

ENTROPIJSKI ZAKON

- REVERZIBILNA sprememba: možna je obrnjena sprememba preko enakih vmesnih stanj kot prvotna sprememba. Po obeh spremembah ne sme biti nobenih trajnih sprememb v bližnji in daljni okolici.
- IREVERZIBILNA sprememba: **ni** možna obrnjena sprememba (preko enakih vmesnih stanj).
- **Entropijski zakon** (2. zakon termodinamike)
 - ni možna krožna sprememba, pri kateri bi sistem prejel toploto iz toplotnega rezervoarja in oddal enako veliko delo.

- ni možna krožna sprememba, pri kateri bi se prenesla toplota s hladnejšega telesa na toplejše telo brez vložene delo

- sprememba entropije: $\Delta S \geq \int \frac{dQ}{T}$

S = entropija, enota [J/kg]

ΔS = sprememba entropije

> ireverzibilna sprememba

= reverzibilna sprememba

- **Primer:** izotermno reverzibilno razpenanje idealnega plina

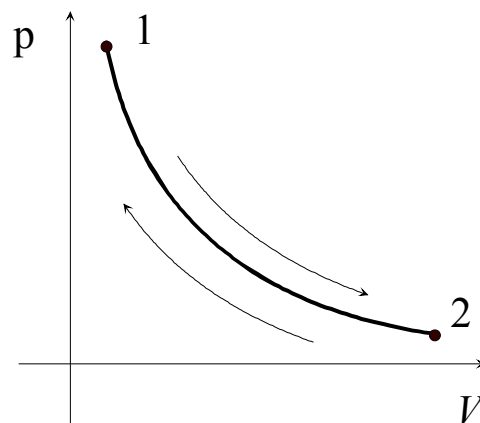
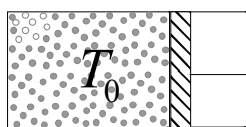
$$T = \text{konst.} \Rightarrow \Delta T = 0 \Rightarrow dW_n = dQ - pdV = c_v m \Delta T = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow dQ = pdV = \frac{m}{M} RT \frac{dV}{V} \Rightarrow \frac{dV}{V} \propto \frac{dQ}{T}$$

definiramo mero za »nered«: $\frac{dV}{V} \propto \frac{dQ}{T}$

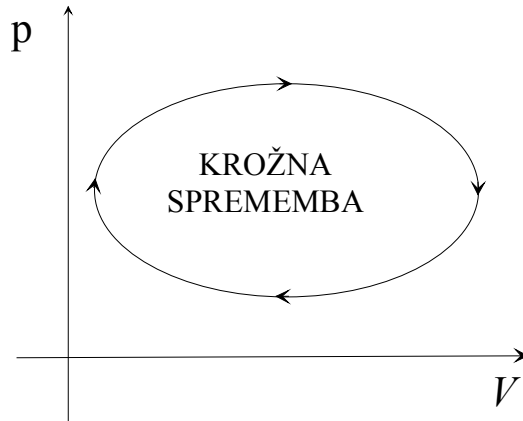
definiramo: $dS = \frac{dQ}{T}$ [J/K]

rezervoar s temperaturo
 $T_0 = \text{konst.}$

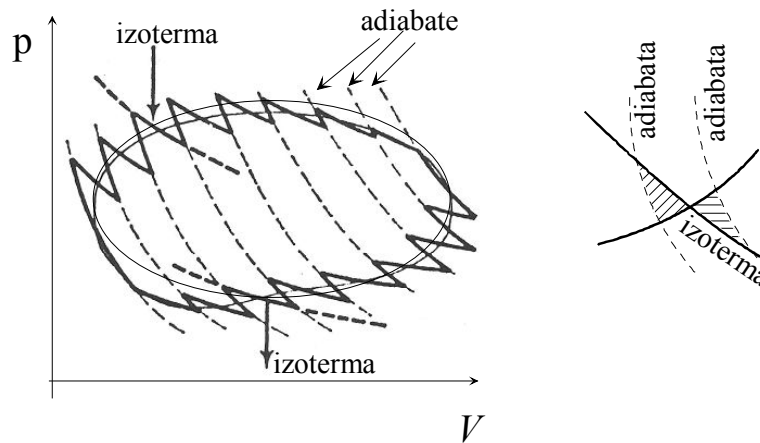


Poljubno univerzalno krožno spremembo (A) z idealnim plinom sestavimo iz adiabatnih in izotermnih sprememb kot je prikazano na sliki (B) (J.Strnad, Fizika,1.del):

A:



B:

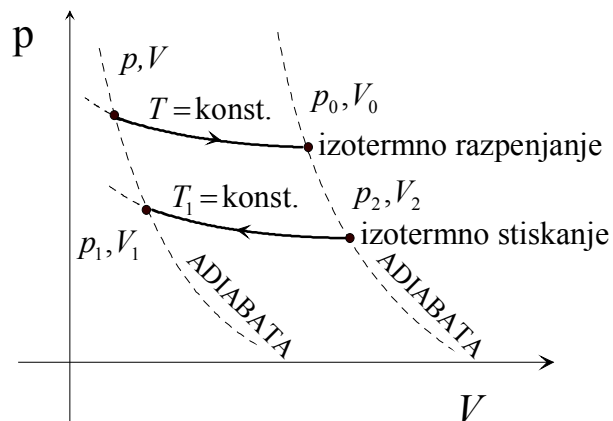


Entropija je enolična funkcija stanja, zato je pri krožni spremembi:

$$\oint dS = \oint \frac{dQ}{T} = 0$$

Zgornja enačba velja za poljubno reverzibilno krožno spremembo!

Dokaz:



- Če je $T = \text{konst.}$ in sprememba reverzibilna velja:

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int dQ = \frac{1}{T} \int_{V'}^{V''} p \cdot dV = \frac{1}{T} \frac{m}{M} RT \int_{V'}^{V''} \frac{dV}{V} = \frac{m}{M} R \ln \frac{V''}{V'}$$

kjer smo upoštevali:

- ker je $T = \text{konst.} \Rightarrow dW_n = dQ - pdV = 0 \Rightarrow dQ = pdV$,

- plinsko enačbo: $p = \frac{m}{M} RT \frac{1}{V}$,

- na adiabatah velja:

$$\left. \begin{aligned} TV^{\kappa-1} &= T_1 V_1^{\kappa-1} \\ TV_0^{\kappa-1} &= T_1 V_2^{\kappa-1} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{V_0}{V} = \frac{V_2}{V_1}$$

- Sprememba entropije med izotermnim razpenjanjem: $\Delta S = \frac{m}{M} R \ln \frac{V_0}{V}$,

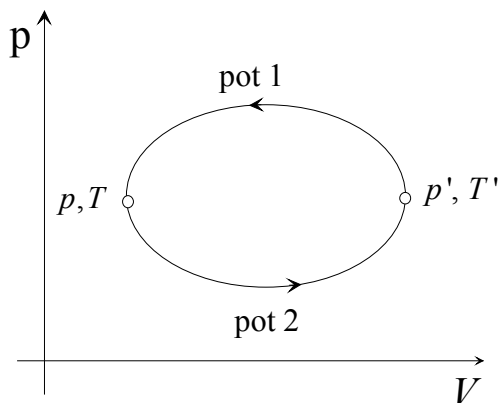
Sprememba entropije med izotermnim stiskanjem:

$$\Delta S_1 = \frac{m}{M} R \ln \frac{V_1}{V_2} = \frac{m}{M} R \ln \frac{V}{V_0} = -\frac{m}{M} R \ln \frac{V_0}{V} = -\Delta S$$

torej: skupna sprememba entropije na obeh izotermah je $\Delta S + \Delta S_1 = 0$

skupna sprememba entropije na obeh adiabatih je nič

Zaključek: celotna sprememba entropije pri krožni spremembi je enaka nič.



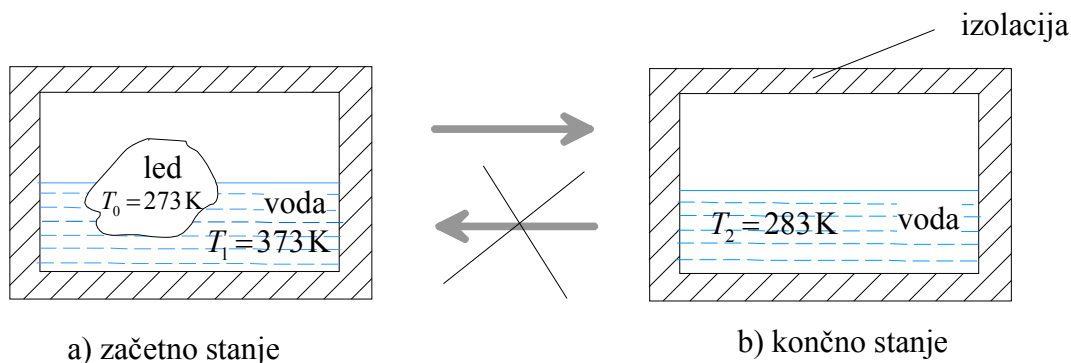
Posledica: Sprememba entropije ni odvisna od poti, pač pa samo od začetnega in končnega stanja;

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{\text{pot 2}}^{p, T} \frac{dQ}{T} + \int_{\text{pot 1}}^{p', T'} \frac{dQ}{T} = 0 \Rightarrow S - S' = \int_{\text{pot 2}}^{p, T} \frac{dQ}{T} = \int_{\text{pot 1}}^{p', T'} \frac{dQ}{T}$$

SKLEP: če želimo izračunati spremembo entropije pri termodinamski spremembi (tudi ireverzibilni), lahko poiščemo poljubno reverzibilno (nadomestno) pot iz istega začetnega v isto končno stanje in po tej poti izračunati integral $\int \frac{dQ}{T}$.

Primeri računanja spremembe entropije ΔS pri ireverzibilnih spremembah

Primer: ireverzibilno taljenje ledu



1. zakon termodinamike (energijski zakon) dovoljuje obrnjeno spremembo!

Ker je sistem izoliran je $\int \frac{dQ}{T} = 0$.

Nadomestne reverzibilne spremembe:

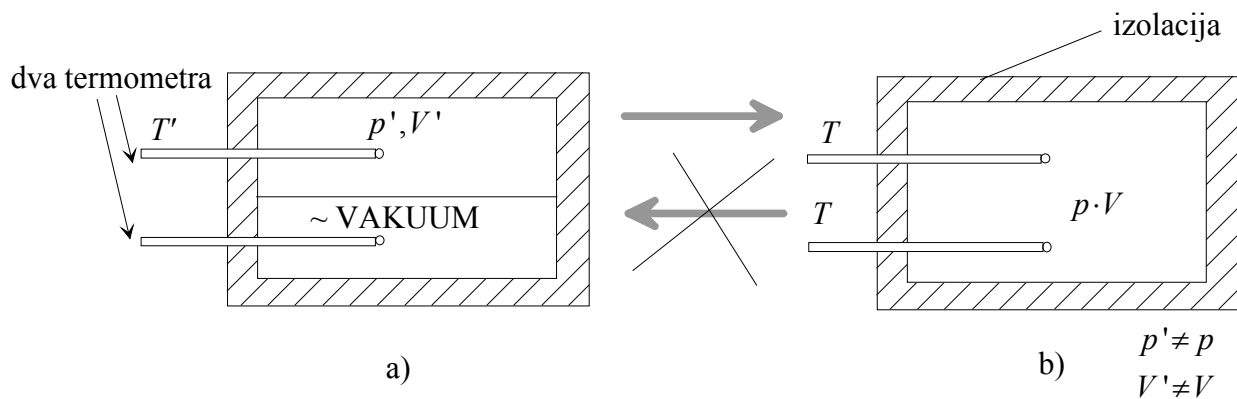
$$\left. \begin{aligned} \text{reverzibilno taljenje ledu: } \Delta S_0 &= \frac{m_\ell q_{tal}}{T_0} \\ \text{reverzibilno ohlajanje vode: } \Delta S_1 &= \int_{T_0}^{T_2} \frac{m_\ell c_p dT}{T} = m_\ell c_p \ln \frac{T_2}{T_0} \\ \text{reverzibilno segrevanje vode: } \Delta S_2 &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{m_v c_p dT}{T} = m_v c_p \ln \frac{T_2}{T_1} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \Delta S = \Delta S_0 + \Delta S_1 + \Delta S_2 > 0$$

torej:

$$\Delta S > \int \frac{dQ}{T} = 0 \Rightarrow \text{sprememba je ireverzibilna}$$

Primer: Hirnov poskus z idealnim (razredčenim) plinom

Začetno stanje (a) in končno stanje (b) pri Hirnovem poskusu z razredčenim plinom.



Rezultat meritve: končna temperatura T' je enaka začetni temperaturi T : $T' = T$

TEORETIČNI OPIS POSKUSA:

Notranja energija idealnega plina je enolična funkcija **temperature**: $\Delta W_n = c_v m \Delta T$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Plin se razširi v vakuum : } \boxed{A=0} \\ \text{Sprememba je adiabaina : } \boxed{Q=0} \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta W_n = A + Q = 0$$

Torej: $\Delta W_n = 0 = c_v m \Delta T \Rightarrow \Delta T = 0 \Rightarrow T' = T$.

Računanje sprememb entropije pri Hirnovem poskusu za nadomestno reverzibilno spremembo, to je izotermno (reverzibilno) razpenjanje idealnega plina.

$$dW_n = dQ - p dV \quad \leftarrow \quad dS = \frac{dQ}{T} \text{ oz. } dQ = T dS$$

$$dW_n = T dS - p dV$$

$$\underbrace{c_v m dT}_{=0} = T dS - p dV$$

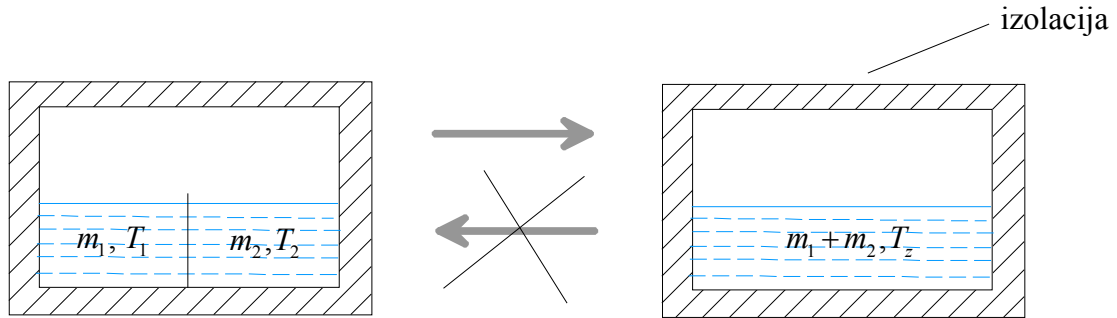
$$0 = T dS - p dV$$

$$dS = \frac{p}{T} dV \quad \leftarrow \quad \text{plinska enačba : } \frac{p}{T} = \frac{m}{M} R \frac{1}{V}$$

$$\Delta S = \int_{V'}^V \frac{m}{M} R \frac{dV}{V}$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta S = \frac{m}{M} R \cdot \ln \frac{V}{V'} > 0 \\ \text{sistem je izoliran: } \int \frac{dQ}{T} = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta S > \int \frac{dQ}{T} = 0 \text{ sprememba je ireverzibilna}$$

Primer: ireverzibilno mešanje dveh vzorcev vode z različnima temperaturama



$$T_1 = 273 \text{ K}, \quad T_2 = 373 \text{ K}, \quad m_1 = 1 \text{ kg}, \quad m_2 = 1 \text{ kg},$$

Računanje zmesne temperature T_z :

$$Q = m_1 c_p (T_2 - T_1) + m_2 c_p (T_z - T_2) = 0$$

$$T_z = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{(m_1 + m_2)} = 323 \text{ K}$$

Računanje spremembe entropije za nadomestno reverzibilno spremembo:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta S = m_1 c_p \ln \frac{T_z}{T_1} + m_2 c_p \ln \frac{T_z}{T_2} > 0 \\ \text{sistem je izoliran: } \int \frac{dQ}{T} = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta S > \int \frac{dQ}{dt} = 0 \Rightarrow \text{sprememba je ireverzibilna}$$