

25. Entropia i druga zasada termodynamiki

25-1. Wstęp

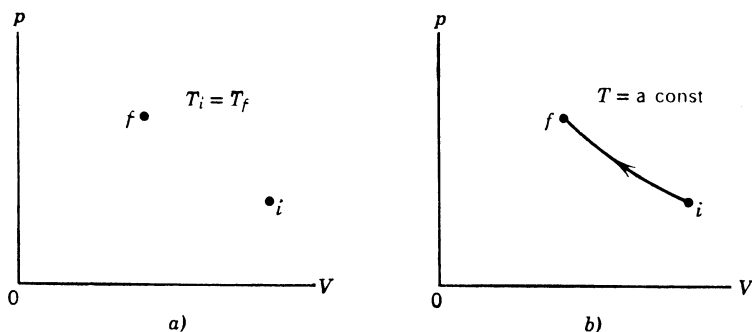
Pierwsza zasada termodynamiki głosi, że w procesach termodynamicznych jest zachowana energia. Możemy jednak wyobrazić sobie wiele procesów termodynamicznych, w których energia mogłaby być zachowana, ale które w rzeczywistości nigdy nie będą mogły zajść. Na przykład, jeśli zetknijemy ciało gorące z ciałem zimnym, nigdy nie zdarzy się, żeby ciało gorące stało się gorętsze, a ciało zimne zimniejsze. Podobnie, nigdy nie zaobserwujemy, żeby w upalny letni dzień zamarł nagle staw, oddając ciepło swojemu otoczeniu. *A jednak żaden z tych procesów nie narusza pierwszej zasady termodynamiki.* Pierwsza zasada termodynamiki nie wprowadza również żadnych ograniczeń na możliwość zamiany pracy na ciepło lub ciepła na pracę, żądając jedynie, aby w procesach tych była zachowana energia. Wiadomo też, że w praktyce możemy dowolną ilość pracy zamienić całkowicie na ciepło, ale nigdy nie będziemy w stanie wynaleźć urządzenia, które określoną ilość ciepła pozwoliłoby zamienić całkowicie na pracę. Druga zasada termodynamiki odpowiada na pytanie, czy pewne procesy z założenia zgodne z pierwszą zasadą termodynamiki występują, czy też nie występują w przyrodzie. Chociaż pojęcia występujące w drugiej zasadzie termodynamiki mogą wydawać się zbyt subtelne lub zbyt abstrakcyjne, w zastosowaniach okażą się one bardzo praktyczne.

25-2. Procesy odwracalne i nieodwracalne

Rozważmy typowy układ znajdujący się w równowadze termodynamicznej, na przykład masę M (rzeczywistego) gazu o ciśnieniu p i temperaturze T , znajdującą się w cylindrycznym naczyniu o objętości V zamkniętym tłokiem. W stanie równowagi podane zmienne termodynamiczne są stałe w czasie. Przypuśćmy, że cylinder, którego ścianki są idealnymi cieplnymi izolatorami, a podstawa idealnym przewodnikiem ciepła, jest umieszczony na ogromnym zbiorniku ciepła, utrzymywanym w stałej temperaturze T (patrz rys. 22-9). Następnie przeprowadźmy układ do innego stanu równowagi, w którym temperatura jest taka sama, lecz objętość V zmniejszona do połowy. Spośród wielu sposobów, przy pomocy których możemy tego dokonać, omówimy tutaj tylko dwa krańcowe przypadki.

I. Obniżamy bardzo gwałtownie tłok; następnie czekamy, aż ustali się równowaga ze zbiornikiem ciepła. W czasie tego procesu gaz zachowuje się „burzliwie”, a jego ciśnienie

i temperatura nie są dobrze określone; nie możemy przedstawić procesu jako linii ciągłej na płaszczyźnie pV , ponieważ nie wiemy, jaką wartość ciśnienia (lub temperatury) należy związać z daną objętością. Układ przechodzi z jednego stanu równowagi i do drugiego stanu f przez szereg stanów nierównoważonych (patrz rys. 25-1a).



Rys. 25-1. Powodujemy przejście gazu z początkowego stanu równowagi i opisanego parametrami p_i , V_i , T_i , do końcowego stanu równowagi f opisanego parametrami p_f , V_f ($= \frac{1}{2}V_i$) oraz T_f ($= T_i$). Proces ten przeprowadzamy (a) nieodwracalnie oraz (b) odwracalnie

II. Obniżamy tłok (z założenia idealnie gładki) niezmiernie wolno — na przykład sypiąc na wierzch tłoka piasek — tak że ciśnienie, objętość i temperatura gazu w każdej chwili są wielkościami dobrze określonymi. Na początku rzucamy na tłok kilka ziarenek piasku. Wskutek tego objętość układu nieco maleje, a jego temperatura zaczyna wzrastać; układ oddala się nieco od stanu równowagi. Pewna ilość ciepła zostaje przekazana zbiornikowi i po krótkim czasie układ osiąga nowy stan równowagi, przy czym jego temperatura znów równa jest temperaturze zbiornika. Następnie znowu rzucamy kilka ziarenek piasku na tłok, zmniejszając jeszcze bardziej jego objętość. Ponownie czekamy, aż ustali się nowy stan równowagi i tak dalej. Powtarzając wielokrotnie tę procedurę zmniejszamy ostatecznie objętość do połowy. Podczas całego tego procesu układ nigdy nie znajduje się w stanie bardzo oddalonym od stanu równowagi. Jeśli wyobrazimy sobie, że powtarzamy tę procedurę z jeszcze mniejszymi kolejnymi przyrostami ciśnienia, stany pośrednie będą się jeszcze mniej różniły od stanów równowagi. Zwiększając nieskończenie liczbę zmian, a więc zmniejszając odpowiednio wielkość każdej zmiany, dochodzimy w końcu do idealnego procesu, w którym układ przechodzi w sposób ciągły przez kolejne stany równowagi, co można przedstawić w postaci linii ciągłej na płaszczyźnie pV (rys. 25-1b). W czasie tego procesu z układu zostanie przekazana do zbiornika pewna ilość ciepła Q .

Procesy typu I nazywane są procesami *nieodwracalnymi*, a procesy typu II procesami *odwracalnymi*. Proces nazywamy *odwracalnym*, jeśli za pomocą różniczkowej zmiany otoczenia można wywołać proces odwrotny do niego, tzn. przebiegający po tej samej drodze w przeciwnym kierunku. Gdy w procesie II zmuszamy tłok do powolnego ruchu w dół, ciśnienie zewnętrzne wywierane na tłok przewyższa ciśnienie wewnętrzne wywierane na ten sam tłok zaledwie o różniczkową wielkość dp . Jeśli w pewnej chwili zmniejszymy ciśnienie zewnętrzne, w dalszym ciągu nieznacznie (usuając kilka ziaren piasku), tak że będzie ono o dp *mniejsze* od ciśnienia wewnętrznego gazu, gaz zamiast zmniejszyć swoją objętość, rozszerzy się i w ten sposób będziemy mogli ponownie, w odwrotnym kierunku,

przeprowadzić układ przez stany równowagi, które dopiero co przeszedł*. W rzeczywistości wszystkie procesy są nieodwracalne, ale przeprowadzając doświadczenia w odpowiednio „subtelny” sposób, możemy dowolnie się zbliżyć do procesów odwracalnych. Proces ściśle odwracalny jest prostym i pożytecznym abstrakcyjnym pojęciem, które tak się ma do procesów rzeczywistych, jak abstrakcyjny gaz doskonały do gazów rzeczywistych.

Proces opisany w punkcie II jest nie tylko procesem odwracalnym, ale również *izotermicznym*, ponieważ założyliśmy, że w dowolnej chwili czasu temperatura gazu różni się od (stałej) temperatury zbiornika, na którym stoi cylinder, jedynie o różniczkową wielkość dT .

Zdejmując cylinder ze zbiornika ciepła i stawiając go na nieprzewodzącej podstawie, moglibyśmy zmniejszyć objętość gazu *adiabaticznie*. W procesie adiabaticznym ciepło nie może ani wchodzić, ani wychodzić z układu. Proces adiabaticzny może być zarówno procesem odwracalnym, jak i nieodwracalnym — definicja nie wyklucza żadnej z tych możliwości. W procesie adiabaticznym odwracalnym tłok jest przesuwany możliwie wolno — na przykład dzięki stopniowemu obciążaniu piaskiem; w procesie adiabaticznym nieodwracalnym tłok popychamy gwałtownie w dół.

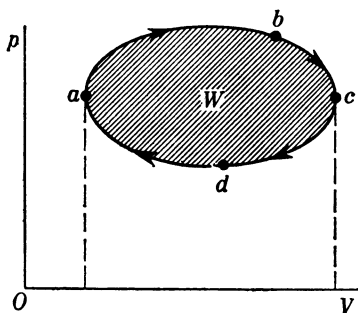
Podczas adiabaticznego sprężenia temperatura gazu wzrasta, ponieważ jeśli $Q = 0$, to, według pierwszej zasady termodynamiki, praca W wykonana przy pchaniu tłoka w dół musi zamienić się na przyrost energii wewnętrznej układu ΔU . Dla różnych prędkości przesuwania tłoka otrzymamy różne wartości pracy W . Jedynie dla procesów odwracalnych (podczas których p ma dobrze określoną wartość) praca określona jest całką $\int p dV$, tzn. jest ona równa polu powierzchni zawartej pod odpowiednią krzywą na wykresie p , V . Wobec tego ΔU i odpowiadająca jej zmiana temperatury ΔT nie będą takie same dla procesów odwracalnych i nieodwracalnych.

25-3. Cykl Carnota

Przypuśćmy, że mamy pewien układ (powiedzmy gaz rzeczywisty) znajdujący się w stanie równowagi, umieszczony w cylindrze zamkniętym tłokiem. Korzystając z naszych możliwości przeprowadzania zmian w otoczeniu układu, możemy przeprowadzić na tym układzie bardzo wiele różnych procesów. Możemy gaz rozprężać lub sprężać; możemy do gazu dostarczać lub odbierać od niego energię w postaci ciepła; te procesy i wszystkie inne możemy przeprowadzać w sposób odwracalny lub nieodwracalny. Możemy również wykonać szereg kolejnych procesów takich, że ostatecznie układ powróci do swojego pierwotnego stanu równowagi; proces taki nazywamy *procesem kołowym* albo *cyklem*. Jeśli wszystkie kolejne procesy cyklu są procesami odwracalnymi, mówimy, że jest to *cykl odwracalny*.

* Nie wszystkie procesy przeprowadzane bardzo powoli są procesami odwracalnymi. Gdyby, na przykład, tłok z naszego przykładu działał na ścianki cylindra siłą tarcia, przez samą różniczkową zmianę dp ciśnienia zewnętrznego, nie można by odwrócić jego ruchu. Musielibyśmy w tym celu zmienić ciśnienie o pewną skończoną wielkość Δp , będącą stosunkowo dużym ułamkiem ciśnienia p . Nasze kryterium odwracalności, mówiące o tym, jak zachowa się układ przy pewnej *różniczkowej* zmianie w otoczeniu tego układu, nie jest więc tu spełnione. Procesy przeprowadzane na tyle wolno, że w czasie ich trwania układ przechodzi przez ciągle zbiór kolejnych stanów równowagi, nazywamy procesami *quasi-statycznymi*; procesy quasi-statyczne mogą być odwracalne lub nieodwracalne. Patrz: John S. Thomsen, *Thermodynamics of an Irreversible Quasi-Static Process*, *American Journal of Physics*, **28**, 119, 1960.

Na rysunku 25-2 pokazano pewien odwracalny cykl na wykresie pV . Krzywa abc przedstawia rozprężanie układu, a powierzchnia zawarta pod tą krzywą reprezentuje pracę wykonaną przez układ w czasie tego rozprężania. Wzdłuż krzywej cda układ powraca do swego początkowego stanu. W tym przypadku układ jest sprężany, a powierzchnia zawarta pod krzywą przedstawia pracę, jaką musimy wykonać nad układem podczas sprężania. Wypadkową pracę wykonaną przez układ reprezentuje więc powierzchnia zawarta wewnątrz zamkniętej krzywej. Praca ta jest dodatnia. Gdybyśmy zdecydowali się przeprowadzić cykl w kierunku przeciwnym, tzn. rozprężyć gaz wzdłuż krzywej adc , a sprężyć go wzdłuż krzywej cba , wypadkowa praca wykonana przez układ byłaby równa, ze znakiem minus, pracy z pierwszego przypadku.



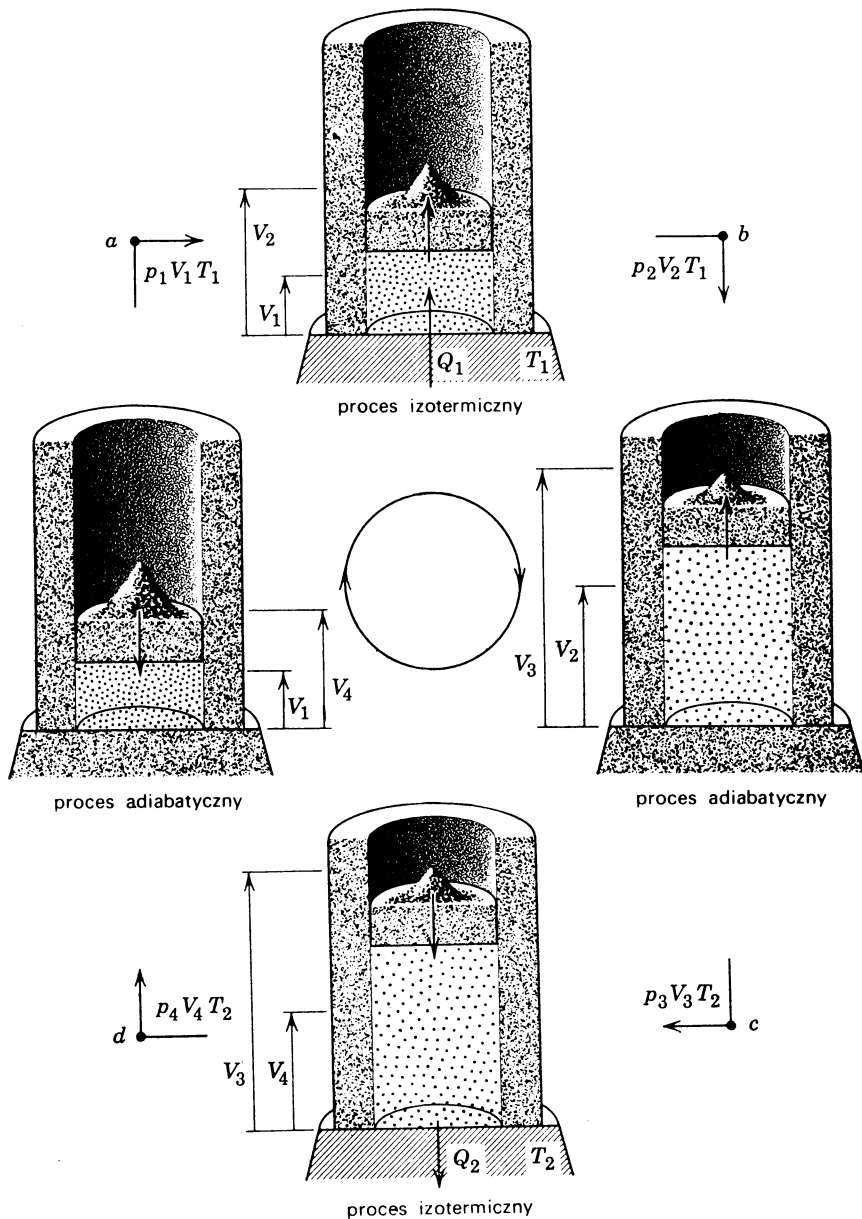
Rys. 25-2. Wykres pV dla gazu podlegającego odwracalnej przemianie cyklicznej. Zaciemniona powierzchnia W reprezentuje wypadkową pracę wykonaną przez gaz w czasie jednego cyklu

Bardzo ważnym cyklem odwracalnym jest *cykl Carnota*, wprowadzony przez Sadi Carnota w roku 1824. Jak zobaczymy później, cykl ten wyznacza granicę naszych możliwości zamiany ciepła na pracę. Układem jest tu „substancja robocza”, na przykład gaz, a cykl składa się z dwóch procesów izotermicznych i dwóch adiabatycznych. Substancja robocza, którą w dalszym ciągu dla ustalenia uwagi będziemy uważać za gaz doskonały, znajduje się w cylindrze, którego podstawa wykonana jest z dobrego przewodnika cieplnego; ścianki i tłok są izolatorami cieplnymi. Otoczenie układu stanowią: zbiornik ciepła, będący ciałem o dużej pojemności cieplnej i o temperaturze T_1 , drugi zbiornik, mający równie dużą pojemność cieplną i temperaturę T_2 oraz nieprzewodząca podstawa. Cykl Carnota, jak widać na rys. 25-3, przebiega czterostopniowo. Jest on przedstawiony na wykresie pV (rys. 25-4).

Stadium 1. Gaz znajduje się w początkowym stanie równowagi opisanym parametrami p_1 , V_1 i T_1 (rys. 25-4, a). Cylinder stawiamy na zbiorniku ciepła o temperaturze T_1 i pozwalamy, aby gaz rozprężył się powoli do stanu opisanego przez p_2 , V_2 , T_1 (rys. 25-4, b). Podczas tego procesu gaz pochłania przez podstawę cylindra ciepło Q_1 . Rozprężanie odbywa się izotermicznie, w temperaturze T_1 , a gaz wykonuje pracę podnosząc tłok i leżący na nim piasek.

Stadium 2. Cylinder stawiamy na nieprzewodzącej podstawie i pozwalamy (zmniejszając obciążenie tłoka), by gaz dalej się rozprężył, do stanu p_3 , V_3 i T_2 (rys. 25-4, c). Rozprężenie jest adiabatyczne, ponieważ ciepło nie może ani wchodzić, ani wychodzić z układu. Gaz wykonuje pracę przy podnoszeniu tłoka i temperatura jego spada do T_2 .

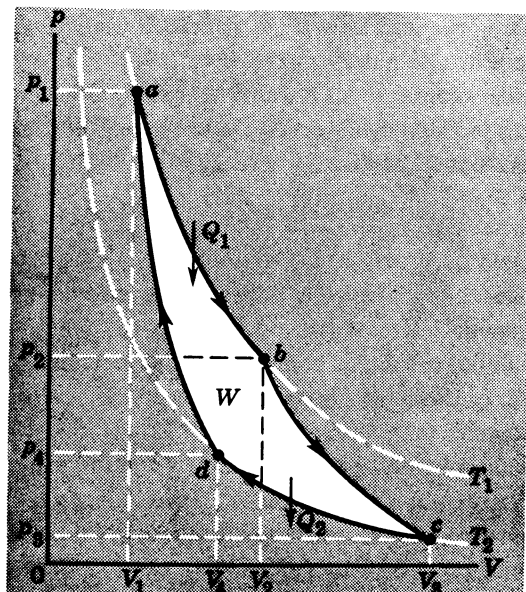
Stadium 3. Cylinder stawiamy na (zimniejszym) zbiorniku ciepła (T_2) i sprężamy gaz powoli do stanu p_4 , V_4 i T_2 (rys. 25-4, d). Podczas tego procesu przez przewodzącą podsta-



Rys. 25-3. Cykl Carnota. Punkty a , b , c oraz d odpowiadają identycznie oznaczonym punktom na rys. 25-4. Pokazany jest wygląd urządzenia w pośrednich fazach procesów łączących sąsiednie punkty. Strzałki na tłokach wskazują rozprężanie (spowodowane usunięciem części piasku) oraz sprężanie (spowodowane dodaniem piasku)

wę przechodzi z gazu do zbiornika ciepło Q_2 . Sprężanie jest izotermiczne, a pracę wykonuje w tym przypadku tłok i umieszczony na nim piasek.

Stadium 4. Cylinder stawiamy na nieprzewodzącej podstawie i gaz sprężamy powoli do chwili, aż osiągnie on warunki początkowe p_1 , V_1 , T_1 . Ponieważ ciepło nie może



Rys. 25-4. Cykl Carnota dla gazu doskonałego zilustrowany na poprzednim rysunku, przedstawiony na płaszczyźnie pV

wchodzić ani wychodzić z układu, sprężanie jest adiabatyczne. Pracę wykonują siły zewnętrzne i temperatura gazu wzrasta do T_1 .

Wypadkowa praca W wykonana przez układ w czasie pełnego cyklu jest opisana powierzchnią zawartą wewnątrz krzywej $abcd$ (rys. 25-4). Wypadkowa ilość ciepła pobranego przez układ podczas jednego obiegu wynosi $Q_1 - Q_2$, gdzie Q_1 jest ciepłem pochłoniętym w stadium 1, a Q_2 ciepłem oddanym w stadium 3 procesu. Wypadkowa zmiana energii wewnętrznej układu jest równa zero, ponieważ końcowy stan układu pokrywa się ze stanem początkowym. Z pierwszej zasady termodynamiki dla jednego cyklu mamy wobec tego

$$W = Q_1 - Q_2, \quad (25-1)$$

gdzie Q_1 i Q_2 są wielkościami dodatnimi. W ostatecznym wyniku pewna ilość ciepła została w czasie pełnego cyklu zamieniona na pracę wykonaną przez układ. Powtarzając wielokrotnie omówione postępowanie możemy uzyskać dowolną ilość pracy. Urządzenie działa więc jak *silnik cieplny*.

Jako przykład substancji roboczej rozważaliśmy gaz doskonały. Substancją roboczą może być również dowolne inne ciało, ale wówczas wykres będzie nieco inny. W powszechnie używanych silnikach cieplnych stosuje się parę wodną lub mieszaninę paliwa i powietrza albo tlenu. Ciepło można otrzymywać ze spalania paliwa, np. benzyny lub węgla, albo dzięki anihilacji masy w procesach rozszczepiania jąder w reaktorach atomowych. Natomiast oddawane ciepło jest odprowadzane przez rurę wydechową albo oddawane w kondensorze pary. Pomimo że procesy zachodzące w rzeczywistych silnikach cieplnych nie są odwracalne, odwracalny cykl Carnota daje nam wiele pożytecznych informacji na temat zachowania się takich silników. Jest on szczególnie ważny z tego powodu, że, jak

zobaczmy dalej, ustala górną granicę wydajności rzeczywistych silników, a więc pozwala na określenie celu, do którego należy dążyć.

Sprawnością η silnika cieplnego nazywamy stosunek wypadkowej pracy wykonanej przez ten silnik podczas jednego cyklu do ciepła pobranego w czasie tego cyklu ze zbiornika o wyższej temperaturze*, czyli

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (25-2)$$

Z równania (25-2) widać, że jeśli ciepło Q_2 odprowadzane do chłodnicy jest różne od zera, wydajność silnika cieplnego jest mniejsza od jedności (od 100%). Z doświadczenia wiadomo, że w każdym silniku cieplnym podczas suwu wydechowego traci się pewną ilość ciepła. Jest to właśnie ta część ciepła pobranego przez silnik, która nie zostaje zamieniona na pracę w czasie procesu.

Cykl Carnota można również przeprowadzić w kierunku przeciwnym niż kierunek wskazany na rys. 25-4, zaczynając od dowolnego punktu, na przykład punktu a , i posuwając się w kierunku odwrotnym niż wskazują strzałki na tym rysunku. W tym przypadku Q_2 jest ciepłem *usuwanym* ze zbiornika o niższej temperaturze T_2 , a Q_1 — ciepłem *dostarczonym* do zbiornika o wyższej temperaturze T_1 ; praca musi być teraz wykonywana nad układem przez czynnik zewnętrzny, ponieważ układ pobiera ciepło ze zbiornika o niższej temperaturze. Powtarzając wielokrotnie omówiony cykl odwrotny możemy usunąć z tego zbiornika dowolną ilość ciepła. Urządzenie działa więc jak *maszyna chłodząca*, przenosząc ciepło z ciała o temperaturze niższej (wnętrze lodówki) do ciała o temperaturze wyższej (pomieszczenie) dzięki wykonanej pracy zewnętrznej (pracy prądu elektrycznego).

Przykład 1. Wykazać, że sprawność silnika Carnota, w którym substancją roboczą jest gaz doskonały, wynosi $\eta = (T_1 - T_2)/T_1$.

Wzdłuż krzywej izotermicznej ab temperatura, a więc również i energia wewnętrzna gazu doskonałego, pozostają stałe. Z pierwszej zasady termodynamiki wiemy, że ciepło Q_1 pobrane przez gaz podczas jego rozprężania musi być równe pracy W_1 wykonanej przy tym rozprężaniu. Korzystając z przykładu 2 w rozdziale 23 otrzymujemy

$$Q_1 = W_1 = nRT_1 \ln(V_2/V_1).$$

Podobnie, przy izotermicznym sprężaniu wzdłuż krzywej cd mamy

$$Q_2 = W_2 = nRT_2 \ln(V_3/V_4).$$

Dzieląc te równania stronami otrzymujemy

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1 \ln(V_2/V_1)}{T_2 \ln(V_3/V_4)}.$$

Na podstawie równań opisujących izotermiczną przemianę gazu doskonałego możemy napisać, dla dróg ab i cd ,

$$p_1 V_1 = p_2 V_2,$$

$$p_3 V_3 = p_4 V_4.$$

Z równań opisujących przemianę adiabatyczną gazu doskonałego mamy

$$p_2 V_2^\gamma = p_3 V_3^\gamma,$$

$$p_4 V_4^\gamma = p_1 V_1^\gamma.$$

* Definicja ta pozwala określić ekonomiczną przydatność silnika. W jest pracą, jaką możemy uzyskać, a Q_1 ciepłem, otrzymywanym powiedzmy ze spalania, jakie musimy za nią „zapłacić”. Dla maszyn o dużej sprawności stosunek W do Q_1 jest duży.

Mnożąc stronami te cztery równania i skracając przez czynnik $p_1 p_2 p_3 p_4$ pojawiający się po obu stronach, otrzymujemy

$$V_1 V_2^\kappa V_3 V_4^\kappa = V_2 V_3^\kappa V_4 V_1^\kappa,$$

skąd

$$(V_2 V_4)^\kappa = (V_3 V_1)^\kappa$$

oraz

$$V_2/V_1 = V_3/V_4.$$

Podstawiając ten wynik do naszego wyrażenia na Q_1 i Q_2 widzimy, że

$$Q_1/Q_2 = T_1/T_2, \quad (25-3)$$

wobec czego

$$\eta = 1 - Q_2/Q_1 = 1 - T_2/T_1,$$

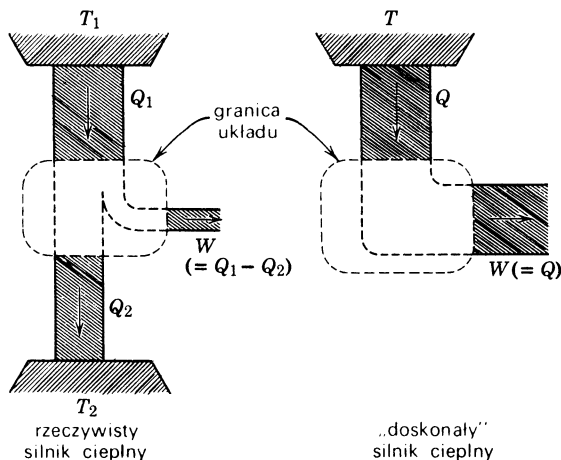
czyli

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Temperatury T_1 i T_2 są temperaturami mierzonymi na skali gazu doskonałego opisanej w rozdziale 21.

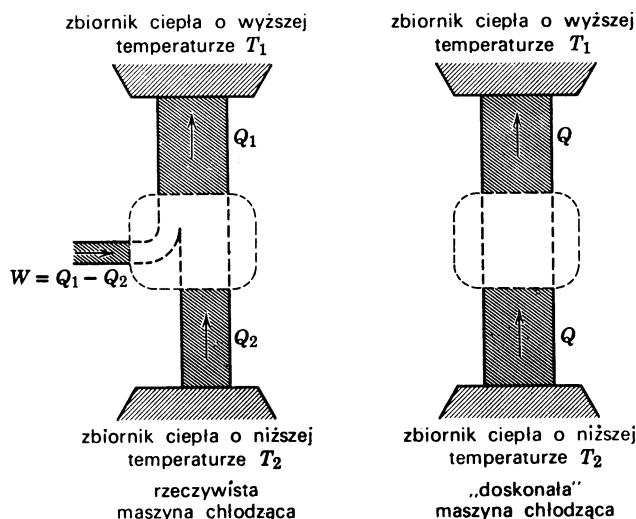
25-4. Druga zasada termodynamiki

Pierwsze silniki cieplne były urządzeniami o bardzo małej sprawności. Jedynie mały ułamek ciepła pobranego ze źródła o wysokiej temperaturze mógł być w nich zamieniany na użyteczną pracę. Nawet po ulepszeniu tych silników znaczna ilość pochłoniętego ciepła była oddawana do zbiornika o niższej temperaturze i ciepło to nie było zamieniane na energię mechaniczną. Moglibyśmy próbować skonstruować urządzenie, które czerpałoby ciepło z niewyczerpywalnego zbiornika, jakim jest na przykład ocean, i zamieniało je w całości na użyteczną pracę, co pozwoliłoby uniknąć konieczności stosowania źródeł ciepła o temperaturach wyższych od temperatury otoczenia, a więc spalania paliwa (rys. 25-5). Podobnie, moglibyśmy się spodziewać, że potrafimy skonstruować taką maszynę chłodzącą, która przenosiłaby po prostu ciepło z ciała zimnego do gorącego, nie wymaga-



Rys. 25-5. W rzeczywistym silniku cieplnym część ciepła Q_1 pobranego przez silnik zostaje zamieniona na pracę W , lecz reszta zostaje usunięta jako ciepło Q_2 . W „doskonałym” silniku cieplnym całe dostarczone ciepło mogłoby być zamienione na użyteczną pracę

jąc wydatkowania pracy zewnętrznej (rys. 25-6). *Żadne z tych urządzeń nie narusza pierwszej zasady termodynamiki.* Omawiany silnik cieplny zamieniałby po prostu całkowicie ciepło na energię mechaniczną, zgodnie z zasadą zachowania całkowitej energii. W maszynie chłodzącej ciepło byłoby po prostu przenoszone z ciała zimniejszego do cieplejszego, bez jakiegokolwiek straty energii w czasie tego procesu. A jednak *żaden z tych ambitnych pomysłów nigdy nie został urzeczywistniony* i mamy powody sądzić, że nigdy nie zostanie urzeczywistniony.



Rys. 25-6. W rzeczywistej maszynie chłodzącej do przeniesienia ciepła ze zbiornika o niższej temperaturze do zbiornika o temperaturze wyższej potrzebna jest praca W . W „doskonałej” maszynie chłodzącej ciepło mogłoby przepływać ze zbiornika o niższej temperaturze do zbiornika o temperaturze wyższej bez wkładania jakiegokolwiek pracy w maszynę

Dru ga zasada termodynamiki, będąca uogólnieniem wielu doświadczeń, orzeka, że takie urządzenia nie mogą istnieć. Podano kilka sformułowań drugiej zasady termodynamiki, z których każde podkreśla inny aspekt tej zasady, ale można wykazać, że wszystkie te sformułowania są sobie równoważne. Clausius wyraził drugą zasadę następującymi słowami: *Żadna pracująca cyklicznie maszyna nie może, bez jakichś dodatkowych efektów, przenosić w sposób ciągły ciepła z jednego ciała do drugiego, mającego wyższą temperaturę.* Sformułowanie to wyklucza możliwość zbudowania naszej „doskonałej” maszyny chłodzącej, ponieważ znaczy ono, że przy przenoszeniu w sposób ciągły ciepła z ciała zimniejszego do cieplejszego, konieczne jest wykonywanie pracy przez jakiś czynnik zewnętrzny. Z doświadczenia wiemy, że jeżeli dwa ciała są zetknięte ze sobą, ciepło przepływa z ciała cieplejszego do ciała zimniejszego. Druga zasada termodynamiki wyklucza możliwość przepływu ciepła od ciała zimniejszego do cieplejszego w takiej sytuacji, a więc określa kierunek przenoszenia ciepła. Kierunek ten możemy zmienić jedynie wówczas, gdy wydatkujemy z zewnątrz jakąś pracę.

Sformułowanie drugiej zasady termodynamiki podane przez Kelvina (i Plancka) było następujące: *Niemożliwa jest przemiana, której jedynym wynikiem byłaby zamiana*

na pracę ciepła pobranego ze źródła mającego wszędzie tę samą temperaturę*. To sformułowanie wyklucza możliwość zbudowania „doskonałego” silnika cieplnego, ponieważ znaczy ono, że nie możemy wytwarzać pracy mechanicznej pobierając wyłącznie ciepło z pojedynczego zbiornika, bez zwracania pewnej ilości tego ciepła do innego zbiornika o niższej temperaturze.

Aby wykazać, że oba te sformułowania są sobie równoważne, musimy udowodnić, że jeśli jedno z nich jest fałszywe, to drugie też musi być fałszywe. Przypuśćmy, że fałszywe jest sformułowanie Clausiusa, tzn. że można skonstruować maszynę chłodzącą działającą bez konieczności wykonywania pracy z zewnątrz. W takim wypadku moglibyśmy przy pomocy zwykłego silnika pobierać ciepło z ciała gorącego, wykonywać pracę i zwracać część tego ciepła do ciała zimnego. Ale podłączając do takiego układu naszą „doskonałą” maszynę chłodzącą, zwróconą ilość ciepła moglibyśmy ponownie przenieść do ciała gorącego, bez wykonywania jakiegokolwiek pracy z zewnątrz, i moglibyśmy ją ponownie wykorzystać do zamiany na pracę w silniku cieplnym. W ten sposób łącząc zwykły silnik z „doskonałą” maszyną chłodzącą utworzylibyśmy silnik cieplny, co naruszałoby twierdzenie Kelvina–Plancka. Odwracając podane rozumowanie możemy powiedzieć, że gdyby niesłuszne było sformułowanie Kelvina–Plancka, moglibyśmy skonstruować silnik cieplny, który pobierałby po prostu ciepło z jednego źródła i zamieniał je w całości na pracę. Łącząc ten „doskonały” silnik ze zwykłą maszyną chłodzącą moglibyśmy pobierać ciepło z ciała gorącego, zamieniać je całkowicie na pracę, wykorzystywać tę pracę do napędzania zwykłej maszyny chłodzącej, pobierać ciepło z ciała zimnego i oddawać je, razem z ciepłem otrzymanym z pracy wykonanej przez naszą maszynę, ciału gorącemu. Wypadkowym efektem takiego procesu byłoby przeniesienie ciepła z ciała zimnego do gorącego bez nakładów pracy, co jest sprzeczne z twierdzeniem Clausiusa.

Z drugiej zasady termodynamiki wynika, że istnieje wiele procesów nieodwracalnych. Na przykład, sformułowanie Clausiusa wyklucza możliwość prostego odwrócenia procesu przechodzenia ciepła z ciała cieplejszego do zimniejszego. Ponadto nie tylko nie możemy odwrócić niektórych procesów, ale również za pomocą żadnej kombinacji kilku procesów nie możemy, bez spowodowania odpowiednich zmian w otoczeniu, zlikwidować nieodwracalności. W następnych paragrafach rozwinie my to w sposób pełniejszy i podamy ilościowe sformułowanie drugiej zasady termodynamiki.

25-5. Sprawność silników termodynamicznych

Carnot był pierwszym badaczem zajmującym się naukowo teorią silników cieplnych. W roku 1824 opublikował on swoje *Reflections on the Motive Power of Heat*. W tym czasie w przemyśle powszechnie stosowano już maszyny parowe. Carnot pisał:

* Sformułowanie to należałoby dodatkowo uzupełnić, gdybyśmy chcieli rozciągnąć termodynamikę na obszar ujemnych temperatur Kelvina. Wszystkie inne sformułowania drugiej zasady termodynamiki, a ponadto wszystkie pozostałe prawa termodynamiki można stosować bez zmian w ujemnych temperaturach. Patrz: N. F. Ramsey, *Thermodynamics and Statistical Mechanics at Negative Absolute Temperatures, Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry*, Vol. 3, part 1, Reinhold Publishing Co., New York 1962 lub Stefan Machlup, *Negative Temperatures and Negative Dissipation*, *American Journal of Physics*, November 1975.

Pomimo ogromne ilości różnorodnych prac wykonanych w związku z maszyną parową i mimo perfekcji, do jakiej ją doprowadzono, teoria jej bardzo nieznacznie posunęła się naprzód...

Wytwarzaniu ciepła w maszynie parowej towarzyszy zawsze okoliczność, na którą powinniśmy zwrócić szczególną uwagę. Okolicznością tą jest przechodzenie ciepła z jednego ciała, o temperaturze mniej lub bardziej podwyższonej, do innego — o temperaturze niższej...

Moc napędowa ciepła nie zależy od czynników stosowanych przy jej wytwarzaniu; wielkość jej jest określona wyłącznie przez temperaturę ciał, między którymi, w ostatecznym wyniku, zachodzi przepływ ciepła.

Carnot zwrócił więc uwagę na fakt, że rzeczywistym źródłem „mocy napędowej” jest różnica temperatur i główną rolę odgrywa przenoszenie ciepła, a wybór substancji roboczej nie ma żadnego teoretycznego znaczenia.

Poglądy Carnota nabierają jeszcze większego znaczenia, jeśli przypomnimy sobie, że do roku 1824 nic nie wiadano o równoważności ciepła i pracy i nie znano zasady zachowania energii. Z jego późniejszych prac, opublikowanych pośmiertnie w roku 1872, wynika jasno; że Carnot przewidział zasadę zachowania energii oraz określił dokładnie mechaniczny równoważnik ciepła. Zaprojektował on program badań, obejmujący wszystkie ważniejsze odkrycia z tej dziedziny, jakie zostały dokonane przez innych badaczy w ciągu następnych kilku dziesiątek lat. Jednakże zmarł podczas epidemii cholery w roku 1832, w wieku lat 36, pozostawiając innym dokończenie swojej pracy. Rozważania Carnota związane z mechaniczną teorią ciepła zmodyfikował i uzupełnił William Thomson (późniejszy lord Kelvin), który wspólnie z Clausiusem stał się twórcą termodynamiki.

Carnot wprowadził pojęcie silnika odwracalnego i cyklu odwracalnego, nazwanego od jego imienia cyklem Carnota. Sformułował on twierdzenie mające ogromne praktyczne znaczenie: *Sprawność wszystkich silników odwracalnych pracujących między tymi samymi dwiema temperaturami jest taka sama i sprawność żadnego silnika nieodwracalnego, pracującego między tymi samymi dwiema temperaturami, nie może być od niej większa.* Clausius i Kelvin wykazali, że twierdzenie to jest konieczną konsekwencją drugiej zasady termodynamiki. Zauważmy, że w twierdzeniu tym nie mówi się nic o substancji roboczej; sprawność silnika odwracalnego jest więc niezależna od substancji roboczej i zależy wyłącznie od temperatur. Ponadto, silnik odwracalny pracuje z maksymalną sprawnością dostępną dla jakiegokolwiek silnika pracującego między tymi samymi dwiema temperaturami granicznymi. Dowód tego twierdzenia jest następujący.

Oznaczmy dwa odwracalne silniki symbolami H i H' . Załóżmy, że pracują one między temperaturami T_1 i T_2 , przy czym $T_1 > T_2$. Mogą one różnić się, powiedzmy, substancjami roboczymi, początkowymi ciśnieniami lub długością suwu tłoka. Przypuśćmy, że H ma bieg prosty, a H' wsteczny (pracuje jako maszyna chłodząca). Silnik o biegu prostym H pobiera ciepło Q_1 w temperaturze T_1 a oddaje Q_2 w temperaturze T_2 . Silnik o biegu wstecznym (chłodzący), H' , pobiera ciepło Q_2 w temperaturze T_2 , a oddaje Q_1 w temperaturze T_1 . Silniki te łączymy mechanicznie i tak dopasowujemy długości suwu tłoków, aby praca wykonana w czasie jednego cyklu przez H była dokładnie równa pracy potrzebnej do napędzania H' (rys. 25-7). Przypuśćmy, że sprawność η silnika H jest większa od sprawności η' silnika H' . Wówczas

$$\eta > \eta' \quad (\text{z założenia}),$$

czyli

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} > \frac{Q_1' - Q_2'}{Q_1'}.$$

Ponieważ praca wykonana w ciągu jednego cyklu przez jeden z silników jest równa pracy wykonanej w ciągu jednego cyklu przez drugi silnik, więc

$$W = W',$$

czyli

$$Q_1 - Q_2 = Q'_1 - Q'_2.$$

Porównując te zależności widzimy, że (ponieważ $Q_1 - Q_2 > 0$)

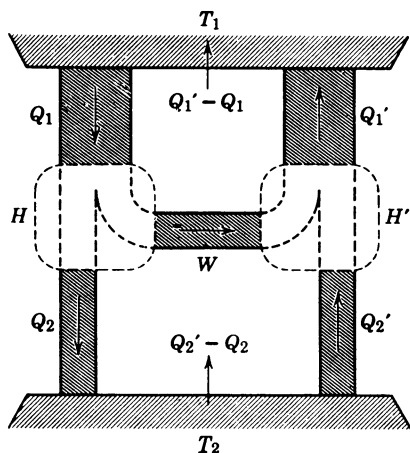
$$\frac{1}{Q_1} > \frac{1}{Q'_1},$$

czyli że

$$Q_1 < Q'_1.$$

Stąd (na podstawie równości prac) otrzymujemy

$$Q_2 < Q'_2.$$



Rys. 25-7. Dowód twierdzenia Carnota

Źródło gorące zyskuje wobec tego (dodatnie) ciepło $Q'_1 - Q_1$, a źródło zimne traci (dodatnie) ciepło $Q'_2 - Q_2$. Ale w procesie tym, wykonanym przez połączony układ $H + H'$, nie została wykonana żadna praca; przenieśliśmy więc ciepło z jednego ciała do drugiego, mającego wyższą temperaturę, nie wykonując żadnej pracy, co jest sprzeczne ze sformułowaniem drugiej zasady termodynamiki podanym przez Clausiusa. Wobec tego wyciągamy wniosek, że η nie może być większe od η' . Podobnie, po zamianie miejsc i ról silników, stosując takie samo rozumowanie, możemy udowodnić, że η' nie może być większe od η . Ostatecznie stwierdzamy, że

$$\eta = \eta',$$

co stanowi dowód pierwszej części twierdzenia Carnota.

Następnie przypuścmy, że H jest silnikiem *nieodwracalnym*. Wówczas, za pomocą takiego samego postępowania możemy udowodnić, że η_{nieodwr} nie może być większe od η' . Ale biegu silnika H nie można odwrócić, wobec czego nie możemy udowodnić, że η' nie może być większe od η_{nieodwr} . Ostatecznie więc η_{nieodwr} jest albo równe, ale mniejsze od η' . Ponieważ $\eta' = \eta = \eta_{\text{nieodwr}}$, więc mamy

$$\eta_{\text{nieodwr}} \leq \eta_{\text{odwr}},$$

co stanowi dowód drugiej części twierdzenia Carnota.

Przykład 2. Maszyna parowa pobiera parę z kotła o temperaturze 200°C (pod ciśnieniem 16 kG/cm^2) i oddaje ją bezpośrednio do otoczenia (powietrza o ciśnieniu 1 kG/cm^2) w temperaturze 100°C . Jaka jest maksymalna możliwa sprawność tej maszyny?

Korzystając z wyniku otrzymanego w przykładzie 1 (który stosuje się tu na mocy udowodnionego przez nas twierdzenia Carnota) mamy

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{473 \text{ K} - 373 \text{ K}}{473 \text{ K}} 100\% = 21,1\%.$$

W praktyce otrzymujemy sprawność rzędu 15% . Straty energii spowodowane są tarciami, turbulencją oraz przewodnictwem cieplnym. W bardziej skomplikowanych maszynach parowych, dzięki obniżeniu temperatury T_2 , możemy uzyskać maksymalne sprawności dochodzące do 35% , a sprawność rzeczywistą dochodzącą do 20% . Sprawność zwykłego silnika samochodowego wynosi około 22% , a sprawność dużego ropnego silnika Diesla około 40% .

25-6. Bezwzględna termodynamiczna skala temperatur

Sprawność silnika odwracalnego jest niezależna od substancji roboczej i zależy wyłącznie od dwóch temperatur, pomiędzy którymi pracuje ten silnik. Ponieważ $\eta = 1 - Q_2/Q_1$, więc Q_2/Q_1 również może zależeć wyłącznie od temperatur. Naprowadziło to Kelvina na pomysł stworzenia nowej skali temperatur. Nowe temperatury, które oznaczmy θ_1 i θ_2 , zdefiniowane są równaniem

$$\frac{\theta_1}{\theta_2} = \frac{Q_1}{Q_2}.$$

Dwie temperatury na tej skali mają się więc do siebie tak, jak ciepła, odpowiednio, pochłonięte i oddane przez silnik Carnota, pracujący pomiędzy tymi temperaturami. Taka skala temperatur nazywana jest *bezwzględną termodynamiczną skalą temperatur* (lub *skalą Kelvina*).

W celu uzupełnienia definicji skali termodynamicznej przypisujemy (umownie) temperaturze w punkcie potrójnym wody wartość 273,16. Stąd $\theta_{tr} = 273,16$ K. Tak więc dla silnika Carnota pracującego pomiędzy zbiornikami ciepła o temperaturach θ i θ_{tr} mamy

$$\frac{\theta}{\theta_{tr}} = \frac{Q}{Q_{tr}},$$

czyli

$$\theta = 273,16 \text{ K} \frac{Q}{Q_{tr}}. \quad (25-4)$$

Jeżeli porównamy tę zależność z odpowiednią zależnością dla temperatury gazu doskonałego T , a mianowicie

$$T = 273,16 \text{ K} \lim_{p_{tr} \rightarrow 0} \frac{p}{p_{tr}}, \quad (25-5)$$

to stwierdzimy, że dla skali termodynamicznej Q odgrywa rolę właściwości termometrycznej. Ponieważ jednak silnik Carnota jest niezależny od natury substancji roboczej, więc Q nie zależy od cech charakterystycznych jakiegokolwiek substancji. Dlatego też otrzymujemy skalę temperatur, która jest wolna od zarzutów podnoszonych w rozdziale 21, w odniesieniu do skali gazowej, i dochodzimy do podstawowej definicji temperatury.

Definicja bezwzględnej termodynamicznej skali temperatur umożliwia nam przepisanie równania na sprawność silnika w postaci:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_1}. \quad (25-6)$$

Wykazaliśmy już (przykład 1), że sprawność silnika Carnota, w którym ciałem roboczym jest gaz doskonały, jest opisana wzorem

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (25-7)$$

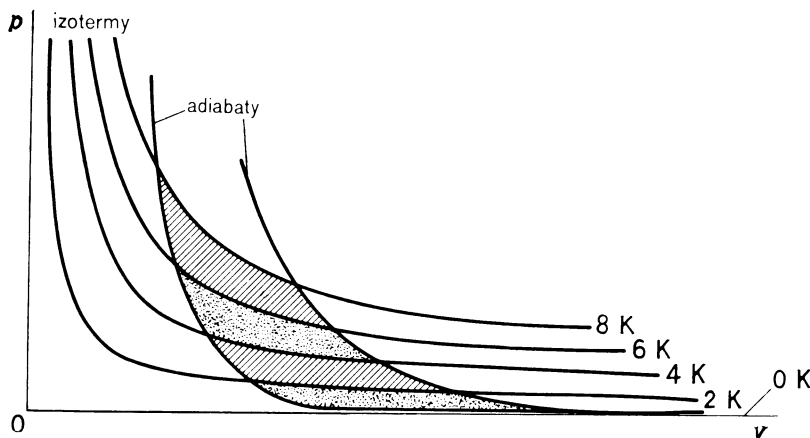
gdzie T jest temperaturą wykazywaną przez termometr gazowy o stałej objętości, zawierający gaz doskonały. Stąd $Q_1/Q_2 = T_1/T_2$ oraz $Q_1/Q_2 = \theta_1/\theta_2$. Ponieważ poza tym $\theta_{tr} = T_{tr} = 273,16$ K i $\theta/\theta_{tr} = T/T_{tr}$, więc $\theta = T$. Gdyby więc można było użyć gazu doskonałego w termometrze gazowym o stałej objętości, to taki termometr wskazywałby temperaturę bezwzględną (Kelvina). Widzieliśmy już, że chociaż gaz doskonały nie istnieje, to pomiary wykonywane z użyciem gazu rzeczywistego, po dokonaniu przejścia granicznego, opisanego równaniem (25-5), odpowiadają pomiarom z użyciem gazu doskonałego. Skalę gazową i bezwzględną skalę termodynamiczną będziemy więc uważali za identyczne, używając oznaczenia K dla obydwu skal, jak to zresztą robiliśmy już przedtem.

W praktyce nie można mieć gazu o temperaturze niższej niż 1 K. Jedną z metod pomiaru temperatur poniżej 1 K jest bezpośrednie wykorzystanie skali termodynamicznej. Stosunek dwóch bezwzględnych temperatur termodynamicznych jest równy stosunkowi dwóch ilości ciepła przeniesionych podczas dwóch procesów izotermicznych ograniczonych przez te same dwie adiabaty (rys. 25-8). Położenie dwóch adiabatycznych ograniczeń (na wykresie pV) można znaleźć doświadczalnie, a ciepła przeniesione podczas dwóch niemal odwracalnych procesów izotermicznych można zmierzyć z wielką dokładnością.

Z równania

$$T = 273,16 \text{ K} \frac{Q}{Q_{\text{tr}}}, \quad \text{czyli} \quad \frac{T}{T_{\text{tr}}} = \frac{Q}{Q_{\text{tr}}},$$

jasno wynika, że ciepło Q przeniesione podczas procesu izotermicznego pomiędzy dwiema danymi adiabatami maleje, gdy temperatura T maleje. I na odwrót, im mniejsze jest Q , tym niższa jest odpowiednia temperatura T . Najniższa możliwa wartość Q wynosi zero, więc odpowiednia temperatura T jest absolutnym zerem (zerem bezwzględnym). Inaczej mówiąc, *jeżeli układ podlega odwracalnemu procesowi izotermicznemu, któremu nie towarzyszy żaden przepływ ciepła, temperatura, w której zachodzi ten proces, jest równa zeru bezwzględnemu*. W zerze bezwzględnym proces izotermiczny jest więc identyczny z procesem adiabatycznym (rys. 25-8).



Rys. 25-8. Szereg cykli Carnota, jakimi posługujemy się przy ustalaniu termodynamicznej skali temperatur, zmierzający do temperatury zera bezwzględnego. Różnica w nachyleniu między izotermami i adiabatami została tu wyolbrzymiona w celu uzyskania większej przejrzystości

Taka definicja zera bezwzględnego stosuje się do wszystkich substancji i nie zależy od własności żadnej z nich. Zauważmy, że nie zrobiono tu żadnych założeń co do cząsteczek i ich energii, i że dzięki temu sformułowaliśmy makroskopową definicję zera bezwzględnego.

Sprawność silnika Carnota wynosi

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Jest to maksymalna możliwa sprawność dowolnego silnika, działającego pomiędzy temperaturami T_1 i T_2 . Żeby otrzymać sprawność 100%, musimy mieć T_2 równą zeru. Tylko wtedy, gdy chłodziła (zbiornik ciepła o niższej temperaturze) ma temperaturę zera bezwzględnego, całe pochłaniane ciepło otrzymywane ze zbiornika o wyższej temperaturze będzie zamieniane na pracę.

Charakterystyczną cechą wszystkich procesów chłodzenia jest to, że im niższa jest temperatura, tym trudniej jest uzyskać temperaturę jeszcze niższą. Doświadczenie to doprowadziło do sformułowania *trzeciej zasady termodynamiki*, którą można wypowiedzieć następująco: *W żadnym procesie, bez względu na to jak jest on wyidealizowany, nie można za pomocą skończonej liczby operacji doprowadzić żadnego układu do bezwzględnego zera temperatury*. Ponieważ więc nie możemy mieć chłodziły o temperaturze zera bezwzględnego, silnik cieplny o sprawności 100% jest praktycznie nieosiągalny.

25-7. Entropia a procesy odwracalne

Zerowa zasada termodynamiki wiąże się z pojęciem *temperatury* T , a pierwsza zasada z pojęciem *energii wewnętrznej* U . W tym paragrafie i w paragrafach następnych pokażemy, że druga zasada termodynamiki wiąże się ze zmienną termodynamiczną nazywaną *en-*

tropią S , i że przy pomocy tej zmiennej drugą zasadę możemy wyrazić ilościowo. Zaczniemy od rozpatrzenia cyklu Carnota. Widzieliśmy (równanie 25-3), że w takim cyklu

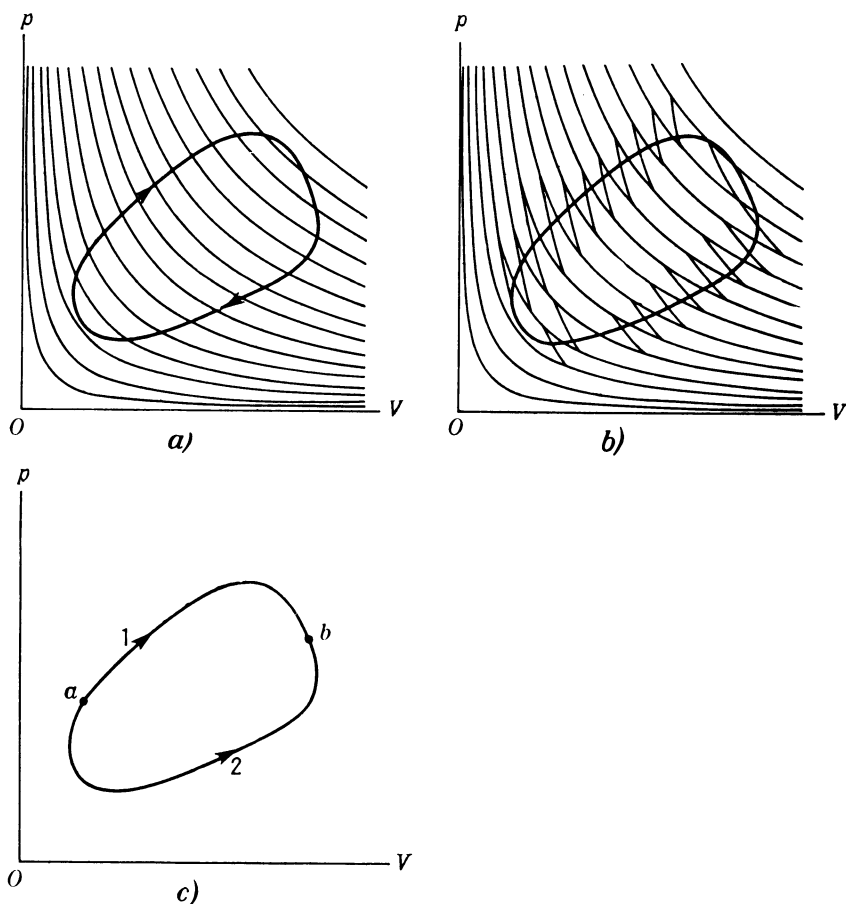
$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2},$$

gdzie ciepła Q przyjmują wartości dodatnie; zajmowaliśmy się więc tylko bezwzględnymi wartościami ciepła Q . Jeżeli obecnie znów będziemy interpretować ciepła jako wielkości algebraiczne, przyjmując, że Q jest dodatnie, gdy ciepło jest dostarczane do układu, a ujemne, gdy ciepło opuszcza układ, to powyższe równanie możemy przepisać w postaci

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

Równanie to wyraża fakt, że w cyklu Carnota suma wielkości algebraicznych Q/T jest równa zeru.

Następnie stwierdzamy, że dowolny proces odwracalny jest równoważny, z dowolną dokładnością, zespołowi cykli Carnota. Rysunek 25-9a przedstawia pewien cykl odwra-



Rys. 25-9. (a) Cykl odwracalny nałożony na rodzinę izoterm. (b) Izotermy są połączone liniami adiabatycznymi, tworząc zespół cykli Carnota, przybliżających dany cykl. (c) a i b są dwoma dowolnie wybranymi punktami cyklu, a 1 i 2 — odwracalnymi drogami łączącymi te punkty

calny nałożony na rodzinę izoterm. Łącząc izotermy odpowiednio wybranymi liniami adiabat (rys. 25-9b) i tworząc w ten sposób zespół cykli Carnota możemy dowolnie przybliżać się do naszego cyklu. Czytelnik powinien się przekonać, że jeśli chodzi o przenoszone ciepło i wykonaną pracę, to przechodzenie wzdłuż pojedynczych cykli Carnota jest równoważne przechodzeniu wzdłuż ząbkowanej linii kolejnych izoterm i adiabat, które przybliżają prawdziwy cykl. Wynika to stąd, że sąsiednie cykle Carnota mają wspólne izotermy, a dwa przejścia tych izoterm w przeciwnych kierunkach, na odcinku, na którym izotermy pokrywają się, prowadzą do zniesienia wykonanych na nich prac i przenoszonych ilości ciepła. Zmniejszając odpowiednio różnicę temperatur pomiędzy izotermami, przedstawionymi na rys. 25-9b, możemy dowolnie przybliżać prawdziwy cykl, przez równoważny mu szereg kolejnych sekwencji izoterm i adiabat.

Dla izotermiczno-adiabatycznej sekwencji linii z rys. 25-9b możemy więc napisać

$$\sum \frac{Q}{T} = 0,$$

albo przechodząc do infitezymalnych różnic temperatur pomiędzy izotermami z rys. 25-9b*

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0. \quad (25-8)$$

W tym wzorze kółko na symbolu całki oznacza, że całkę należy obliczać dla pełnego obiegu cyklu, zaczynając (i kończąc) w dowolnie wybranym punkcie tego cyklu.

Jeżeli całka jakiejś wielkości, liczona wzdłuż dowolnej drogi zamkniętej, jest równa zeru, to wielkość taką nazywamy funkcją stanu, co znaczy, że ma ona wartość zależną wyłącznie od stanu układu, bez względu na to, jak dany stan został osiągnięty. Wielkość omawianą w obecnym przypadku nazywamy *entropią* S ; równanie (25-8) możemy więc zapisać w postaci:

$$\oint dS = 0,$$

gdzie

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (25-9)$$

Powszechnie przyjętymi jednostkami entropii są J/K (oraz cal/K).

Innymi funkcjami stanu są: grawitacyjna energia potencjalna U_g , energia wewnętrzna U , ciśnienie p i temperatura T . Dla każdej z tych funkcji stanu obowiązuje równanie $\oint dX = 0$, w którym zamiast X można podstawić odpowiedni symbol. Ciepło Q i praca W nie są funkcjami stanu i ogólnie biorąc $\oint dQ \neq 0$ oraz $\oint dW \neq 0$, co Czytelnik może z łatwością sprawdzić w konkretnym przypadku cyklu Carnota.

Właściwość funkcji stanu opisaną równaniem $\oint dX = 0$ można także wyrazić inaczej, mówiąc, że $\int dX$ pomiędzy dwoma stanami równowagi ma taką samą wartość dla wszystkich (odwracalnych) dróg całkowania, łączących te stany. Sprawdźmy to dla funkcji stanu nazwanej entropią. Równanie (25-9) możemy zapisać w postaci (patrz rys. 25-9c):

$$\int_a^b dS + \int_b^a dS = 0, \quad (25-10)$$

* Patrz notka na str. 559. dQ nie jest ściśle biorąc różniczką, ponieważ Q nie jest funkcją stanu układu. Najważniejszym punktem tego paragrafu jest jednak stwierdzenie, że chociaż dQ ściśle biorąc nie jest różniczką, to $dQ/T (= dS)$ jest, tak że S , podobnie jak p , V , T itd. (ale ani Q , ani W) jest parametrem stanu.

gdzie a i b są dowolnymi punktami, a 1 i 2 oznaczają drogi całkowania łączące te dwa punkty. Ponieważ cykl jest odwracalny, więc równanie (25-10) możemy zapisać inaczej:

$$\int_{1a}^b dS - \int_{2a}^b dS = 0,$$

czyli

$$\int_{1a}^b dS = \int_{2a}^b dS. \quad (25-11)$$

W równaniu (25-11) przyjęliśmy po prostu przeciwny kierunek przebiegu drogi całkowania, tzn. od a do b , zamiast od b do a , zmieniając porządek granic w drugiej całce równania (25-10); wymaga to równoczesnej zmiany znaku całki, w wyniku czego otrzymaliśmy równanie (25-11). Ostatnie równanie mówi nam, że wielkość $\int_a^b dS$ pomiędzy dowolnymi dwoma stanami równowagi układu, takimi jak a i b , nie zależy od drogi łączącej te dwa stany, ponieważ drogi 1 i 2 są zupełnie dowolne. Czytelnik przypomina sobie pewnie naszą prawie identyczną dyskusję z paragrafu 8-2, w którym wprowadziliśmy pojęcie siły zachowawczej.

Zmiana entropii pomiędzy stanami a i b z rys. 25-9c dana jest więc wzorem (proces odwracalny)

$$S_b - S_a = \int_a^b dS = \int_a^b \frac{dQ}{T} \quad (\text{proces odwracalny}), \quad (25-12)$$

w którym całka liczona jest wzdłuż *dowolnej odwracalnej* drogi łączącej te dwa stany.

25-8. Entropia a procesy nieodwracalne

W paragrafie 25-7 mówiliśmy wyłącznie o procesach odwracalnych. Jednakże entropia, jak każda funkcja stanu, zależy jedynie od stanu układu; musimy więc umieć liczyć zmiany entropii w procesach nieodwracalnych, przy jedynym założeniu, że zaczynają się one i kończą stanami równowagi. Rozważmy dwa przykłady.

1. *Rozprężanie swobodne.* Niech gaz, podobnie jak to było w paragrafie 22-7 (patrz rys. 22-14), podwaja swoją objętość rozprężając się do pustego pomieszczenia. Ponieważ przy takim rozprężaniu nie jest wykonywana żadna praca, więc $W = 0$, a ponieważ gaz jest zamknięty w naczyniu o ściankach nie przewodzących ciepła, więc $Q = 0$. Zatem z pierwszej zasady wynika, że $\Delta U = 0$, czyli

$$U_i = U_f, \quad (25-13)$$

gdzie symbole i oraz f odnoszą się odpowiednio do początkowego i końcowego stanu (będących stanami równowagi). Gdy gaz jest doskonały, wówczas U zależy jedynie od temperatury, a nie zależy od ciśnienia i objętości, tak że z równania (25-13) wynika wówczas $T_i = T_f$.

Rozprężanie swobodne jest oczywiście procesem nieodwracalnym, ponieważ natychmiast po otwarciu kurka (rys. 22-14) tracimy kontrolę nad procesem. Niemniej

jednak, różnica entropii $S_f - S_i$, między stanami równowagi końcowym i początkowym jest określona. Nie możemy jej jednak obliczyć z równania (25-12), ponieważ związek ten odnosi się tylko do przebiegów odwracalnych. Gdy próbujemy posługiwać się tym równaniem, natychmiast natrafiamy na tę trudność, że dla rozprężania swobodnego $Q = 0$; poza tym nie wiemy, w jaki sposób można by przypisywać odpowiednie wartości T pośrednim, niezrównoważonym stanom.

W jaki więc sposób obliczamy różnicę $S_f - S_i$ dla tych dwóch stanów? Robimy to, znajdując *odwracalny* przebieg (*jakikolwiek* odwracalny przebieg), łączący stany i oraz f , a następnie licząc zmianę entropii w tym przebiegu. Odpowiednim przebiegiem odwracalnym dla rozprężania swobodnego (przy założeniu, że gaz jest doskonały) jest rozprężanie izotermiczne od V_i do V_f ($= 2V_i$). Odpowiada to rozprężaniu izotermicznemu przebiegającemu pomiędzy punktami a i b cyklu Carnota przedstawionego na rys. 25-4. Cykl ten przedstawia zupełnie inny zespół operacji niż rozprężanie swobodne, a jedyną ich cechą wspólną jest to, że łączy on te same stany równowagi i oraz f . Z równania (25-12), na podstawie przykładu 1, mamy

$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T} = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = nR \ln 2.$$

Wielkość ta jest dodatnia, co znaczy, że w omawianym procesie nieodwracalnym entropia *rośnie*.

2. Przewodnictwo cieplne. Jako inny przykład rozważmy dwa ciała, podobne pod każdym względem, z wyjątkiem tego, że jedno z nich ma temperaturę T_1 , a drugie temperaturę T_2 , przy czym $T_1 > T_2$. Jeżeli ciała te zetkniemy ze sobą i umieścimy w pudle o nieprzewodzących ściankach, uzyskują one ostatecznie jednakową temperaturę T_m , leżącą gdzieś pomiędzy T_1 i T_2 . Jest to, podobnie jak rozprężanie swobodne, proces nieodwracalny, ponieważ natychmiast po umieszczeniu obu ciał w pudle tracimy kontrolę nad procesem. Ponadto, podobnie jak rozprężanie swobodne, jest to (nieodwracalny) proces adiabatyczny, ponieważ podczas jego przebiegu żadne ciepło nie wchodzi ani nie opuszcza układu.

W celu obliczenia zmiany entropii podczas tego procesu znów musimy znaleźć jakiś proces *odwracalny*, przeprowadzający układ z tego samego stanu początkowego w ten sam stan końcowy, a następnie obliczyć zmianę entropii układu, stosując do tego procesu równanie (25-12). Możemy to zrobić, jeśli wyobrazimy sobie, że mamy do dyspozycji zbiornik ciepła o wielkiej pojemności cieplnej, którego temperaturę możemy regulować, powiedzmy przez pokręcanie gałką. Najpierw nastawiamy temperaturę zbiornika na T_1 i stykamy pierwszy (cieplejszy) przedmiot ze zbiornikiem, po czym powoli (odwracalnie) obniżamy temperaturę od T_1 do T_m , odprowadzając tym samym ciepło z gorącego ciała. Ciało gorące *traci* w tym procesie ilość entropii w przybliżeniu równą

$$\Delta S_1 = -\frac{Q}{T_{1,m}},$$

gdzie $T_{1,m}$ jest średnią z T_1 i T_m , a Q jest odprowadzonym ciepłem.

Następnie temperaturę zbiornika nastawiamy na wartość T_2 i stykamy go z drugim ciałem (zimniejszym), po czym *powoli* (odwracalnie) podnosimy temperaturę zbiornika

od T_2 do T_m , doprowadzając tym samym ciepło do zimniejszego ciała. Entropia zimnego ciała *rośnie* w tym procesie o ilość równą w przybliżeniu

$$\Delta S_2 = + \frac{Q}{T_{2,m}},$$

gdzie $T_{2,m}$ jest średnią z T_2 i T_m , a Q jest doprowadzonym ciepłem. Zauważmy, że obie ilości ciepła Q są identyczne.

Obydwa ciała mają teraz taką samą temperaturę T_m , a układ składający się z tych dwóch ciał znajduje się w końcowym stanie równowagi. Zmiana entropii całego układu wynosi

$$S_f - S_i = \Delta S_1 + \Delta S_2 = - \frac{Q}{T_{1,m}} + \frac{Q}{T_{2,m}}.$$

Ponieważ $T_{1,m} > T_{2,m}$, więc $S_f > S_i$. I znów, podobnie jak przy rozprężaniu swobodnym, entropia układu w tym nieodwracalnym procesie adiabatycznym *rośnie*.

W każdym z tych przykładów musimy starannie odróżniać rzeczywisty (nieodwracalny) proces (rozprężanie swobodne bądź przewodnictwo ciepła) od procesu odwracalnego, który wprowadzamy w celu obliczenia zmiany entropii w procesie rzeczywistym. Jako proces odwracalny możemy wybrać dowolny odwracalny proces, aby tylko łączył on te same stany — końcowy i początkowy — co proces rzeczywisty; wszystkie takie procesy odwracalne prowadzą do tej samej zmiany entropii, ponieważ zmiana ta zależy wyłącznie od stanu początkowego i końcowego, a nie od procesu, który je łączy i który może być odwracalny lub nieodwracalny.

25-9. Entropia a druga zasada termodynamiki

Obecnie jesteśmy już przygotowani do sformułowania drugiej zasady termodynamiki w oparciu o pojęcie entropii. Ponieważ zasada ta jest uogólnieniem wniosków wynikających z doświadczenia, nie możemy jej udowodnić, a tylko ją napisać i wykazać, że zawarte w niej stwierdzenie pozostaje w zgodzie z doświadczeniem i jest równoważne sformułowaniu drugiej zasady, podanym wcześniej. W tym duchu stwierdzamy, że druga zasada termodynamiki brzmi następująco: *Samorzutne procesy, które zaczynają się jednym stanem równowagi, a kończą innym stanem równowagi, mogą przebiegać tylko w takim kierunku, z którym związany jest wzrost sumy entropii układu i otoczenia.*

Na wzór naszych poprzednich krótkich sformułowań dotyczących zerowej i pierwszej zasady termodynamiki (patrz str. 559) tak można lapidarnie ująć istotę drugiej zasady: *Istnieje użyteczna zmienna termodynamiczna zwana entropią.* Druga zasada mówi nam także, w jaki sposób należy posługiwać się tą zmienną, w celu stwierdzenia, czy dany proces może zachodzić w przyrodzie.

Dwa doświadczenia opisane w paragrafie 25-8 (rozprężanie swobodne i przewodnictwo ciepła) przebiegają zgodnie z drugą zasadą. Entropia układu *rośnie* w każdym z tych procesów (nieodwracalnych). Zauważmy tu, że entropia otoczenia w obydwu przypadkach pozostaje nie zmieniona, ponieważ dzięki temu, że oba procesy były przeprowadzane w osłonie adiabatycznej, nie było żadnej wymiany ciepła z otoczeniem. Tak więc, zgodnie

z wymaganiami naszego sformułowania drugiej zasady, w każdym z tych (samorzutnych) procesów suma entropii układu i otoczenia rośnie.

Druga zasada w postaci napisanej przez nas stosuje się wyłącznie do procesów nie-odwracalnych, ponieważ tylko takie procesy mają „naturalny” kierunek przebiegu. I rzeczywiście (patrz paragraf 25-1) zrozumienie naturalnego kierunku przebiegu takich procesów jest głównym zagadnieniem drugiej zasady termodynamiki. Natomiast procesy odwracalne mogą przebiegać równie dobrze w obu kierunkach, a *suma entropii układu i otoczenia w procesach odwracalnych nie zmienia się*. Tak jest dzięki temu, że gdy ciepło δQ przenoszone jest z otoczenia do układu, to entropia otoczenia maleje o $\delta Q/T$, podczas gdy entropia układu rośnie o $\delta Q/T$; a więc całkowita zmiana sumy entropii układu i otoczenia jest równa zeru. To, że proces jest odwracalny, znaczy, że temperatury układu i otoczenia podczas przepływu ciepła mogą się różnić tylko o różniczkową wielkość dT ; fakt ten jaskrawo kontrastuje z sytuacją w zagadnieniu (nieodwracalnego) przewodnictwa ciepła (opisanym w poprzednim paragrafie), gdzie różnica temperatur dwóch zetkniętych ciał była duża.

Inną klasę szczególnie interesujących procesów stanowią procesy adiabatyczne (odwracalne i nieodwracalne): nie są one związane z przepływem ciepła pomiędzy układem i otoczeniem, w związku z czym jedyną możliwą zmianą entropii jest tu zmiana entropii samego układu. Na podstawie naszego sformułowania drugiej zasady termodynamiki oraz uwag na temat procesów odwracalnych z poprzedniego paragrafu, wnioskujemy, że

$$S_f = S_i \quad (\text{odwracalny proces adiabatyczny})$$

oraz

$$S_f > S_i \quad (\text{nieodwracalny proces adiabatyczny}),$$

gdzie S_f i S_i są odpowiednio końcową i początkową entropią układu.

Nasze sformułowanie drugiej zasady jest zgodne ze sformulowaniem Clausiusa (str. 626), w którym stwierdza się, że nie może istnieć „doskonała” maszyna chłodząca (patrz rys. 25-6). Gdyby istniała taka maszyna, wówczas entropia zbiornika o niższej temperaturze powinna *zmaleć* o Q/T_2 , entropia zbiornika o wyższej temperaturze powinna *wzrosnąć* o Q/T_1 , a entropia układu nie zmieniałaby się, ponieważ układ przebiegając zamknięty cykl powraca do stanu początkowego. Sumaryczną zmianą entropii układu i otoczenia jest tu jej *obniżenie*, ponieważ $T_2 < T_1$. Stanowi to pogwałcenie drugiej zasady termodynamiki w jej sformułowaniu podanym przez nas, i jeżeli chcemy zachować to sformułowanie, musimy wnioskować (za Clausiusem), że nie istnieje doskonała maszyna chłodząca.

Nasze sformułowanie drugiej zasady jest również zgodne ze sformulowaniem Kelvina–Plancka, w którym stwierdza się, że nie może istnieć „doskonały” silnik cieplny (patrz rys. 25-6). Gdyby istniał taki silnik, wówczas entropia zbiornika ciepła o temperaturze T musiałaby *zmaleć* o Q/T , a entropia układu nie zmieniałaby się, ponieważ układ przebiegając zamknięty cykl powraca do stanu początkowego. Sumaryczną zmianą entropii układu i otoczenia jest tu jej *obniżenie*. Stanowi to pogwałcenie drugiej zasady termodynamiki w jej sformułowaniu podanym przez nas, i jeżeli chcemy zachować to sformułowanie, musimy wnioskować (zgodnie z Kelvinem), że nie istnieje „doskonały” silnik cieplny.

Przykład 3. Obliczyć zmianę entropii układu, którym jest 1 kg lodu o temperaturze 0°C , gdy lód topi się w sposób odwracalny, przechodząc w wodę o takiej samej temperaturze. Utajone ciepło topnienia wynosi $79,6 \text{ cal/g}$.

Żądanie, by proces topnienia lodu przebiegał w sposób *odwracalny*, oznacza, że musimy doprowadzić ciepło ze zbiornika, którego temperatura przewyższa 0°C tylko o różniczkową wielkość; gdy temperaturę zbiornika obniżymy o wielkość różniczkową poniżej 0°C , stopiony lód zacznie zamarzać. Ponieważ pro-

ces jest odwracalny, w celu obliczenia zmiany entropii układu możemy posłużyć się równaniem (25-12). Temperatura jest stała i równa 273 K. Dlatego też

$$S_{\text{wody}} - S_{\text{lodu}} = \int_0^Q \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_0^Q dQ = \frac{Q}{T}.$$

Ale ponieważ wiemy, że

$$Q = 10^3 \text{ g} \cdot 79,6 \text{ cal/g} = 7,96 \cdot 10^4 \text{ cal},$$

więc wyliczamy, że

$$S_{\text{wody}} - S_{\text{lodu}} = \frac{7,96 \cdot 10^4}{273} \text{ cal/K} = 292 \text{ cal/K} = 1220 \text{ J/K}.$$

W omówionym przykładzie odwracalnego topnienia lodu sumaryczna zmiana entropii układu i otoczenia wynosi zero, jak zawsze w procesach odwracalnych. Obliczona wyżej zmiana entropii jest przyrostem entropii układu; dokładnie o tyle samo maleje entropia otoczenia (-1220 J/K), ponieważ ze zbiornika (otoczenia) odpływa, w temperaturze 273 K, ciepło potrzebne do stopienia lodu.

W praktyce topnienie lodu jest zwykle procesem nieodwracalnym. Tak jest na przykład wtedy, gdy brykę lodu wrzucamy do szklanki z wodą o temperaturze pokojowej. Zachodzący proces ma tu ściśle określony, naturalny kierunek przebiegu — lód się topi. W procesie tym, zgodnie z wymaganiami drugiej zasady, sumaryczna entropia układu i otoczenia wzrośnie. Przykład (nieodwracalnego) przewodnictwa ciepła, omówiony w poprzednim paragrafie, pozwala zrozumieć to zagadnienie.

Przykład 4. Obliczyć zmianę entropii zachodzącą w gazie doskonałym, podczas odwracalnego, izotermicznego rozprężania tego gazu od objętości V_i do objętości V_f .

Z pierwszej zasady termodynamiki wynika, że

$$dU = dQ - p dV.$$

Ponieważ U dla gazu doskonałego zależy wyłącznie od temperatury, a temperatura jest stała, więc $dU = 0$. Stąd

$$dQ = p dV$$

oraz

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{p dV}{T}.$$

Ale ponieważ

$$pV = nRT,$$

więc

$$dS = nR \frac{dV}{V},$$

skąd

$$S_f - S_i = \int_{V_i}^{V_f} nR \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_f}{V_i}. \quad (25-14)$$

Ponieważ jednak $V_f > V_i$, więc $S_f > S_i$, czyli *entropia gazu rośnie*.

Aby móc przeprowadzić ten proces, musimy mieć zbiornik o temperaturze T , który styka się z układem i dostarcza mu ciepło. *Entropia zbiornika* wskutek tego *maleje* o $\int dQ/T [= nR \ln(V_f/V_i)]$, tak że w procesie tym suma entropii układu i otoczenia nie zmienia się. Podobnie jak to było w poprzednim przykładzie, jest to charakterystyczna cecha procesu odwracalnego.

25-10. Entropia a nieuporządkowanie

Entropia jest związana z nieuporządkowaniem, a teza drugiej zasady termodynamiki, że w procesach naturalnych entropia sumy (układ + otoczenie) rośnie, jest równoważna stwierdzeniu, że w procesach tych nieuporządkowanie sumy (układ + otoczenie) rośnie.

Istnieją dwa podejścia związane z tym punktem widzenia i przedyskutujemy kolejno oba. Pierwsze podejście, jakościowe, pozwala intuicyjnie zrozumieć sens równoważności

entropii i nieuporządkowania. Podejście drugie, formalne, pozwala wyrazić ilościowo tę równowagę.

Rozważmy z jakościowego punktu widzenia trzy przykłady, z których dwa pierwsze omawialiśmy już w § 25-8. Są to wszystko „procesy naturalne”, tzn. nie ma wątpliwości, w jakim kierunku, pozostawione samym sobie, będą zachodzić. Zastanówmy się teraz, *jakościowo*, w jakim sensie końcowy stan (równowagi) jest bardziej nieuporządkowany niż stan początkowy.

1. *Rozprężanie swobodne*. Przy swobodnym rozprężaniu (paragraf 22-7) cząsteczki gazu zamkniętego początkowo w połowie objętości zbiornika, wypełniają następnie cały zbiornik. Przy każdej „rozsądnej” definicji słowa „nieuporządkowanie” otrzymujemy wówczas układ bardziej nieuporządkowany w takim samym sensie, w jakim mówimy, że nieuporządkowanie rośnie, gdy śmieci znajdujące się na jednym pustym placu zostają rozrzucone po dwóch takich placach. Mówiąc ściślej, nieuporządkowanie wzrosło, ponieważ straciliśmy część naszej zdolności do klasyfikowania cząsteczek. Stwierdzenie: „cząsteczki są w zbiorniku” jest z tego punktu widzenia słabsze niż stwierdzenie: „cząsteczki znajdują się w lewej połowie zbiornika”.

2. *Przewodnictwo ciepła*. W tym przykładzie dwa ciała o różnych temperaturach T_1 i T_2 , po zetknięciu ze sobą osiągają jednakową temperaturę pośrednią T . W tym samorzutnym procesie znowu układ stał się bardziej nieuporządkowany, ponieważ utraciliśmy część zdolności do klasyfikacji cząsteczek. Z tego punktu widzenia stwierdzenie: „Ze wszystkimi cząsteczkami układu wiąże się, w sensie równania (23-6), temperatura T ”, jest słabsze niż stwierdzenie: „Ze wszystkimi cząsteczkami ciała A wiąże się temperatura T_1 , a ze wszystkimi cząsteczkami ciała B wiąże się temperatura T_2 ”. Jasne jest, że w tym procesie uporządkowanie zmniejszyło się.

3. *Mieszanie kawy w filiżance*. Przyjmijmy, że ktoś miesza kawę w filiżance, a następnie wyjmuje łyżeczkę. W stanie początkowym mamy do czynienia z uporządkowanym ruchem wirującej kawy. W końcowym stanie równowagi cząsteczki kawy poruszają się w sposób chaotyczny. W oczywisty sposób podczas tego samorzutnego nieodwracalnego procesu nieuporządkowanie wzrosło.

Przedyskutujmy teraz *ilościową* zależność pomiędzy entropią i nieuporządkowaniem. W mechanice statystycznej nadajemy ściśle znaczenie nieuporządkowaniu i wiążemy je z entropią następującą zależnością:

$$S = k \ln w; \quad (25-15)$$

k jest tu stałą Boltzmanna, S — entropią układu, a w , które możemy nazwać *parametrem nieuporządkowania*, jest prawdopodobieństwem tego, że układ znajduje się w danym stanie (w odniesieniu do wszystkich innych dostępnych dla niego stanów). Równanie to wiąże wielkość termodynamiczną (czyli makroskopową), entropię, z wielkością statystyczną (czyli mikroskopową), prawdopodobieństwem.

Zilustrujmy to, obliczając zmianę entropii gazu doskonałego w procesie rozprężenia izotermicznego. Liczba cząsteczek i temperatura nie zmieniają się w tym procesie, natomiast zmienia się objętość. Prawdopodobieństwo znalezienia danej cząsteczki w obszarze o objętości V jest proporcjonalne do V ; znaczy to, że im większe jest V , tym większa jest szansa na znalezienie tej cząsteczki wewnątrz V . Stąd prawdopodobieństwo znalezienia *pojedynczej* cząsteczki w objętości V wynosi

$$w_1 = cV,$$

gdzie c jest stałą. Prawdopodobieństwo znalezienia równocześnie N cząsteczek w objętości V jest N -krotnym iloczynem w_1 . A więc prawdopodobieństwo takiego stanu układu, w którym w objętości V znajduje się N cząsteczek, wynosi

$$w = w_1^N = (cV)^N. \quad (25-16)$$

Jeżeli na przykład prawdopodobieństwo znalezienia pojedynczej cząsteczki w V jest równe $\frac{1}{2}$ (tzn. istnieje 50% szans na to, że ta cząsteczka znajduje się w V i 50% szans na to, że cząsteczka znajduje się poza V), to prawdopodobieństwo znalezienia dwóch cząsteczek w V jest równe $\frac{1}{4}$. Istnieją tu cztery jednakowo prawdopodobne stany (obie cząsteczki wewnątrz; obie na zewnątrz; pierwsza wewnątrz, a druga na zewnątrz; pierwsza na zewnątrz, a druga wewnątrz), a tylko jeden z nich jest stanem z obiema cząsteczkami wewnątrz V .

Jeżeli teraz połączymy równanie (25-15) z równaniem (25-16), otrzymamy

$$S = kN(\ln c + \ln V).$$

Stąd różnica entropii pomiędzy stanem o objętości V_f i stanem o objętości V_i (temperatura i liczba cząsteczek pozostają takie same) jest równa

$$S_f - S_i = kN(\ln c + \ln V_f) - kN(\ln c + \ln V_i) = kN \ln \frac{V_f}{V_i} = \frac{RN}{N_0} \ln \frac{V_f}{V_i} = nR \ln \frac{V_f}{V_i}.$$

Pozostaje to w doskonałej zgodności ze ściśle termodynamicznym wynikiem, podanym w równaniu (25-14).

Właśnie na podstawie otrzymanego wyżej równania (25-16) stwierdzamy, że podczas izotermicznego rozprężania nieuporządkowanie rośnie; z równania tego na parametr nieuporządkowania przed rozprężeniem otrzymamy wartość $(cV)^N$, a na parametr nieuporządkowania po podwojeniu objętości wartość $(c \cdot 2V)^N$.

Należy uważać, żeby nie identyfikować intuicyjnego, jakościowego pojęcia „nieuporządkowanie” ze ścisłym ilościowym znaczeniem nadanym temu pojęciu tutaj. Istnieje oczywiście pewne *powiązanie* pomiędzy jakościowym pojęciem „nieuporządkowanie” i entropią zdefiniowaną zarówno w sposób makroskopowy jak i mikroskopowy, ale o *identyczności* możemy mówić tylko w przypadku ścisłego znaczenia jakie nadaliśmy pojęciu „nieuporządkowanie” powyżej.*

Statystyczna definicja entropii, zawarta w równaniu (25-15), wiąże obraz termodynamiczny z obrazem statystyczno-mechanicznym i umożliwia sformułowanie drugiej zasady termodynamiki na gruncie statystycznym. Kierunek przebiegu procesów samorzutnych (w kierunku większej entropii) jest określony przez prawa prawdopodobieństwa (w kierunku stanu bardziej prawdopodobnego). Stan równowagi w ujęciu termodynamicznym jest stanem o największej entropii, a w ujęciu statystycznym — stanem najbardziej prawdopodobnym. Widzieliśmy jednak, że mogą występować fluktuacje wokół stanu równowagi (np. ruchy Browna). Z tego punktu widzenia nie jest rzeczą absolutnie pewną, że we wszystkich procesach samorzutnych entropia rośnie. Entropia może czasami maleć. Gdybyśmy mogli poczekać dostatecznie długo, moglibyśmy zaobserwować najbardziej nieprawdopodobny proces: w gorący dzień lata mogłaby zamarznąć woda w stawie, albo w pokoju pojawić się nagle lokalna próżnia. Choć takie wydarzenia są możliwe, to jednak gdy obliczymy prawdopodobieństwo ich zajścia, okazuje się, że jest ono niewiarygodnie małe. Druga zasada termodynamiki wskazuje nam więc tylko najbardziej prawdopodobny bieg zdarzeń, a nie jedynie możliwe zdarzenia. Jednakże obszar jej zastosowań jest tak ogromny, a szanse wystąpienia zdarzeń sprzecznych z tą zasadą tak małe, że zajmuje ona wyróżnione miejsce, jako jedna z najbardziej użytecznych i ogólnych zasad we wszystkich naukach przyrodniczych.

Pytania

1. Jakie warunki powinien spełniać układ, aby znajdował się w stanie równowagi termodynamicznej?
2. Czy są odwracalne któreś z następujących zjawisk: (a) potrząsanie pustą butelką po wodzie sodowej; (b) mieszanie koktajlu, (c) topienie się kostki lodu w szklance mrożonej herbaty; (d) spalanie się kłody drzewa opałowego; (e) przedziurawienie opony samochodowej; (f) kończenie „Niedokończonych Symfonii”; (g) pisanie tej książki?
3. Podać kilka przykładów nieodwracalnych procesów zachodzących w przyrodzie.
4. Czy w przypadku nieodwracalnego procesu, przedstawionego na rys. 25-1, możemy obliczyć pracę za pomocą znajdowania wielkości pewnej powierzchni na wykresie pV ? Czy w procesie tym jest wykonywana jakakolwiek praca?
5. Czy określoną ilość energii mechanicznej można w całości zamienić na ciepło? Jeśli tak, to podać jakiś przykład tego.
6. Czy można podać przykład procesu odwracalnego, za pomocą którego do układu dostarczane jest ciepło? Czy ogrzewanie układu za pomocą palnika Bunsena jest procesem odwracalnym?
7. Wyjaśnić jakościowo, w jaki sposób siły tarcia między poruszającymi się powierzchniami wytwarzają ciepło. Czy może wystąpić proces odwrotny (zamiana ciepła na względny ruch tych powierzchni)?

* Konkretne przykłady, patrz artykuł: P. G. Wright, Entropy and Disorder, *Contemporary Physics*, November 1970.

8. Kłócek powraca do swojego początkowego położenia, tracąc na skutek tarcia pewną ilość energii mechanicznej, która zamienia się na ciepło. Czy proces ten jest odwracalny termodynamicznie?
9. Aby przeprowadzić pełny cykl Carnota, nie musimy koniecznie zaczynać od punktu *a* (rys. 25-4), lecz równie dobrze obieg możemy rozpocząć z punktu *b*, *c*, *d* lub z jakiegokolwiek punktu pośredniego. Wyjaśnić to.
10. Skoro cykl Carnota nie zależy od rodzaju substancji roboczej, rzeczywiste silniki powinny być również, w pewnym stopniu, niezależne od rodzaju paliwa. Dlaczego więc w przypadku rzeczywistych silników tak starannie dobieramy odpowiednie paliwo, takie jak węgiel, benzyna czy materiały rozszczepialne? Dlaczego nie używa się jako paliwa kamieni?
11. Czy moglibyśmy określić sprawność silnika termodynamicznego jako $\eta = W/Q_2$, zamiast $\eta = W/Q_1$? Dlaczego tak nie czynimy?
12. W jakich warunkach doskonały silnik cieplny mógłby mieć sprawność 100%?
13. Jakie czynniki wpływają na zmniejszenie sprawności silnika cieplnego w stosunku do jej maksymalnej możliwej wartości?
14. Czy, jeśli się chce możliwie najbardziej wydajnie zwiększyć sprawność silnika Carnota, trzeba zwiększać T_1 utrzymując stałą wartość T_2 , czy też obniżać T_2 , utrzymując stałą wartość T_1 ?
15. Czy można ochłodzić kuchnię zostawiając otwarte drzwi elektrycznej lodówki? Wyjaśnić to.
16. Czy jest możliwa koncepcja silnika cieplnego działającego pomiędzy ciepłą powierzchnią wodą tropikalnego oceanu a zimniejszą wodą pod powierzchnią? Czy jest to praktyczne rozwiązanie? (Patrz: Clarence Zener, *Solar Sea Power*, *Physics Today*, January 1973.)
17. Czy przy ruchu czysto mechanicznym mamy do czynienia ze zmianami entropii?
18. Jedną z dwu próbek gazu, mających początkowo takie same temperatury i ciśnienia, sprężamy izotermicznie, a drugą adiabatycznie, od objętości V do objętości $V/2$. W której próbce będzie większe ciśnienie końcowe? Czy w którymś z tych procesów zmieni się entropia gazu?
19. Przypuśćmy, że zdecydowaliśmy się charakteryzować stan gazu za pomocą jego entropii oraz temperatury bezwzględnej, zamiast za pomocą ciśnienia i objętości. (a) Jak wyglądałby na wykresie T, S cykl Carnota? (b) Jaki sens fizyczny (jeśli jakikolwiek) można przypisać polu powierzchni pod krzywą na wykresie we współrzędnych T, S ?
20. Wyobraźmy sobie pudełko zawierające bardzo małą liczbę cząsteczek, powiedzmy pięć. Przypadkowo musi się czasami zdarzyć, że wszystkie te cząsteczki znajdą się w lewej połowie pudełka, a prawa połowa pozostanie pusta. Będzie to właśnie proces odwrrotny do procesu swobodnego rozprężania, o którym mówiliśmy, że jest nieodwracalny. Jak można to wytłumaczyć?
21. Wykazać, że podczas zamiany pracy na ciepło spowodowanej tarciem między ślizgającymi się powierzchniami całkowita entropia układu wzrasta.
22. Skomentować następujące twierdzenie: „Silnik cieplny zamienia nieuporządkowany ruch mechaniczny na ruch uporządkowany”.
23. Jeśli układamy karty w talię albo jeśli, na przykład, układamy obok siebie cegły, z których będziemy budować dom, to zwiększamy stopień uporządkowania otaczającego nas świata. Czy narusza to drugą zasadę termodynamiki. Wyjaśnić to.
24. Proces narodzin człowieka wydaje się wprowadzać wzrost uporządkowania. Czy więc proces ten łamie prawo rządzące entropią układu? (Patrz: Prigogine, Nicolis i Babloyantz, *Thermodynamics of Evolution*, *Physics Today*, November 1972.)
25. Jeżeli rozciągniemy szybko pasek gumy, stanie się on cieplejszy od otoczenia; ten sam pasek stanie się wyraźnie chłodniejszy, jeśli pozwolimy mu gwałtownie się skurczyć; pasek zaś, na którym zawieszony jest jakiś ciężar, podczas ogrzewania kurczy się. Wytłumaczyć te fakty, korzystając z tego, że cząsteczki gumy składają się z długich, przepłatających się, poprzecznie wiązanych łańcuchów atomów, rozmieszczonych zupełnie przypadkowo.
26. Wyjaśnić stwierdzenie: „Promienie kosmiczne padające na Ziemię nieustannie obniżają jej entropię”. Czy jest to sprzeczne z drugą zasadą termodynamiki?
27. Ze Słońca (temperatura powierzchniowa 6000 K) na Ziemię (temperatura powierzchniowa 300 K) przepływa ciepło. Wykaż, że entropia układu Ziemia-Słońce rośnie podczas tego procesu.
28. Czy jest prawdą, że energia cieplna wszechświata staje się stopniowo coraz mniej dostępna? Dlaczego?

29. Czy można posługiwać się „ziemską” termodynamiką, która jak wiadomo stosuje się do ograniczonych i izolowanych ciał, w odniesieniu do całego wszechświata? Jeśli tak, to czy wszechświat jest ograniczony i od czego wszechświat jest izolowany?

30. Można sformułować pierwszą, drugą i trzecią zasadę termodynamiki następująco: (1) Nie możesz nic wygrać; (2) Nie możesz nawet „wyjść na swoje”; (3) Nie możesz opuścić gry. Wyjaśnij w jakim sensie te zdania można dopuścić jako zastępcze.

31. Przedyskutować zdanie, którego autorami są Panofsky i Phillips: „Z punktu widzenia formalnej fizyki istnieje tylko jedno pojęcie asymetryczne względem czasu, mianowicie entropia. Wobec tego wydaje się rozsądne założenie, że drugą zasadę termodynamiki można wykorzystać do nadania czasowi znaczenia niezależnego od żadnego układu odniesienia; przyjmijmy więc, że dodatni kierunek czasu jest zgodny z kierunkiem statystycznego wzrostu nieuporządkowania, czyli wzrostu entropii...” (Patrz: David Layzer, *The Arrow of Time*, *Scientific American*, December 1975.)

