

**Prof. WSTE dr hab. inż. Benedykt LITKE**

Wyższa Szkoła Techniczno-Ekonomiczna w Szczecinie, Wydział Transportu Samochodowego  
Higher School of Technology and Economics in Szczecin, Faculty of Motor Transport

## STAN RÓWNOWAGI TRWAŁEJ UKŁADU TERMODYNAMICZNEGO. ENTROPIA

### Streszczenie

**Wstęp i cele:** W pracy opisano stan równowagi trwałej układu termodynamicznego. Przystawiono pewnik równowagi, zerową zasadę termodynamiki, entropię. Omówiono entropię gazu doskonałego i półdoskonałego oraz entropię systemu termodynamicznego. Opisano przemiany nieodwracalne układów wymieniających ciepło przy skończonej różnicy temperatur, ciepło tarcia oraz samorzutne mieszanie się różnych gazów.

**Materiał i metody:** Materiał stanowią źródła z literatury z zakresu termodynamiki. W pracy zastosowano metodę analizy teoretycznej.

**Wyniki:** Rezultatem analizy jest opracowanie i podanie wzorów opisujących entropię dla układów otwartych i zamkniętych, entropię dla gazów doskonałych i półdoskonałych oraz entropię dla systemu termodynamicznego. Ponadto opracowano wzory dla entropii przy przemianach nieodwracalnych układów wymieniających ciepło i entropii przy samorzutnym mieszanii się gazów.

**Wniosek:** W równaniu dla układów otwartych w stanie ustalonym można zastąpić ciepło entropią i temperaturą. Wartość ciepła przemiany, tak jak i pracy, zależy nie tylko od stanów początkowego i końcowego, ale również od drogi przemiany. Zmiana entropii w przypadku przemiany odwrotnej, jest równa zero, a dla przemiany nieodwrotnej - większa od zera.

**Słowa kluczowe:** Układ termodynamiczny, stan równowagi, entropia, przemiany nieodwrotne, mieszanie się gazów.

(Otrzymano: 10.06.2016; Zrecenzowano: 20.06.2016; Zaakceptowano: 30.06.2016)

## STATE OF PERMANENT EQUILIBRIUM THERMODYNAMIC SYSTEM. ENTROPY

### Abstract

**Introduction and aim:** This paper describes the state of permanent equilibrium thermodynamic system. It has been shown an axiom of balance, zero law of thermodynamics, entropy. Some entropy of an ideal and semi-perfect gas and the entropy of the thermodynamic system have been discussed in the paper. The transformation of irreversible heat-exchange systems at finite temperature difference, heat friction and spontaneous mixing of different gases have been described in the considerations.

**Material and methods:** Material covers some sources based on the literature in the field of thermodynamics. The method of theoretical analysis has been shown in the paper.

**Results:** The result of the analysis is the elaboration and presenting some formulas which describe the entropy for open systems and closed, entropy for ideal gases and semi-perfect and thermodynamic entropy of the system. In addition, have been developed some formulas for the entropy for changes of irreversible heat exchange systems and the entropy for the spontaneous mixing of the gases.

**Conclusion:** In the equation for open systems in steady state you can replace the heat by entropy and temperature. The value of the heat of transformation, like a work, depends not only on the initial and final states but also on the pathway of changes. Entropy transformation for the reversible changes, is equal to zero, and for irreversible changes - greater than zero.

**Keywords:** Thermodynamic system, state of equilibrium, entropy, irreversible transformations, mixing of gases.

(Received: 10.06.2016; Revised: 20.06.2016; Accepted: 30.06.2016)

## 1. Stan równowagi trwałej układu termodynamicznego

Obserwacje i badania eksperymentalne są podstawą do twierdzenia, że zjawiska w przyrodzie samorzutnie dążą do osiągnięcia pewnych stabilnych stanów nazwanych *stanami równowagi trwałej*. Przemiany te samorzutnie przebiegają tylko w jednym kierunku. Można przytoczyć wiele prostych przykładów potwierdzających to zjawisko. Ciepło samorzutnie może przepływać tylko od ciała o wyższej temperaturze do ciała o niższej temperaturze, gaz przepływa tylko ze zbiornika o wyższym ciśnieniu do przestrzeni o niższym ciśnieniu, dwa różne gazy w zbiorniku wymieszają się po usunięciu rozdzielającej je ścianki. W każdym wyżej przytoczonym przypadku, po określonym czasie ustali się stan końcowy, będący odpowiednim stanem równowagi trwałej. Powrót do stanu pierwotnego może nastąpić tylko wskutek działania zewnętrznego na przykład przez wykonanie pracy lub doprowadzenie ciepła.

Przemiany zmierzające samorzutnie do stanu równowagi trwałej są *nieodwracalne*.

Innym rodzajem przemiany nieodwracalnej jest praca tarcia, która zamieniona na ciepło ulega rozproszeniu (dyssypacji).

Przedstawione przykłady pokazują, iż konieczna jest znajomość prawideł, według których zachodzą przemiany termodynamiczne. Pierwsza zasada termodynamiki obejmująca bilans energetyczny, jest niewystarczająca do opisu przemiany, w tym również możliwości jej zaistnienia. Dodatkowe zasady warunkujące istnienie równowagi trwałej i możliwość przemiany zostały sformułowane pod nazwą *drugiej zasady termodynamiki* [1]-[8].

## 2. Pewnik równowagi

Każdy stan równowagi trwałej ciała prostego może być opisany w sposób wystarczający i jednoznaczny przez określenie pewnej liczby jego parametrów. Według Gibbsa liczbę parametrów niezbędnych do opisu stanu wyznacza się z reguły faz:

$$s = k - f + 2 \quad (1)$$

gdzie  $k$  oznacza liczbę składników gazu, a  $f$  to liczba faz.

Na przykład dla gazu jednorodnego:  $k = 1$ ,  $f = 1$  czyli  $s = 2$ , a dla pary mokrej:  $k = 1$ ,  $f = 2$  czyli  $s = 1$ .

Obserwacje pozwoliły stwierdzić, że

- w określonych warunkach otoczenia stan równowagi trwałej ustalający się w danym układzie jest zawsze taki sam,
- każdy stan równowagi ciała prostego może być jednoznacznie opisany przez określenie jego energii wewnętrznej, objętości całkowitej i mas poszczególnych składników.

Odnosnie stanu równowagi trwałej został sformułowany postulat nazwany *pewnikiem równowagi*, którego treść jest następująca: *Stan układu zamkniętego będący mieszaniną ciał prostych może być jednoznacznie opisany jeżeli znane są wartości: energii wewnętrznej  $U$ , objętości  $V$  oraz mas poszczególnych składników  $m_1, m_2, \dots, m_n$  pod warunkiem, że energia kinetyczna  $E_k$  i energia potencjalna  $E_p$  są równe zeru, a ponadto nie występują w nim zjawiska elektryczne, magnetyczne, chemiczne i inne.*

Gdyby takie zjawiska miały miejsce byłaby wymagana większa liczba odpowiednich parametrów do opisu stanu układu.

Najważniejszym w pewniku równowagi jest twierdzenie, że w układzie zawsze istnieją tendencje do samorzutnego ustalenia się stanu stabilnego w czasie tj. stanu równowagi trwałej. Jeżeli stan otoczenia lub istniejące ograniczenia ulegną zmianie, układ samorzutnie dążyć będzie do nowego, jednoznacznie określonego stanu równowagi trwałej.

### 3. Zerowa zasada termodynamiki

Zerowa zasada termodynamiki mówi, że dwa układy zamknięte mające wspólną ściankę diatermiczną mogą wymieniać ciepło, aż do osiągnięcia stanu równowagi trwałej. Ten rodzaj równowagi nazywa się równowagą termiczną.

