \right) \right\}$$

lub:

$$S(T, V) - S_0(T_0, V_0) = Nk \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{5}{2}} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\}$$

Można też zapisać entropię gazu doskonałego następująco:

$$S = C_p \ln V + C_v \ln p + S_0$$

[Ćwiczenia: Nieodwracalne rozprężanie się gazu doskonałego do próżni]

Wyrównywanie się temperatur.

Mieszamy dwie jednakowe masy gazu lub cieczy o różnych temperaturach $T_1 < T_2$.

Temperatura mieszaniny:

$$T = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

Jeśli układ jest izolowany od otoczenia, to:

$$\Delta S = \int_{T_1}^T \frac{dQ}{T} - \int_T^{T_2} \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^T \frac{dQ}{T} + \int_{T_2}^T \frac{dQ}{T}$$

↑ ↑
dla cieczy dla cieczy
chłodniejszej gorętszej

$$dQ = cmdT$$

$$\Delta S = cm \ln \frac{T}{T_1} + cm \ln \frac{T}{T_2} = cm \ln \frac{T^2}{T_1 T_2} = cm \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} > 0$$

Wyrównywaniu się temperatur towarzyszy wzrost entropii.

Związki termodynamiczne.

Przykład 1:

$$\begin{aligned}dQ_{zew} &= dU + pdV \\TdS &= dU + pdV \\dS &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV \\dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV\end{aligned}$$

Możemy porównać pochodne cząstkowe przy dT i dV:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]$$

dS – Jest różniczką zupełną, zatem drugie pochodne muszą być sobie równe:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}, \quad \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = -\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] + \frac{1}{T} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right]$$

Stąd wynika: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$ [przydatny przy wyliczaniu $c_p - c_v$]

[Ćwiczenia: pokazać, że zawsze $c_p > c_v$]

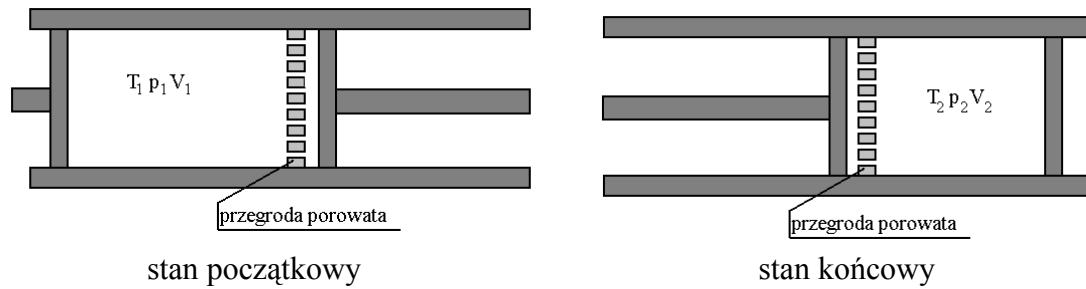
Przykład 2:

$$\begin{aligned}TdS &= dU + pdV \\dU &= dH - d(pV) = dH - pdV - Vdp \\dS &= \frac{1}{T} dH - \frac{1}{T} Vdp \\H &= H(T, p) \rightarrow dH \\dS &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right] dp \\S &= S(T, p) \rightarrow dS\end{aligned}$$

Z porównania drugich pochodnych dostajemy

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Zjawisko Joule'a – Thomsona.



$\Delta Q = 0$, tłoki utrzymują zadane ciśnienia p_1 i p_2 .

$$p_2 < p_1$$

- gaz przedostaje się przez porowatą przegrodę
- proces adiabatycznego dławienia gazu

$p_1 V_1$ – praca zewnętrzna „przepchnięcia” przez przegrodę porcji gazu zajmującego początkowo objętość V_1

$p_2 V_2$ – praca wykonana przez ten gaz po drugiej stronie (przesunięcie tłoka).

Zmiana energii wewnętrznej: $U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$

czyli: $U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2 = H = const$

Jest to więc proces **izentalpowy**.

$$H = H(p, T)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT = 0$$

zdefiniujemy współczynnik μ Joule'a – Thomsona:

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p} = - \frac{1}{c_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$$

$$\mu = - \frac{1}{c_p} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]$$

Dla gazu doskonałego $V = \frac{RT}{p}$, z czego wynika, że $\mu = 0$.