Zadania

Paragraf 25-3

1. Silnik cieplny, którego substancją roboczą jest gaz doskonały, przebiega cykl Carnota między temperaturami 227°C i 127°C. W wyższej temperaturze pochłania on $6,0 \cdot 10^4$ cal ciepła. (a) Jaką ilość pracy w ciągu jednego cyklu może wykonać ten silnik? (b) Jaka jest sprawność silnika?

Odp.: (a) $1,2 \cdot 10^4$ cal. (b) 20%.

2. W pewnym cyklu Carnota izotermiczne rozprężanie gazu odbywa się w temperaturze 400 K, a izotermiczne sprężanie w temperaturze 300 K. Podczas rozprężania gaz pochłania 500 cal ciepła. Obliczyć: (a) pracę wykonaną przez gaz podczas izotermicznego rozprężania, (b) ciepło usunięte z gazu podczas izotermicznego sprężania i (c) pracę wykonaną nad gazem podczas izotermicznego sprężania.

3. Jeżeli odwrócimy cykl Carnota, otrzymamy „doskonałą” maszynę chłodzącą, która pobiera ciepło Q_2 w niższej temperaturze T_2 i oddaje ciepło Q_1 w wyższej temperaturze T_1 . Różnica ciepła równa jest pracy W , jaką należy przy tym wykonać. (a) Wykazać, że

$$W = Q_2 \frac{T_1 - T_2}{T_2}.$$

(b) Współczynnik wydajności chłodniczej K takiej „lodówki” zdefiniowany jest jako stosunek ciepła pobranego z zimniejszego źródła do pracy wykonanej przy napędzaniu „lodówki”, w czasie jednego cyklu. Wykazać, że w idealnym przypadku

$$K = \frac{T_2}{T_1 - T_2}.$$

W rzeczywistych lodówkach K ma wartość 5 lub 6. (c) W lodówce mechanicznej niskotemperaturowe zwoje mają temperaturę -13°C , a temperatura gazu sprężonego w kondensatorze pary wynosi 27°C . Czemu równy jest teoretyczny współczynnik wydajności chłodniczej tej lodówki?

Odp.: (c) 6,5.

4. Jaka jest sprawność odwracalnego silnika cieplnego, w porównaniu ze współczynnikiem wydajności chłodniczej maszyny chłodzącej, otrzymanej przez odwrócenie biegu tego silnika?

5. (a) Mamy silnik Carnota oraz dwa zbiorniki, gorący o temperaturze 320 K oraz zimny o temperaturze 260 K. Jaką pracę może wykonać ten silnik, jeśli pochłania on z gorącego zbiornika 500 J ciepła? (b) Odwracamy bieg tego silnika, tak że pracuje on jako maszyna chłodząca między tymi samymi dwoma zbiornikami. Jaką pracę zewnętrzną należy teraz wykonać, aby usunąć z zimnego zbiornika 1000 J ciepła?

Odp.: (a) 94 J; (b) 230 J.

6. (a) Jaką pracę należy wykonać, aby przenieść 1 J ciepła ze zbiornika o temperaturze 7°C do zbiornika o temperaturze 27°C , posługując się maszyną chłodzącą przebiegającą odwrotny cykl Carnota? To samo obliczyć dla zbiorników o temperaturach: (b) -73°C i 27°C , (c) -173°C i 27°C oraz (d) -223°C i 27°C .

7. (a) Zrobić dokładny wykres cyklu Carnota dla 1 mola gazu doskonałego, na płaszczyźnie pV . Niech punkt a odpowiada ciśnieniu $p = 1,0$ atm i temperaturze $T = 300$ K, a punkt b ciśnieniu $p = 0,5$ atm i temperaturze $T = 300$ K; zbiornik zimniejszy ma temperaturę 100 K. Niech $\kappa = 1,5$. (b) Znaleźć graficznie pracę wykonaną podczas tego cyklu. (c) Obliczyć pracę analitycznie.

Odp.: (c) 1150 J.

8. W dwustopniowym silniku cieplnym Carnota pierwszy stopień pochłania ciepło Q_1 w temperaturze T_1 , wykonuje pracę W_1 oraz oddaje ciepło Q_2 w niższej temperaturze T_2 . Drugi stopień pochłania ciepło oddane przez pierwszy, wykonuje pracę W_2 i oddaje ciepło Q_3 w temperaturze T_3 . Udowodnić, że sprawność tego silnika wynosi $(T_1 - T_3)/T_1$.

Paragraf 25-5

9. W złożonej turbinie pracującej z parami rtęci oraz z parą wodną, para rtęci pochodząca z kotła o temperaturze 470°C ogrzewa parę wodną znajdującą się w kotle mającym temperaturę 240°C . Turbina parowa otrzymuje parę wodną o tej temperaturze i oddaje ją do kondensora pary mającego temperaturę 38°C . Jaka jest maksymalna sprawność tego układu?

Odp.: 58%.

10. W pomieszczeniu, w którym znajduje się aparat do skraplania helu, panuje temperatura 300 K . Jaka jest najmniejsza wartość stosunku ciepła uwalnianego do pomieszczenia, do ciepła usuwanego z helu, jeżeli hel w aparacie ma temperaturę 5 K ?

11. Załóżmy, że w skorupie ziemskiej blisko jednego z biegunów, gdzie powierzchniowa temperatura wynosi -40°C , wywiercono szyb do głębokości, na której temperatura wynosi 800°C . (a) Jaka jest teoretyczna granica sprawności silnika pracującego pomiędzy tymi temperaturami? (b) Z jaką szybkością produkowałoby wodę o temperaturze 0°C urządzenie o mocy 100 MW znajdujące się na powierzchni, gdyby używało do topienia lodu o temperaturze -40°C całego ciepła uwalnianego do niskotemperaturowego zbiornika? Ciepło właściwe lodu wynosi $0,50\text{ cal/g}\cdot\text{K}$, jego ciepło topnienia jest równe 80 cal/g .

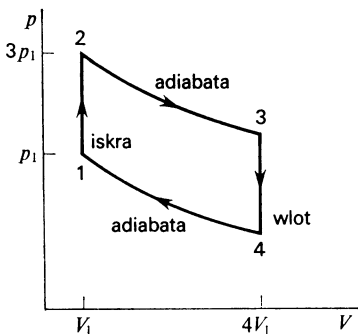
Odp.: (a) 78%. (b) 239 kg/s .

12. Silnik lodówki ma moc użyteczną 200 W . Jaką maksymalną ilość ciepła można usunąć z lodówki w ciągu 10 min (przy założeniu, że sprawność ma wartość maksymalną), jeśli wewnątrz lodówki panuje temperatura 270 K , a na zewnątrz 300 K ?

13. Pompa ciepła pobiera z atmosfery znajdującej się na zewnątrz domu ciepło Q_2 , w temperaturze T_2 , i oddaje większą ilość ciepła Q_1 , w temperaturze T_1 , do powietrza zawartego wewnątrz domu. Zostaje przy tym wykonana praca W . (a) Narysować schematyczny diagram pompy ciepłej. (b) Jakie są zasadnicze różnice między taką pompą ciepłą a maszyną chłodzącą? (c) W jaki sposób zależą od siebie Q_1 , Q_2 i W ? (d) Czy można odwrócić bieg pompy i używać jej latem do chłodzenia mieszkania? Wyjaśnić to. (e) Jakie zalety ma taka pompa w porównaniu z innymi urządzeniami ogrzewającymi?

14. Pompa ciepła przenosi ciepło z zewnątrz, gdzie panuje temperatura -5°C , do wnętrza pokoju, o temperaturze 17°C , przy czym potrzebna energia dostarczana jest przez silnik elektryczny. Ile dżuli ciepła na każdy dżul zużytej energii dostarcza taka pompa do pokoju, przy założeniu maksymalnej sprawności?

15. Silnik benzynowy o wewnętrznym spalaniu można w przybliżeniu opisać cyklem pokazanym na rys. 25-10. Załóżmy, że mamy tam gaz doskonały i że współczynnik sprężania wynosi $4:1$ ($V_4 = 4V_1$).



Rys. 25-10. Zadanie 15

Założmy, że $p_3 = 3p_1$. (a) Wyraż ciśnienie i temperaturę każdego ze zwrotnych punktów wykresu na płaszczyźnie pV jako funkcje zmiennych p_1 i V_1 oraz stosunku ciepł właściwych gazów. (b) Jaka jest sprawność cyklu?

Odp.: (a) $T_2 = 3T_1$, $T_3 = 3(4)^{1-\gamma}T_1$, $T_4 = (4)^{1-\gamma}T_1$, $p_2 = 3p_1$, $p_3 = (3)(4)^{-\gamma}p_1$, $p_4 = (4)^{-\gamma}p_1$, (b) $1 - (4)^{1-\gamma}$.

Paragraf 25-6

16. Korzystając z równania stanu gazu doskonałego oraz z równania opisującego przemianę adiabatyczną tego gazu, wykazać, że nachylenie dp/dV adiabaty na wykresie pV wynosi $- \kappa p/V$, a nachylenie izotermy na tym samym wykresie jest równe $-p/V$. Posługując się tym wynikiem udowodnić, że adiabaty są bardziej strome niż izotermy.

17. Przypuśćmy, że do określenia temperatury, zamiast T używamy $-1/T$. Jednostką tej nowej miary temperatury może być na przykład stopień Nivleka (czytane wspak nazwisko Kelvin), °N. Jaka będzie kolejność temperatur mierzonych w °N, dla temperatur T rozciągających się od dodatnich do ujemnych wartości? (Patrz notka na stronie 531.)

Paragraf 25-7

18. Jeden mol jednoatomowego gazu doskonałego przechodzi ze stanu początkowego o ciśnieniu p i objętości V do stanu końcowego o ciśnieniu $2p$ i objętości $2V$ na dwóch różnych drogach. (I) Gaz rozszerza się izotermicznie do chwili, gdy jego objętość podwoi się, a potem jego ciśnienie wzrasta — przy stałej objętości — do stanu końcowego. (II) Gaz jest sprężany izotermicznie do chwili, gdy jego ciśnienie dwukrotnie wzrośnie, a następnie objętość gazu wzrasta — przy stałym ciśnieniu — do wartości końcowej.

Przedstawić drogę każdego z tych procesów na wykresie pV . Dla każdego procesu obliczyć: (a) ciepło pochłonięte przez gaz w każdej części procesu; (b) pracę wykonaną przez siły zewnętrzne w każdej części procesu; (c) zmianę energii wewnętrznej gazu $U_f - U_i$ oraz (d) zmianę entropii gazu $S_f - S_i$. Otrzymane wielkości wyrazić przez p i V .

Paragraf 25-8

19. Przy bardzo ostrożnym pobieraniu ciepła z wody w temperaturze 0°C , pod ciśnieniem atmosferycznym, możemy wodę ochłodzić nie powodując jej zamarzania. Przypuśćmy, że zanim zaczął się tworzyć lód, woda została oziębiona do -5°C . Jaka będzie zmiana entropii na jednostkę masy przy nagłym zamarznięciu, które nastąpi w tym momencie?

Odp.: $-0,30 \text{ cal/g} \cdot \text{K}$.

20. Przy pomiarze ciepła właściwego do 50 g wody o temperaturze 20°C wrzucono 200 g aluminium ($c_p = 0,215 \text{ cal/g} \cdot \text{K}$) o temperaturze 100°C . Znaleźć różnicę entropii całego układu pomiędzy stanem końcowym i stanem przed wrzuceniem aluminium do wody.

21. Sześćian lodu o masie 8,00 g i temperaturze $-10,0^\circ\text{C}$ został wrzucony do termosu zawierającego 100 cm^3 wody o temperaturze $20,0^\circ\text{C}$. Jaka będzie zmiana entropii układu w momencie, gdy osiągnie on końcowy stan równowagi? Ciepło właściwe lodu wynosi $0,52 \text{ cal/g} \cdot \text{K}$.

Odp.: $+0,15 \text{ cal/K}$.

22. Kostka lodu o masie 10 g i temperaturze -10°C została umieszczona w jeziorze, którego temperatura wynosi $+15^\circ\text{C}$. Oblicz zmianę entropii układu, gdy kostka lodu dochodzi do stanu równowagi termicznej z jeziorem.

Paragraf 25-9

23. (a) Wykazać, że przy ogrzewaniu substancji o masie m i stałym cieple właściwym c , od temperatury T_1 do T_2 , zmiana entropii wynosi

$$S_2 - S_1 = mc \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

(b) Czy przy ochładzaniu substancji jej entropia maleje? (c) Jeśli tak, to czy całkowita entropia w takim procesie maleje?

Odp.: (b) Tak. (c) Nie.

24. Cztery mole gazu doskonałego rozszerzają się od objętości V_1 do objętości $V_2 (= 2V_1)$. (a) Znaleźć pracę wykonaną przez rozszerzający się gaz w przypadku, gdy przemiana jest izotermiczna i odbywa się w temperaturze $T = 400 \text{ K}$. (b) Znaleźć zmianę entropii (jeśli taka zmiana ma miejsce). (c) Czy zmiana entropii byłaby dodatnia, ujemna, czy równa zero, gdyby gaz rozszerzał się w sposób odwracalny adiabatycznie, a nie izotermicznie?

25. Jeden koniec mosiężnego pręta styka się ze zbiornikiem ciepła o temperaturze 127°C , a drugi ze zbiornikiem o temperaturze 27°C . (a) Obliczyć całkowitą zmianę entropii w procesie przewodzenia spowodowaną przepłynięciem przez pręt 1200 cal ciepła. (b) Czy entropia pręta w czasie tego procesu ulegnie zmianie?

Odp.: (a) $+1,0 \text{ cal/K}$. (b) Nie.