Na podstawie zerowej zasady można twierdzić, że jeśli układ A (Rys. 1) znajduje się w stanie równowagi termicznej z układami B i C, które nie stykają się ze sobą, to układy B i C znajdują się również w stanie równowagi termicznej względem siebie.



Rys. 1. Zespół układów termodynamicznych będących w kontakcie

Źródło: Opracowanie Autora

Fig. 1. The band thermodynamic systems which are in contact

Source: Elaboration of the Author

Oznacza to, że po zmianie usytuowania układów, tak aby kontaktowały się dowolnie w innej konfiguracji, nie będzie zachodziła między nimi wymiana ciepła.

Twierdzenia zerowej zasady termodynamiki zostały potwierdzone obserwacjami i doświadczeniami. Wymiana ciepła między układami trwa do chwili wyrównania się temperatur. Wobec tego zerową zasadę termodynamiki można sformułować następująco: *Jeśli temperatury dwóch układów są takie same jak trzeciego, to oba te układy mają jednakową temperaturę.* To twierdzenie jest praktycznie wykorzystywane w badaniach, przy skalowaniu termometrów itp.

### 4. Entropia

W układach termodynamicznych istnieją tendencje do samorzutnego osiągania stanu równowagi trwałej. Przemiana taka zachodzi według określonej funkcji. Funkcja ta została wprowadzona do termodynamiki przez Clausiusa i nazwana *entropią S*. Entropia jest funkcją parametrów ekstensywnych tzn. zależna od ilości substancji, a jej przebieg zależy od rodzaju przemiany.

W celu zdefiniowania entropii wprowadzono następujący postulat: *Istnieje funkcja zwana entropią S parametrów ekstensywnych układu, w odniesieniu do stanów równowagi trwałej:*

$$S = S(U, V, m_1, \dots) \quad (2)$$

gdzie S to entropia w [J/kg], U – energia wewnętrzna w [J], V – objętość w [m<sup>3</sup>], m<sub>1</sub> – ilość substancji określona masą w [kg].

Wartość entropii rośnie podczas samorzutnie przebiegających przemian w układzie izolowanym i osiąga maksimum wartości, kiedy układ dojdzie do stanu równowagi trwałej.

Przemiany opisane na początku, osiągając stan równowagi trwałej odpowiadają najwyższej wartości entropii. Entropia jest funkcją addytywną, ciągłą i różniczkowalną parametrów ekstensywnych układu. Określenie wartości entropii jest możliwe tylko dla stanów równowagi trwałej termodynamicznej. Różniczka energii wewnętrznej uwzględniającej entropię, podana przez Gibbsa ma postać:

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV + \sum_i \mu_i \cdot dm_i \quad (3)$$

gdzie  $\mu$  to potencjał występujący w układach otwartych, związany jest z energią właściwą wymienianej substancji oraz jest brany pod uwagę w innych przypadkach, na przykład, gdy zachodzi reakcja chemiczna, T – temperatura w [K], p – ciśnienie w [Pa].

Dla układów zamkniętych i gdy nie zachodzą reakcje chemiczne zależność (3) upraszcza się do postaci:

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV. \quad (4)$$

Porównując tą zależność z równaniem pierwszej zasady termodynamiki dla układów zamkniętych:

$$dU = dQ - p \cdot dV \quad (5)$$

to widać, że

$$dQ = T \cdot dS. \quad (6)$$

gdzie Q – to ciepło w [J].

Wymienione ciepło jest zależne od temperatury i zmiany entropii. Entropia może, więc być wyrażona wzorem:

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (7)$$

Podstawową jednostką entropii jest 1 J/K. Dla 1 kg czynnika

$$ds = \frac{dq}{T} \quad [ds] = \left[ \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right] \quad (8)$$

Zależność (7) może służyć do obliczania przyrostu entropii izotermicznego źródła ciepła. Jeżeli źródło oddaje ciepło to jego entropia maleje, więc

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

Entropia układu, który pobiera ciepło ze źródła, będzie wzrastała

$$dS = \frac{dQ}{T}, \quad (10)$$

a oddającego ciepło malała

$$dS = -\frac{dQ}{T}. \quad (11)$$

Wartość entropii nie zależy od tego skąd zostało dostarczone ciepło. W przemianach *odwracalnych* ciepło pochodzi tylko z zewnętrznego źródła wymiany ciepła  $Q_z$ . Gdy przemiana jest *nieodwracalna* ciepło pochodzi ze źródła wymiany ciepła  $Q_z$  oraz pracy tarcia zamienionej na ciepło tarcia  $Q_f$ , wówczas:

$$dS = \frac{dQ_z + dQ_f}{T} = \frac{dQ}{T}. \quad (12)$$

W odniesieniu do 1 kg czynnika

$$ds = \frac{dq_z + dq_f}{T}, \quad (13)$$

gdzie q oznacza ciepło [J/kg] odniesione do 1 kg masy.

Ciepło tarcia może być wyrażone zależnością:

$$dQ_f = T \cdot dS_f. \quad (14)$$

Podobnie jak w równaniu pierwszej zasady termodynamiki dla układów zamkniętych (4), w równaniu dla *układów otwartych w stanie ustalonym* można zastąpić ciepło entropią i temperaturą, wówczas

$$dI = T \cdot dS + V \cdot dp \quad (15)$$

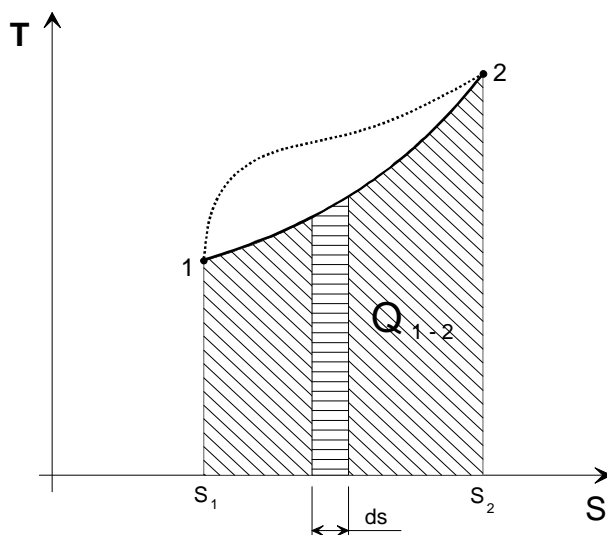
lub dla 1 kg substancji

$$di = T \cdot ds + v \cdot dp. \quad (16)$$

Równania różniczkowe (4), (15) i (16) są słuszne dla przemian zarówno odwracalnych jak i nieodwracalnych, gdyż zgodnie z tym co wcześniej wykazano, przyrost entropii nie zależy od tego skąd pochodzi ciepło.

Ciepło przemiany termodynamicznej można przedstawić na wykresie o współrzędnych T-S Belpaire'a (Rys. 2).

Podobnie jak na wykresie o współrzędnych p-V pracę przedstawia pole pod krzywą przemiany, tak pole pod krzywą na wykresie Belpaire'a wyraża ciepło przemiany. W przemianie nieodwracalnej pole to przedstawia sumę ciepła wymienianego z otoczeniem i ciepła tarcia tzn. ciepło całkowite.



Rys. 2. Ciepło przemiany na wykresie o współrzędnych T-S

Źródło: Opracowanie Autora

Fig. 2. The heat changes on the chart with coordinates T-S

Source: Elaboration of the Author

Ciepło przemiany od stanu 1 do stanu 2 wyniesie:

$$Q_{1-2} = \int_1^2 T \cdot dS. \quad (17)$$

Wartość ciepła przemiany (pola), tak jak i pracy, zależy nie tylko od stanów początkowego i końcowego, ale również od drogi przemiany (linia ciągła i przerywana).