Obliczmy wartość współczynnika μ dla gazu van der Waalsa:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

Przekształcając otrzymujemy:

$$V = \frac{RT}{p} + b - \frac{a}{pV} + \frac{ab}{pV^2}$$

Przybliżając V po prawej stronie przez $V=RT/p$, dostajemy:

$$V \approx \frac{RT}{p} - \frac{a}{RT} + b + \frac{abp}{R^2T^2}$$

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{RT}{p} + \frac{a}{RT} - 2\frac{abp}{R^2T^2}$$

$$\mu = \frac{1}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b - 3\frac{abp}{R^2T^2} \right) \quad (**)$$

Na przykład dla azotu N_2 , dla $t=20^\circ\text{C}$, $p=10^7$ Pa:

$$\mu_{\text{teoretyczna}}[N_2] = 0,188 \frac{^\circ\text{C}}{10^5 \text{ Pa}} \quad \mu_{\text{eksperyment}}[N_2] = 0,141 \frac{^\circ\text{C}}{10^5 \text{ Pa}}$$

W pewnych warunkach możemy mieć $\mu < 0$ - gaz się ogrzewa.

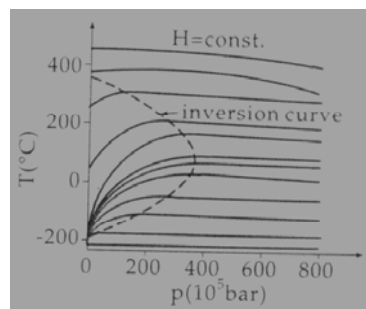
Znak μ zależy od znaku wyrażenia w nawiasie:

$$\mu = 0 \Leftrightarrow T_{inv}^2 - \frac{2a}{Rb}T_{inv} + 3\frac{ap}{R^2} = 0$$

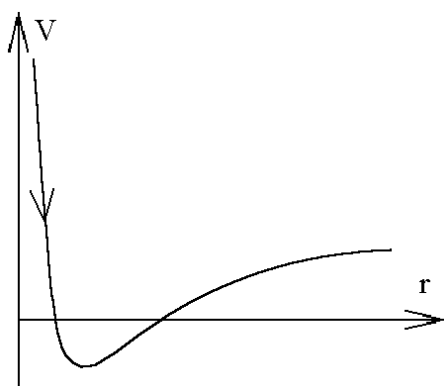
T_{inv} - temperatura inwersji.

Dla danego ciśnienia p temperatura podczas procesu maleje, gdy $T_{początkowa} < T_{inv}$.

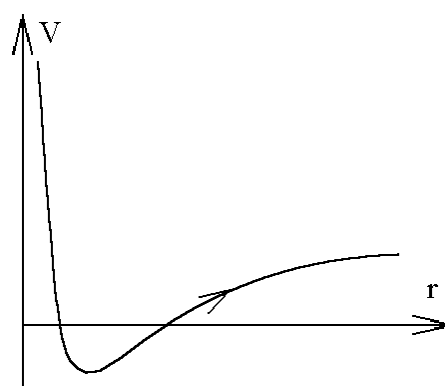
Dla H_2 : $T_{inv} = -80^\circ\text{C}$, aby więc schłodzić wodór tą metodą, należy najpierw ochłodzić go poniżej -80°C inną metodą. Poniższy rysunek pokazuje zależność T od p dla gazu N_2 .



Mikroskopowa interpretacja znaku μ : kierunek zmiany temperatury zależy od tego, czy cząsteczki się odpychają od siebie, czy przyciągają.

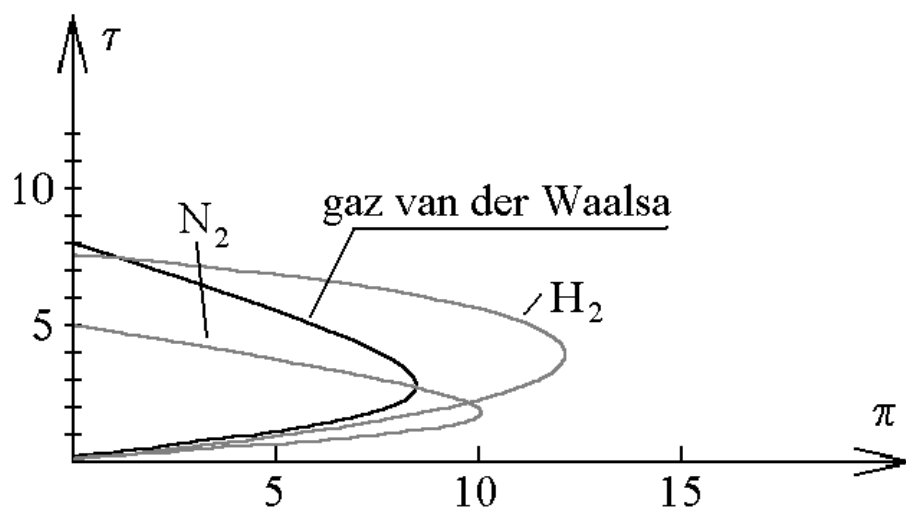


ogrzewanie



oziębienie

Gazy rzeczywiste wykazują pewne odstępstwa od gazu van der Waalsa:



$$\tau = \frac{T}{T_K}$$

$$\pi = \frac{p}{p_K}$$

Maszyna skraplająca Lindego:

