

Термодинамика Б

“Handout” 2 - предавања

школска 2014/2015. година

ЕНТРОПИЈА. ДРУГИ ЗАКОН ТД

Потреба за II законом ТД

У току развоја термодинамике (ТД), уочено је да I закон ТД није довољан за потпуно и тачно описивање топлотних појава. Он говори само о квантитету енергије у стању и при процесима, као и о њеним трансформацијама, допуштајући одвијање и неких појава (процеса, промена стања) – за које је из искуства познато да - нису могуће.

На пример, према I закону ТД могуће је пренети топлоту са тела више - на тело ниже температуре, али исто тако и са тела ниже - на тело више температуре (из искуства знамо да ово друго није могуће). I закон допушта да се механичка енергија претвори у топлотну (нпр. – трењем), а исто тако да се топлотна енергија "контра" претвори у механичку енергију (што без парне машине, мотора СУС и сл. баш и није могуће).

ПРИМЕР: Руком протрљамо сто и он се – трењем – загреје. Према I закону ТД могућ је и обрнут процес, тј. да се загревањем стола постигне померање руке (тј. њен рад).

Узрок овога парадокса лежи у чињеници да – I закон ТД не поседује теоретску, одн. аналитичку моћ да уочи дисипативне (неповратне) процесе. Дисипативни процеси су процеси деградације енергије, током којих се ЕНЕРГИЈЕ (и енергијске интеракције) вишег квалитета (савршенијег, организованог облика) трансформишу у ЕНЕРГИЈЕ (и енергијске интеракције) нижег квалитета (примитивнијег, неорганизованог облика).

У термодинамици, (енергије) енергијске величине вишег квалитета јесу – механичке енергије (E_k и E_p) као и – механичке енергијске интеракције (W и W_t). Те величине се без остатка могу трансформисати једна у другу (рад \rightarrow потенцијална \rightarrow кинетичка).

Спонтано (и потпуно) оне могу прећи у енергијске величине нижег квалитета. Током процеса, кад се врши запремински или технички рад, све честице (молекули и / или атоми) клипа или лопатице се крећу по паралелним или концентричним путањама, баш као (илустрације ради) старо-римске легије / центурије (у стрипу о Астериксу).



Код енергијских величина нижег квалитета – топлотних енергија (U и H) и – топлотне енергијске интеракције (Q) – честице гаса се крећу хаотично. Управо зато те енергије (нижег квалитета) не могу никад спонтано прећи у неку од енергија вишег нивоа зато што је за вршење рада потребно да постоји усмерено кретање најмањих честица.

У гасу се честице крећу у свим правцима, па се ефекат тог кретања поништава (као што "дивљи" Гали не могу победити организоване Римљане без чаробног напитка).

Ентропија по Клаузијусу

За равнотежне (квазистатичке) процесе важе аналитички изрази за елементарни рад (запремински и технички) код којих је заједничко – да прво стоји величина стања чија је разлика узрок спољног утицаја па – диференцијал величине стања чија је промена резултат те интеракције (тј. Потенцијал и термодинамичка Координата интеракције):

$$\delta W = (-) p \cdot dV$$

и

$$\delta \dot{W}_t = \dot{V} \cdot dp$$

Средином друге половине 19 в. (тачније 1865.г.) немачки научник Рудолф Клаузијус (*Rudolph Clausius, 1822-1888*) је, повукавши аналогију између механичког и топлотног међудејства, предложио израз истог облика за инфинитезималну количину топлоте

$$\delta Q = T \cdot dS$$

Место за T је било "резервисано" јер је T (попут притиска „ p “ код запреминског рада) такође интензивна величина стања - чија је разлика узрок процесу размене топлоте.

Поставило се питање – шта је " S "? Дакле, S је екстензивна величина стања (чим има потпуни диференцијал) чији је значај Клаузијус схватио, чију је природу наслутио али не и њену физичку суштину, јер није користио (зато што није био у стању да користи) микроскопски / статистички ниво анализе одн. кинетичку теорију гасова коју је увео и развио његов чувени ученик из Беча Лудвиг Болцман (*Ludwig Boltzmann, 1844-1906*).

Из претходног изрази изводи се:

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

како је T позитиван скалар, очигледно је да (код квазистатичких процеса) довођење топлоте ($Q > 0$) повећава S гаса, одвођење топлоте ($Q < 0$) смањује S гаса а када се топлота ни доводи ни одводи S се не мења (квазистатичка адијабата је изентропа).

Дакле, ентропија је екстензивна величина стања (а није унутрашња енергија него нова величина) блиско и једнозначно и директно пропорционално повезана са Q .

Сликовито говорећи, јасно се уочава следеће: "Као да се количина топлоте Q (која је величина процеса) унутар гаса претвара у сродну величину (али величину стања)"

Клаузијус јој је подарио име: ЕНТРОПИЈА (грчки: ен – унутра, тропе – претварање).

Топлотни (T - S) дијаграм је Клаузијус увео као аналоган Радном (p - V) дијаграму

У p - V дијаграму површина испод криве процеса представља запремински рад.

У p - V дијаграму површина лево од криве процеса представља технички рад.

У T - S дијаграму површина испод криве процеса представља количину топлоте

Клаузијус је искористио нову величину стања – ентропију, извео је једначине за ΔS идеалног гаса за све 4 основне политропске промене. Осетио је физичку суштину и значај S (и ΔS) али није успео да докучи и објасни шта она стварно представља.

То је учинио његов млађи сарадник и земљак Болцман, поседујући нов моћан апарат (који је развио) одн. молекуларно-кинетичку теорију гасова засновану на статистици.

СТАТИСТИЧКА ДЕФИНИЦИЈА ЕНТРОПИЈЕ

(коришћењем теорије вероватноће и математичке статистике)



ДВЕ КОЦКИЦЕ ЗА ЈАМБ

Ради јасноће даљег разматрања, овде се дефинишу макростање и микростање.

Макростање је стање дефинисано конкретним вредностима макро величина. Докле год се те величине стања не промене, одржава се једно те исто макростање.

Микростање је стање посматрано са микро нивоа, дефинисано вредностима микро величина (тренутним распоредом молекула, њиховим средњим брзинама).

Делимо суд с гасом помоћу фиктивне преграде на 2 половине. Макростање је стално исто, а на микронивоу (хаотично кретање) у сваком новом трену је ново микростање.

Честице су исте / сличне међу собом, ми их свесно разликујемо (доделимо ознаку).

инструктиван пример: БАЦАЊЕ КОЦКИЦА ЗА ЈАМБ

Макростање \Rightarrow **збир** који показују коцкице на столу (**5**).

Микростање \Rightarrow **бројеви** на горњој површи коцкица (**3+2**)

Термодинамичка (ТД) вероватноћа (статистичка тежина, W) једног макростања је „број могућих микростања која су сва еквивалентна и дају управо то макростање“.

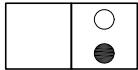
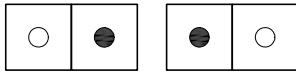
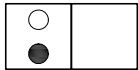
Математичка вероватноћа једног макростања = ТД вероватноћа тога макростања подељена збиром ТД вероватноћа свих могућих макростања (која се могу десити).

БАЦАЊЕ КОЦКИЦА ЗА ЈАМБ

могућа микростања за поједино макростање	макростања	W (ТД вероватноћа)	P (математ. вероватноћа)	
1+1 2		1	1/36	2,7%
1+2, 2+1	3	2	2/36	5,4%
1+3, 2+2, 3+1	4	3	3/36	8,1%
1+4, 3+2, 2+3, 4+1	5	4	4/36	10,8%
1+5, 2+4, 3+3, 4+2, 5+1	6	5	5/36	13,9%
1+6, 2+5, 3+4, 4+3, 5+2, 6+1	7	6	6/36	16,7%
2+6, 3+5, 4+4, 5+3, 6+2	8	5	5/36	13,9%
3+6, 4+5, 5+4, 6+3	9	4	4/36	10,8%
4+6, 5+5, 6+4	10	3	3/36	8,1%
5+6, 6+5	11	2	2/36	5,4%
6+6 12		1	1/36	2,7%

Ако уместо коцкица разматрамо суд подељен на две половине, са два (четири, шест, осам, Авогадров број) молекула и анализирамо вероватноћу појединих макро-стања.

1) N=2



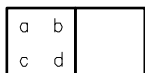
$$W = \frac{N_{UK}!}{N_L! \cdot N_D!} \quad (0! = 1)$$

$$W = \frac{2!}{2! \cdot 0!} = \frac{2}{2} = 1$$

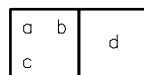
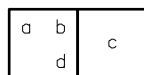
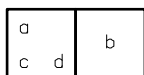
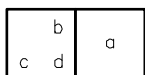
$$W = \frac{2!}{1! \cdot 1!} = 2$$

$$W = \frac{2!}{0! \cdot 2!} = \frac{2}{2} = 1$$

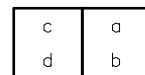
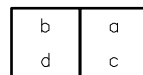
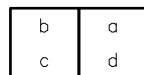
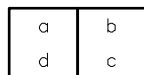
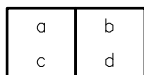
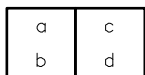
2) N=4



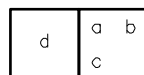
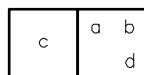
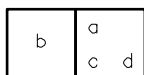
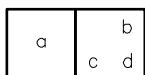
1



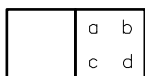
4



6



4



1

3) N=6

$$\frac{6!}{0!6!} = 1$$

$$\frac{6!}{1!5!} = 6$$

$$\frac{6!}{2!4!} = 15$$

$$\frac{6!}{3!3!} = 20$$

$$\frac{6!}{4!2!} = 15$$

$$\frac{6!}{5!1!} = 6$$

$$\frac{6!}{6!0!} = 1$$

4) N=8

$$\frac{8!}{0!8!} = 1$$

$$\frac{8!}{1!7!} = 8$$

$$\frac{8!}{2!6!} = 28$$

$$\frac{8!}{3!5!} = 56$$

$$\frac{8!}{4!4!} = 70$$

$$\frac{8!}{5!3!} = 56$$

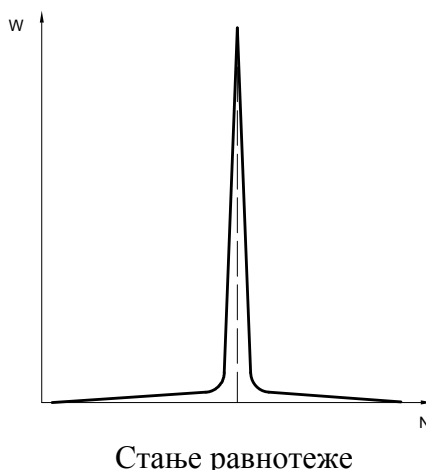
$$\frac{8!}{6!2!} = 28$$

$$\frac{8!}{7!1!} = 8$$

$$\frac{8!}{8!0!} = 1$$

Термодинамичка вероватноћа (одн. статистичка тежина W) стања са истим бројем молекула у обе половине суда (стање равнотеже) је 2 - за случај 2 молекула, 6 за случај са 4 молекула, 20 за случај са 6 молекула и – 70 за случај са 8 молекула.

У просечној соби има ≈ 2 до 3 киломола супстанције тј. ваздуха. То је око 10^{27} молекула. Одговарајућа вредност за W_{rav} је огроман број приближно 10^{80} . W је много мање (≈ 0) за стања неравнотеже. То је приказано на слици.



(N = број молекула у десној половини суда) $N \approx 2 \cdot 6.022 \cdot 10^{26} \approx 10^{27} \rightarrow W_{\text{rav}} \approx 10^{80}$

Извесна "дебљина" ове криве у средњем делу симболише могућност тј. вероватноћу да (од укупно 10^{27} молекула) у једној половини суда буде око 100, (1000 или 10000) више него у другој половини - што је и очекивано јер се они крећу потпуно хаотично.

Термодинамичка вероватноћа и ентропија (или како се Први постулат трансформише у Други закон ТД)

Први постулат термодинамике гласи: "Изолован систем (ИС) спонтано и монотонно тежи (и прелази) из стања неравнотеже (у којем је био) у стање своје равнотеже."

Са слике се може уочити да је графичко / визуелно тумачење Првог постулата ТД – „ W се код изолованих система повећава до W_{MAX} .“

$$\Delta W_{\text{IS}} \geq 0 \quad W_{\text{IS}} \text{ расте}$$

Сваки ИС има своју посебну вредност W_{MAX} која одговара стању његове равнотеже.

W_{MAX} једног ИС се не може повећати (фиксна вредност различита за разл. системе)

Уочено је да W (термодинамичка вероватноћа) јесте величина стања, али (како каже теорија математичке комбинаторике) она нема својство адитивности (сабирљивости) као друге екстензивне величине стања, већ својство мултипликативности, односно:

$$W_{\text{UK}} = W_1 \cdot W_2 \quad (\text{кад саставимо два суда са два гаса, тј. честице гаса 1 и гаса 2})$$

Лудвиг Болцман је дао луцидно решење, које своди огромну вредност W на разумну, а уместо множење - ето (сабирљиве) екстензивне величине стања, ЕНТРОПИЈЕ:

$$S = k \ln W \quad (*)$$

При томе је “ k ” – Болцманова константа

$$k = 1.38 \cdot 10^{-23} [J / \text{молекул} \cdot K]$$

$$S_{UK} = k \ln W_{UK} = k \ln (W_1 W_2) = k \ln W_1 + k \ln W_2 = S_1 + S_2$$

Формула (*) се сматра једним од најважнијих израза које је смислио људски ум



$$S = k \log W$$

**Надгробни споменик Л. Болцмана
на Централном гробљу у Бечу**

Тиме је - Клаузијусов изум - ентропија изгубила тајновитост, и дефинисана је захваљујући - Болцмановом изуму - молекуларно кинетичкој теорији као:

- а) Ентропија је мера равнотеже (различитих) делова гаса у изолованом систему
- б) Ентропија је мера хаотичности кретања молекула у изолованом систему

Ове дефиниције су наоко различите, а разлог је да су дате са различитих аспеката: прва је макроскопска (феноменолошка), а друга је микроскопска (статистичка).

Према нашим лаичким сазнањима из области психологије или социологије, у овим научним дисциплинама равнотежа је везана за уређеност, а неравнотежа за хаос.

У термодинамици је управо обрнуто.

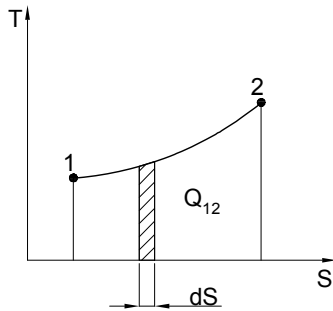
Макроскопском стању равнотеже одговара хаотично кретање молекула по суду, а стању макроскопске неравнотеже одговара уређен распоред молекула по простору.

Пример: Суд подељен на 4 дела (жути, зелени, плави, црвени гас) - то је уређеност, али истовремено и неравнотежа што уочавамо чим склонимо преграде, тада почиње процес њиховог мешања све до неке средње боје када = настаје равнотежно стање.

$$\text{Клаузијус:} \rightarrow \delta Q = T \cdot dS \quad dS = \frac{\delta Q}{T} [J / K] \quad s = \frac{S}{m} [J / kg \cdot K] \quad S_m = \frac{S}{n} [J / kmol \cdot K]$$

Топлотни (T-S) дијаграм је Клаузијус увео као аналоган Радном (p-V) дијаграму

У p-V дијаграму површина испод криве процеса представља запремински рад (а лево од криве – технички рад)



$$\delta Q = T \cdot dS$$

$$Q_{12} = \int_1^2 T \cdot dS$$

У топлотном тј. T-S дијаграму површина испод криве процеса представља количину топлоте

Са дијаграма се јасно види – ако је: $\delta Q = 0$, одн. $Q = 0$, (уек $T > 0$) $\Rightarrow dS = 0$.

Дакле помоћу топлотног тј. T-S дијаграма се једноставно доказује позната чињеница: **равнотежна (квазистат.) адијабата је истовремено и - изентропа ($S = \text{const}$).**

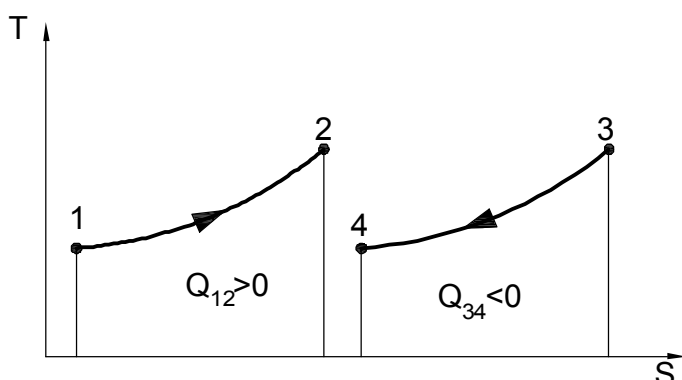
Значај постојања израза $\rightarrow \delta Q = T \cdot dS$ је у томе да се цео I закон термодинамике сад може изразити преко правих диференцијала, али само за равнотежне процесе.

$$\delta Q + \delta W = dU \Rightarrow \boxed{T \cdot dS - p \cdot dV = dU} \quad (dE_P \text{ и } dE_K \text{ се обично занемарују})$$

$$\delta q + \delta w = du \Rightarrow T \cdot ds - p \cdot dv = du \quad Q_{12} + W_{12} = U_2 - U_1 \quad q_{12} + w_{12} = u_2 - u_1$$

$$\int_1^2 T \cdot dS - \int_1^2 p \cdot dV = \int_1^2 dU \quad \int_1^2 T \cdot ds - \int_1^2 p \cdot dv = \int_1^2 du - \text{ морамо познавати } T(s), p(v)$$

$$\int_1^2 T(s)ds - \int_1^2 p(v)dv = \int_1^2 du = u_2 - u_1$$



$$Q_{12} = \int_1^2 T \cdot dS$$

T – није проблем јер је уек $T > 0$!!!

$$A_{12} = \int_1^2 y \cdot dx$$

Процес "у ДЕСНО" \rightarrow површ > 0

Процес "у ЛЕВО" \rightarrow површ < 0

$$\Delta S_{RS} > 0 \Rightarrow Q_{12} > 0 \quad \Delta S_{RS} < 0 \Rightarrow Q_{34} < 0$$

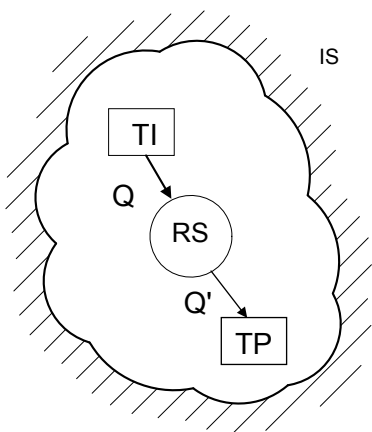
Одвођењем топлоте (у процесу) се из (под)система одводи енергија нижег квалитета и тиме **смањује хаос** у (под)систему. То се поклапа са смањењем ентропије (под)система. Сликвито (и што је најважније - тачно) "одводе се Гали са бојног поља".

Када кажемо "подсистем" не мислимо на - ИС (којем ентропија може само да расте) него на неки његов саставни део коме ентропија може и да опада и да расте.

ДРУГИ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКЕ

Овај закон је конципиран (Сади Карно, *Sadi Carnot* - 1824) пре Првог закона ТД али је Први (Џејмс Џул, *James Joule* - 1854) добио првенство по редоследу јер је општији тј. јер представља општи закон физике о одржању енергије примењен на ТД процесе.

Аналитичка формулација Другог принципа термодинамике је: при било ком процесу који се одвија у оквиру изолованог система његова (ИС) ентропија расте



$$\Delta S_{IS} \geq 0$$

IS – изолован систем

TI – топлотни извор

TP – топлотни понор

IS (изолован систем) – НЕ ПОСТОЈИ у природи нити (шире) у свету око нас !!!

IS је идеализација у циљу усредсређења на решавање нама важних појава.

Пре дефинисања повратних и неповратних процеса, треба се подсетити:

Подела процеса на равнотежне и неравнотежне подразумева постојање (непостојање) механичке равнотеже али – посматра се само радна супстанција а не и њена непосредна околина – јер то не захтева I закон термодинамике.

Међутим, II закон ТД захтева и посматрање и ближе околине радне супстанције (тј. топлотних извора и - понора) јер нас пре свега интересује (не)повратност процеса.

Са тим у вези стоји следећа дефиниција повратних односно неповратних процеса.

Основна дефиниција:

Повратни су процеси који не остављају трага у ближој околини радног система.

Неповратни су процеси који остављају трага у ближој околини радног система.

У већини случајева се сматра да топлотни извори и понори имају тако велики топлотни капацитет у одн. на РС да им се не мења температура (термостати).

Свако одавање топлоте Q од ТИ ка РС или од РС ка ТП је неповратно (са тела више на тело ниже температуре). У извор, нити из понора, топлота се не може вратити !

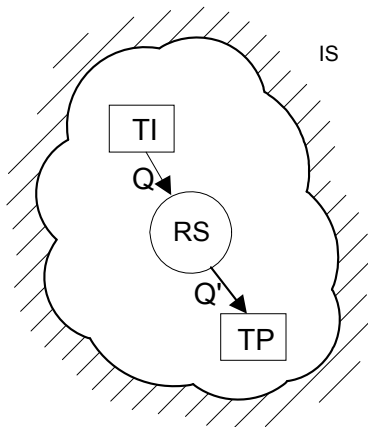
Ради ентропијске анализе процеса формирамо ИС (који реално садржи објекат који се посматра и енергетске улазе и излазе) и у оквиру њега један или више топлотних извора, једну или више Р.С. и - један или више топлотних понора.

Пошто је I закон ТД квантитативан и – недовољан за квалитативну анализу (могућег смера вршења) процеса, проблему се приступа са аспекта II закона термодинамике.

Нас занима неповратност процеса а њену меру представља (искључиво)

$$\Delta S_{IS} \geq 0 = \text{мера неповратности}$$

Неповратност процеса се одређује његовом ЕНТРОПИЈСКОМ АНАЛИЗОМ



приликом вршења произвољног ТМ процеса

$$\Delta S_{IS} = \Delta S_{TI} + \Delta S_{RS} + \Delta S_{TP} \geq 0$$

проширен израз за II закон термодинамике

$$\Delta S_{IS} = \sum_i \Delta S_{TI}^i + \sum_j \Delta S_{RS}^j + \sum_k \Delta S_{TP}^k$$

$$\Delta S_{TI} < 0 \quad - \text{увек}$$

$$\Delta S_{TP} > 0 \quad - \text{увек}$$

$$\Delta S_{RS} \geq 0 \quad - \text{зависно од процеса}$$

$$\Delta S_{IS} = 0 \quad \text{за повратне процесе}$$

$$\Delta S_{IS} > 0 \quad \text{за неповратне процесе}$$

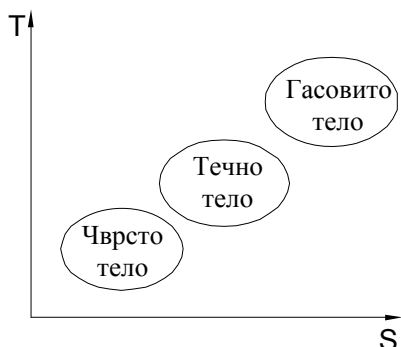
ΔS_{TI} , ΔS_{RS} , ΔS_{TP} су промене ентропије ТИ, РС, ТП али ниједна од тих разлика не представља неповратност процеса !!! Оне су само промене ентропије !!!

Меру неповратности процеса представља само ΔS_{IS} !!!

ФОРМУЛАЦИЈЕ II ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКЕ

а) топлота никада не може сама од себе прећи са тела ниже на тело више температуре (Рудолф Клаузиус, 1850).

(да би јасније показали тачност ове формулације, правимо неопходну **дигресију**)

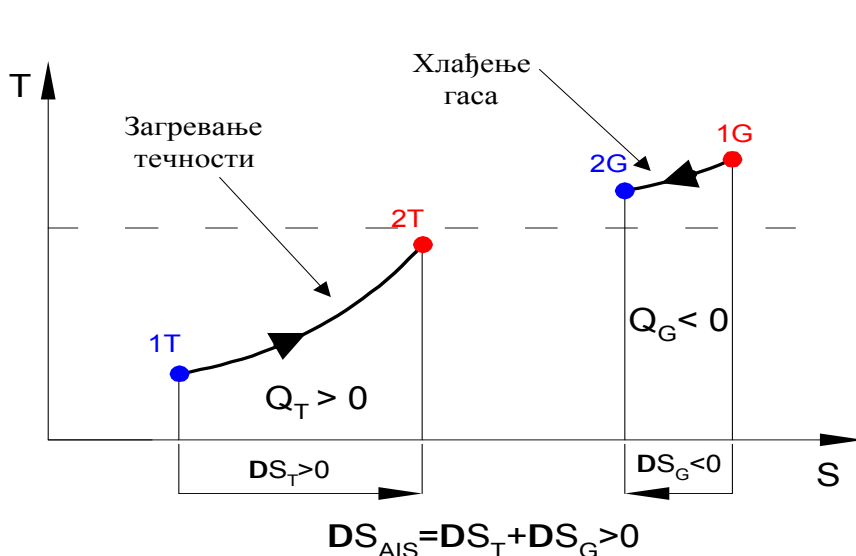


$$S_G < S_T < S_G \quad S - \text{мера хаоса}$$

ОБЛАЧИЋ - област стања (и промена стања) у T - S дијаграму = код чврстих тела (јер молекули само осцилују у чворовима кристалне решетке) је најмањи хаос, преко течности ка гасу кретање молекула је све хаотичније, дакле $S_G < S_T < S_G$

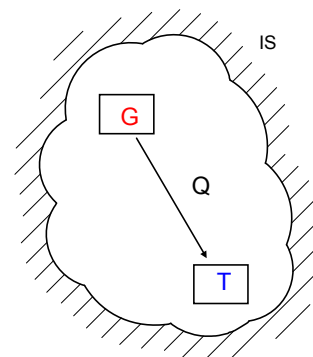
ПРИМЕР: Загревање течности гасом (размена топлоте)

пример би изгледао слично за загревање чврстог тела од стране течности / гаса.



$$|Q_T| = |Q_G|$$

$$Q_T = -Q_G$$



Претпоставља се да гас топлоту предаје течности без губитака !

Површине испод кривих једне и друге промене (количина топлоте) морају бити исте!

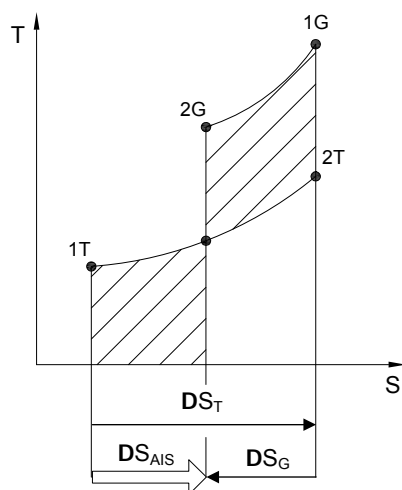
$$\Delta S_{IS} = \Delta S_T + \Delta S_G > 0$$

У T - S дијаграму је битна вредност температуре T , а вредност ентропије не сама по себи, него је битно одредити ΔS (свакога од елемената ИС чији збир даје ΔS_{IS}).

Зато имамо права да сматрамо апсцису S за својеврсне «шине» и превучемо десни део дијаграма на леви што нам омогућује да графички обавимо ентропијску анализу

Међутим, увек морамо знати да је права ситуација као што је горе нацртана у (T - S).

(крај дигресије)



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

$$\delta Q_T = -\delta Q_G$$

$$dS_T = \frac{\delta Q_T}{T_T}, \quad \dots \quad dS_G = \frac{\delta Q_G}{T_G}$$

$$< 0$$

$$> 0$$

$$dS = dS_T + dS_G = |\delta Q| \left(\frac{1}{T_T} - \frac{1}{T_G} \right) > 0$$

диференцијално кратка размена топлоте између топлијег и хладнијег тела је - неповратан процес

Када би било могуће да топлота прелази са тела ниже на тело више температуре - ΔS_{IS} би било мање од нуле, што је супротно II закону ТД (јасно - и нашем искуству).

Повратна $\Delta S_{AIS} = ()$ размена топлоте би била могућа кад би температуре тела која размењују топлоту T_T , T_G биле приближно једнаке:

$$T_G = T_T + dT \approx T_T$$

али би тај процес размене топлоте морао да врло (теоријски бесконачно) дуго траје.

б) немогуће је процес код којег настаје топлота трењем ни на какав начин учинити потпуно повратним

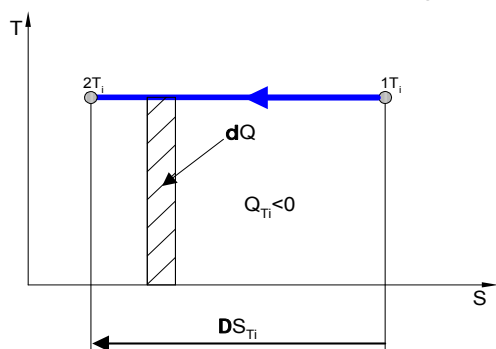
Очигледно овај процес оставља траг на ближу околину радне супстанције → процес је НЕПОВРАТАН јер је дисипативан и у току њега се обавља деградација енергије.

На овај начин – Други закон ТД постаје мерило квалитета процеса. Са гледишта ТД најбољи процеси су повратни. Ентропијском анализом могуће је мерити одступање стварних процеса од повратних (идеалних). Што је оно веће процес је неповратнији.

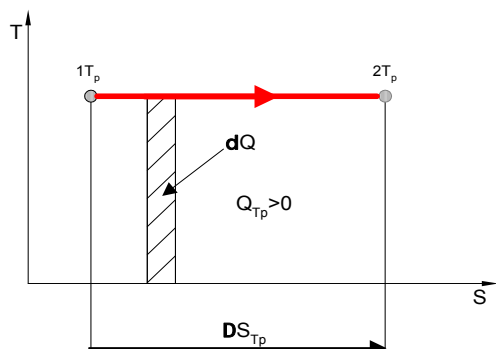
в) сви процеси у природи се изводе у правцу веће термодинам. вероватноће

Ово је детаљно разматрано у поглављу "Термодинамичка вероватноћа и ентропија", те у поглављу "Други закон (принцип) термодинамике" тј. на почетку овог поглавља

Промена ентропије код изотермних топлотних извора и понора



$$\Delta S_{TI} = \int_1^2 dS_{TI} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q = \frac{Q_{TI}}{T} \quad Q_{TI} < 0$$



$$\Delta S_{TP} = \int_1^2 dS_{TP} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q = \frac{Q_{TP}}{T} \quad Q_{TP} > 0$$

Промена ентропије за промене стања са $c = idem$

$$\delta Q = m \cdot c \cdot dT$$

$$\Delta S = m \cdot \Delta s$$

$$\delta Q = m \cdot \delta q = m \cdot T \cdot ds$$

$$c = idem$$

$$\Delta s = \int_1^2 ds = \int_1^2 \frac{\delta q}{T} = \int_1^2 \frac{c \cdot dT}{T} = c \cdot \int_1^2 \frac{dT}{T} = c \cdot \ln T \Big|_1^2 = c \cdot \ln T_2 - c \cdot \ln T_1 = c \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$c = idem \rightarrow q_{12} = \int_1^2 c \cdot dT = c \int_1^2 dT = c \cdot (T_2 - T_1)$$

Ово важи за све реалне супстанције (Ч , T , Γ) за процесе са $c = idem$ док - код идеалних гасова можемо да дамо прецизније изразе, имамо на располагању:

$$c_p = idem, c_v = idem, R_g = idem.$$

а) ΔS за идеални гас

као и обично, разматра се случај са $m = const$ и користе следеће релације:

$$p v = R_g \cdot T \quad - \text{термичка једначина стања идеалног гаса}$$

$$du = c_v \cdot dT \quad - \text{прва енергијска (калоричка) једначина стања идеалног гаса}$$

$$dh = c_p \cdot dT \quad - \text{друга енергијска (калоричка) једначина стања идеалног гаса}$$

изрази типа $\delta q = T \cdot ds$, $\delta w = -p \cdot dv$ → важе само за равнотежне процесе ("неправи" диф. величине процеса се изражава преко правог диф. величине стања)

Приликом извођења израза за промену ентропије идеалног гаса полазимо од израза за I закон ТД у диференцијалном облику, по јединици масе, за затворени систем

$$\delta q + \delta w = du$$

$$T \cdot ds = c_v \cdot dT + p \cdot dv \quad ds = c_v \cdot \frac{dT}{T} + p \cdot \frac{dv}{T} \quad (pv = R_g \cdot T \Rightarrow \frac{p}{T} = \frac{R_g}{v})$$

$$ds = c_v \cdot \frac{dT}{T} + R_g \cdot \frac{dv}{v} \quad \text{дакле:}$$

$$\Delta s = s_2 - s_1 = c_v \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + R_g \cdot \ln \frac{v_2}{v_1} \quad 1. \text{ облик}$$

II) из 1. директно у 2. облик, преко $c_p - c_v = R_g$

$$\Delta s = s_2 - s_1 = (c_p - R_g) \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + R_g \cdot \ln \frac{v_2}{v_1} = c_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + R_g \cdot \ln \frac{v_2}{v_1} \cdot \frac{T_1}{T_2} \cdot \frac{R_g}{R_g}$$

$$\Delta s = s_2 - s_1 = c_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} - R_g \cdot \ln \frac{p_2}{p_1} \quad 2. \text{ облик}$$

$$\text{III)} \quad \Delta s = c_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} - (c_p - c_v) \ln \frac{p_2}{p_1} = c_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{p_1}{p_2} \cdot \frac{R_g}{R_g} + c_v \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\Delta s = s_2 - s_1 = c_p \cdot \ln \frac{v_2}{v_1} + c_v \cdot \ln \frac{p_2}{p_1} \quad 3. \text{ облик}$$

б) за полу идеални гас

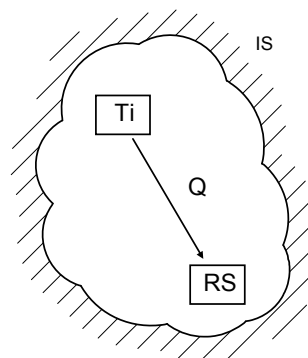
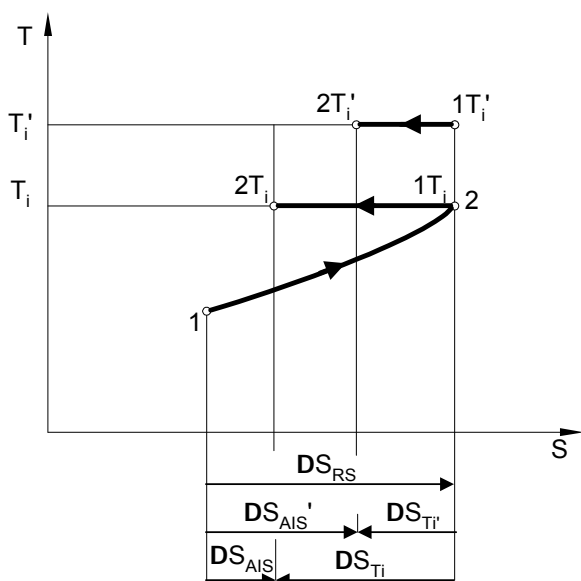
важи $c_p(T) - c_v(T) = R_g$ у претходним изразима за Δs постојаће чланови

$$\int c_v(T) \frac{dT}{T} \quad \int c_p(T) \frac{dT}{T} \quad \text{извођење се усложњава} \rightarrow \text{не добијају се лаки изрази.}$$

с) за реалне гасове

случај је најсложенији, али је приступ једноставан јер је $\Delta s = s_2 - s_1$, а s_1 и s_2 се читају из таблица у функцији од познатих других величина стања, за стања 1 и 2.

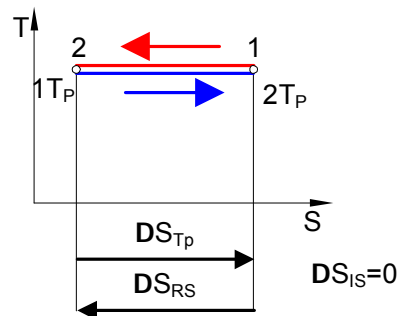
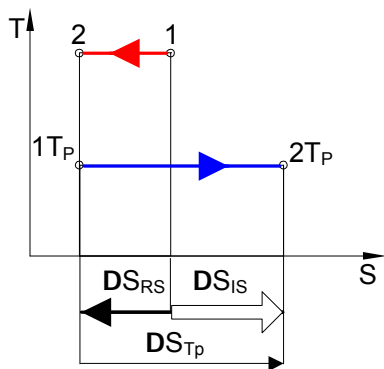
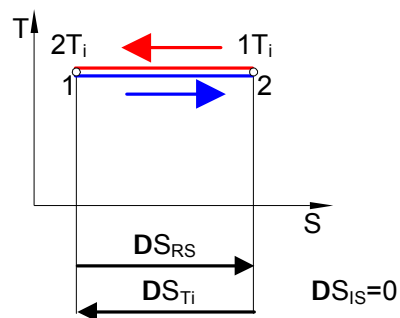
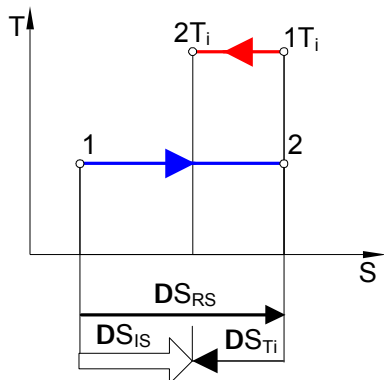
Неповратност довођења топлоте из топл. извора (и одвођења у топл. понор)



ΔS_{IS} - је мера неповратности процеса

Термодинамички најповољнији случај је када је $T_{1T_i} \approx$ највиша температура процеса !

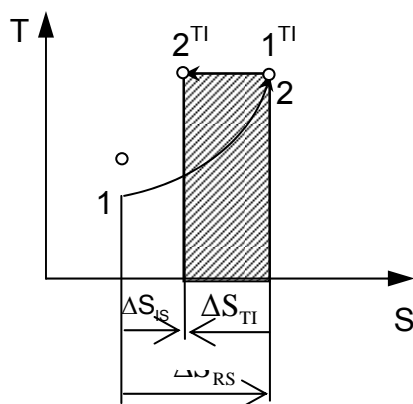
ИЗОТЕРМА → изотермно довођење и одвођење топлоте (неповратно)



Да би нека промена стања (процес) била повратна, она мора бити равнотежна.
Значи, ово је неопходан, али не и довољан услов за повратност.

Испитаћемо (не)повратност све четири основне (политропске) промене стања гаса: изобарске, изохорске, изотермске и адијабатске (изентропске).

◆ Изобара (Изохора)

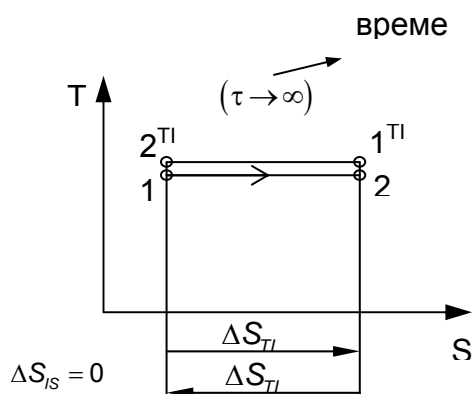


$$\Delta S_{IS} = \Delta S_{TI} + \Delta S_{RS} + \underbrace{\Delta S_{TP}}_0 > 0$$

Дакле, изобаре (изохоре) не могу бити повратне - ако су им ТИ (или ТП) изотермни.

Повратност са ∞ много ТИ (ТП) или 1 ТИ (ТП) исте $T=T(S)$ као Р.С. није остварљива.

◆ Изотерма

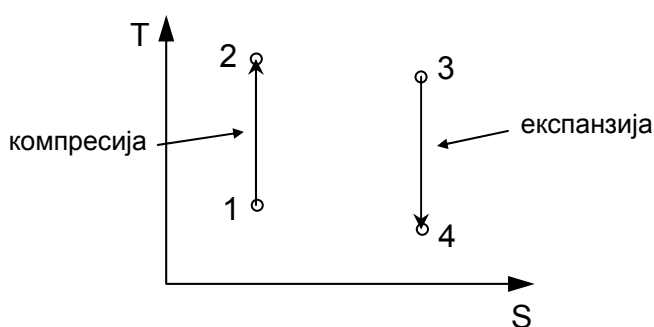


$$\Delta S_{IS} = \Delta S_{TI} + \Delta S_{RS} + \underbrace{\Delta S_{TP}}_0 = 0$$

$$\Delta S_{TI} = -\Delta S_{RS} \Rightarrow \text{повратна изотерма}$$

Изотерма је повратна ако се довођење (одвођење) топлоте радној супстанцији врши на температури приближној температури ТИ (ТП). Истина, тај процес траје јако дуго

◆ Адијабата (Изентропа)

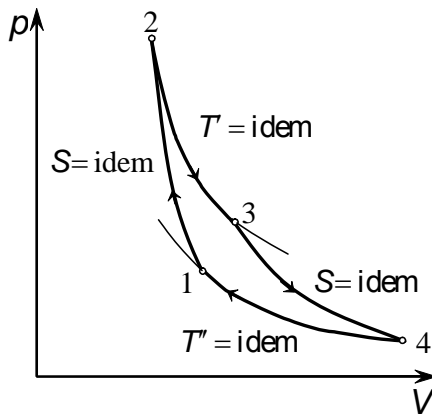


$$ds = \frac{\delta q}{T}, \quad q = 0 \Rightarrow s = idem$$

$$\Delta S_{AIS} = \underbrace{\Delta S_{TI}}_0 + \Delta S_{RS} + \underbrace{\Delta S_{TP}}_0 = 0$$

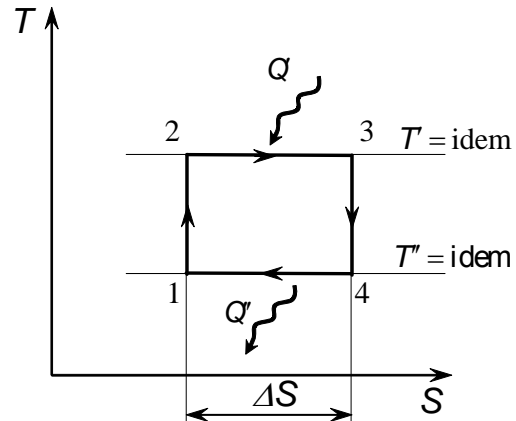
(= 0)

Карноов циклус (Carnot)

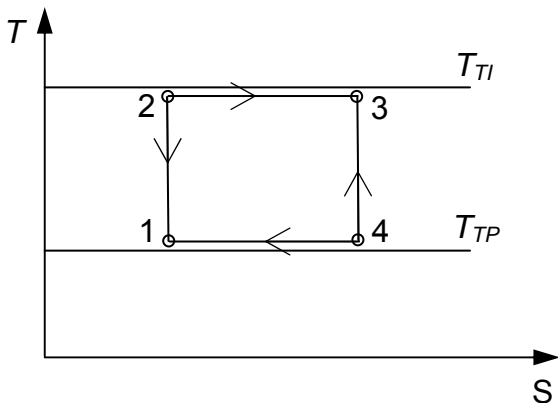


$$\Delta S_{A\,IS} = \Delta S_{TI} + \underbrace{\Delta S_{RS}} + \Delta S_{TP}$$

УВЕК = 0 ЗА ЦИКЛУС !



☞ за Карноов циклус потребно је да су $T_{MAX} = T_{TI}$ и $T_{MIN} = T_{TP}$!



☞ за Карноов циклус потребно је да су дефинисани T_{TI} , T_{TP} !

$$\Delta S_{A\,IS} = \Delta S_{TI} + \underbrace{\Delta S_{RS}} + \Delta S_{TP}$$

УВЕК = 0 ЗА ЦИКЛУС !
АКО СУ ПРОЦЕСИ
РАВНОТЕЖНИ

колико су температуре T_I и T_P ?

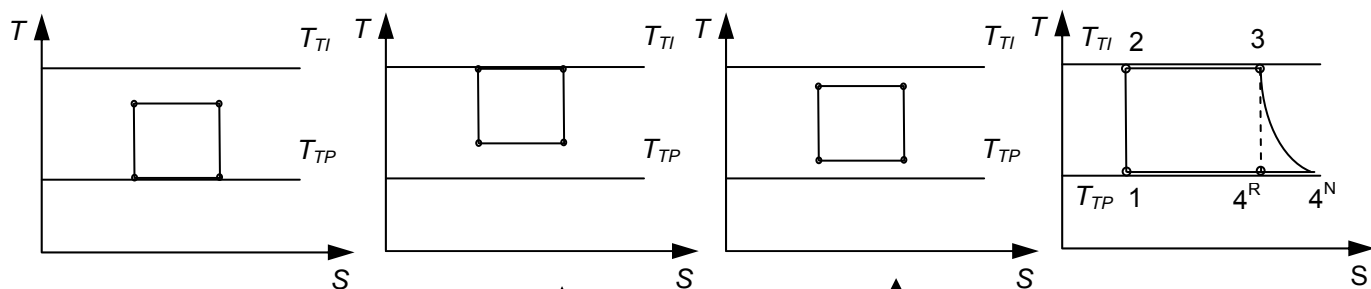
Карноов циклус служи као Еталон ... да се са њим пореде сви други кружни процеси и да се установи колико је сваки од њих далеко од идеалног.

Карноов циклус служи као Путоказ ... својим постојањем даје смернице шта урадити да се произвољни реалан процес побољша (карнотизација).

НЕПОВРАТНОСТ квази КАРНООВИХ ЦИКЛУСА

☞ циклуса који по облику у дијаграмима подсећају на Карноов

☞ (али не задовољавају услове за Карноов циклус) !!!

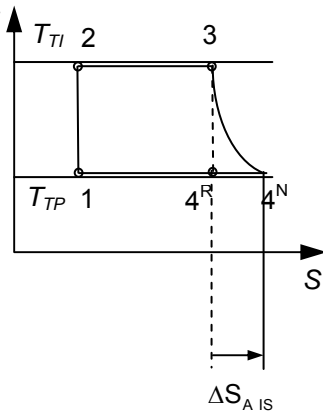
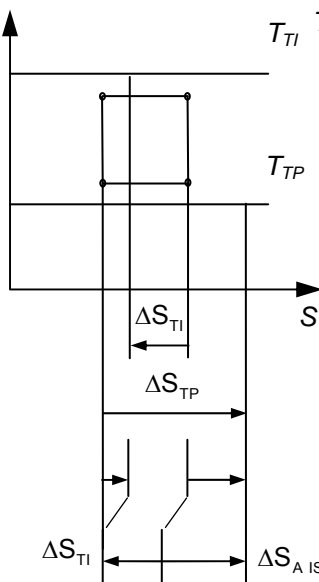
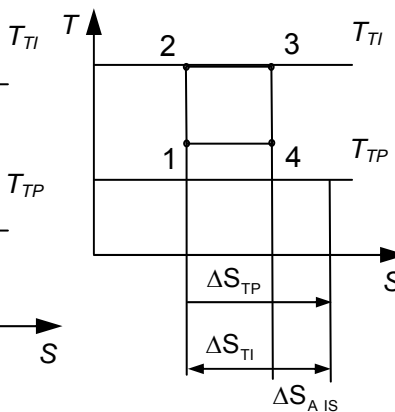
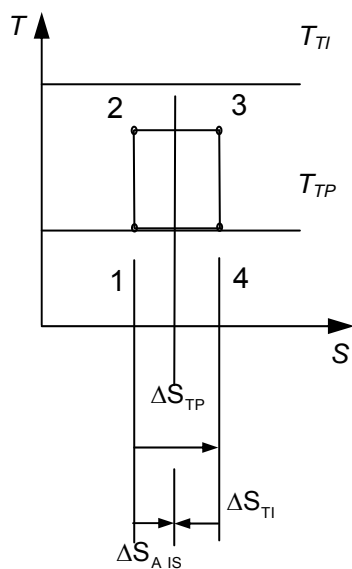


довођење топло није на температури T_{Tl}

одвођење топло није на температури T_{TP}

УВЕК

$$\Delta S_{RS} = 0$$



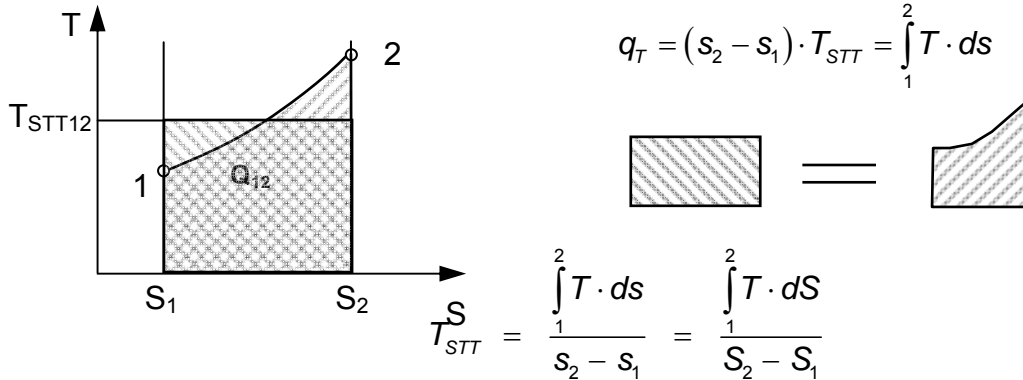
промена неравнотежна
→ $\Delta S_{RS} \neq 0$

не потиче од ТИ / ТП

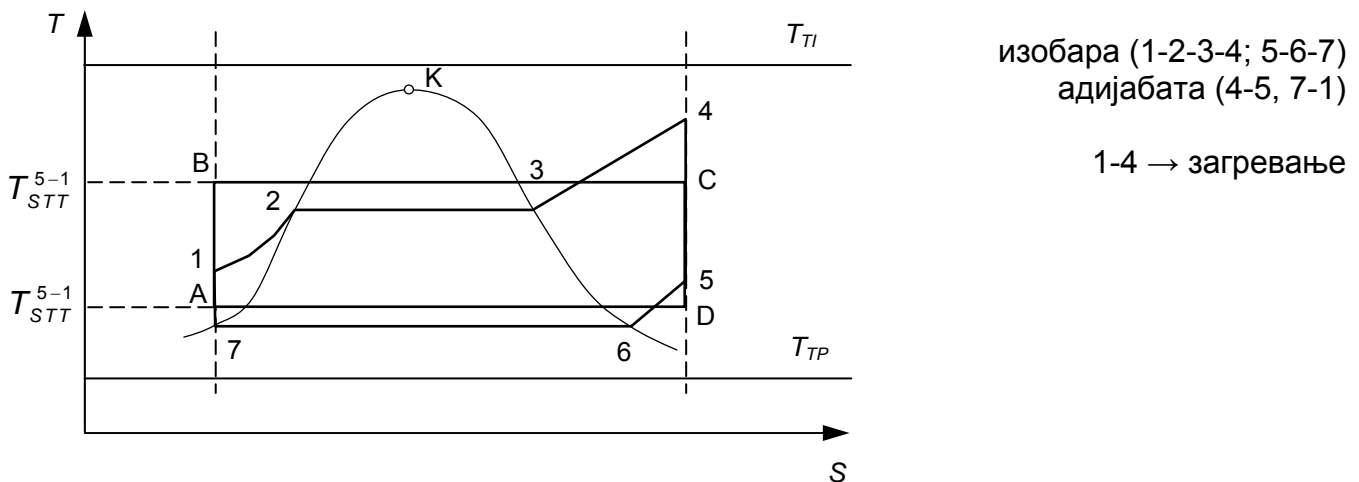
Средња термодинамичка температура (СТТ)

СТТ је фиктивна величина која олакшава ентропијску анализу сложених циклуса. СТТ је температура изотерме која има исто ΔS и исто Q као посматрани низ процеса.

Када низ процеса довођења Q заменимо са 1 СТТ довођења Q и низ процеса одвођења Q заменимо са 1 СТТ одвођења Q - лакше је поређење посматраног циклуса са Карноовим.



Циклус (Rankin – Clausius-ов) у некој електрани (пример) (идеалан)



7-1 → изентропска компресија

4-5 → изентропска експанзија

1-2 → загревање воде

2-3 → испаравање

3-4 → прегревање паре

4-5 → хлађење прегрејане паре

6-7 → кондензација