Z równań wyrażających pierwszą zasadę termodynamiki dla układu zamkniętego i otwartego (4) i (15) można napisać następującą zależność:

$$T \cdot dS = dU + p \cdot dV = dI - V \cdot dp \quad (18)$$

słuszną zarówno dla przemian odwracalnych jak i nieodwracalnych.

## 5. Entropia gazu doskonałego i półdoskonałego

Entropia gazu doskonałego wyrażana jest zależnością (8).

Korzystając z równań (18) oraz równania I zasady termodynamiki dla układów zamkniętych:

$$du = dq_v = c_v \cdot dT \quad (19)$$

i postaci równania I zasady termodynamiki dla gazu doskonałego:

$$di = dq_p = c_p \cdot dT \quad (20)$$

można również napisać:

$$T \cdot ds = du + p \cdot dv = c_v \cdot dT + p \cdot dv, \quad (21)$$

oraz

$$T \cdot ds = di - v \cdot dp = c_p \cdot dT - v \cdot dp. \quad (22)$$

Po przekształceniu zależności (21) i (22) otrzymuje się:

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + \frac{p \cdot dv}{T}, \quad (23)$$

oraz

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - \frac{v \cdot dp}{T}. \quad (24)$$

Korzystając z równania stanu gazu podstawiono wyżej następujące wyrażenia:

$$\frac{p}{T} = \frac{R}{v}, \quad (25)$$

oraz

$$\frac{v}{T} = \frac{R}{p} \quad (26)$$

i otrzymano równania

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v}, \quad (27)$$

oraz

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}. \quad (28)$$

Zmianę entropii podczas przemiany od stanu 1 do stanu 2 można obliczyć przez całkowanie wyrażań (27) lub (28):

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_v \frac{dT}{T} + R \cdot \ln \frac{v_2}{v_1}, \quad (29)$$

oraz

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p \frac{dT}{T} + R \cdot \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (30)$$

W przypadku gazów doskonałych, ciepła właściwe są stałe i wówczas:

$$s_2 - s_1 = c_v \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + R \cdot \ln \frac{v_2}{v_1} \quad (31)$$

oraz

$$s_2 - s_1 = c_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} - R \cdot \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (32)$$

Ciepło właściwe gazów półdoskonałych nie jest stałe i zależy od temperatury.

Chcąc więc obliczyć zmianę entropii konieczna jest znajomość związku między ciepłem właściwym a temperaturą  $c = f(T)$  lub należy przyjąć średnią wartość ciepła właściwego i dopiero wtedy jest możliwe obliczenie całki w równaniu (29) lub (30).

W wielu przypadkach entropię stanu początkowego, przy parametrach  $p_0, v_0, T_0$  przyjmuje się równą zero, tj.  $s_1 = s_0 = 0$ .

Wówczas równania, np. dla gazu doskonałego przyjmują postać:

$$s = c_v \cdot \ln \frac{T}{T_0} + R \cdot \ln \frac{v}{v_0}, \quad (33)$$

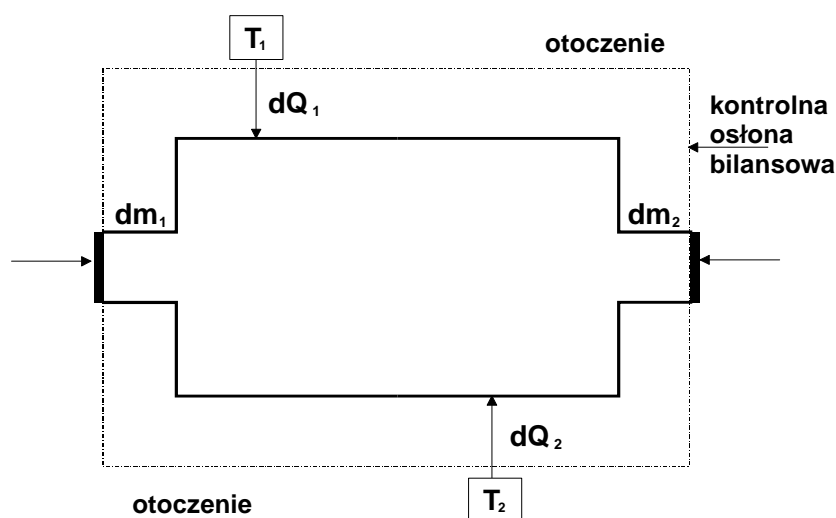
oraz

$$s = c_p \cdot \ln \frac{T}{T_0} - R \cdot \ln \frac{p}{p_0}. \quad (34)$$

## 6. Entropia systemu termodynamicznego

System termodynamiczny pokazany na rysunku 3 jest to układ otwarty, czyli otwarty zbiornik, umieszczony w otoczeniu, ograniczony kontrolną osłoną bilansową. W zbiorniku znajduje się substancja o określonej entropii  $S$ .

Zmiana entropii zbiornika może nastąpić na skutek wymiany ciepła ze źródłami znajdującymi się w otoczeniu i ciepła wydzielonego wewnątrz oraz w wyniku doprowadzania i odprowadzania substancji. Ilość przepływającej substancji i ciepła określone są w miejscach przejścia przez ścianki osłony bilansowej.



Rys. 3. System termodynamiczny z układami zmieniającymi entropię

Źródło: Opracowanie Autora

Fig. 3. The thermodynamic system with structures changing entropy

Source: Elaboration of the Author

Podczas rozpatrywanej przemiany elementarnej w czasie  $d\tau$  do zbiornika doprowadza się lub odprowadza elementarne ilości ciepła  $dQ_1, dQ_2, \dots, dQ_j$  oraz substancji  $dm_1, dm_2, \dots, dm_i$ , które powodują zmianę entropii czynnika w nim zawartej.

Entropia  $\hat{S}$  zbiornika  $S$  oraz entropie substancji znajdujących się w przewodach, z których podczas przemiany zostaną doprowadzone lub odprowadzone ze zbiornika wynosi:

$$\hat{S} = S + \sum_i s_i \cdot dm_i, \quad (35)$$

gdzie  $s_i$  jest entropią właściwą substancji oraz  $dm_i > 0$ , gdy substancja dopływa, a  $dm_i < 0$ , gdy substancja odpływa z układu.

Entropia otoczenia, w którym znajdują się źródła ciepła wynosi  $S_0$ .

Suma entropii wszystkich elementów systemu na początku rozpatrywanego procesu jest równa:

$$S_1 = S + \sum_i s_i \cdot dm_i + S_0. \quad (36)$$

Entropia systemu po zakończeniu przemiany wynosi

$$S_2 = (S + dS) + (S_0 + dS_0). \quad (37)$$

Całkowita zmiana entropii systemu jest różnicą entropii po i przed przemianą.

$$S_2 - S_1 = (S + dS) + (S_0 + dS_0) - S - S_0 - \sum_i s_i \cdot dm_i = dS + dS_0 - \sum_i s_i \cdot dm_i. \quad (38)$$

Zgodnie z II zasadą termodynamiki, w przypadku przemiany odwracalnej, zmiana entropii jest równa zero a dla przemiany nieodwracalnej większa od zera.

Zmianę entropii systemu przyjęto oznaczać dużą grecką literą  $\Pi$ :

$$\Pi = dS + dS_0 - \sum_i s_i \cdot dm_i \geq 0. \quad (39)$$

Zmiana entropii otoczenia spowodowana wymianą ciepła ze zbiornikiem:

$$dS_0 = -\sum_j \frac{dQ_j}{T_j}. \quad (40)$$

Znak minus wynika z tego, że ciepło  $dQ_j$  doprowadzone do zbiornika zostało pobrane z otoczenia.

Z zależności (39) i (40) wynika wzór na zmianę entropii substancji w zbiorniku:

$$dS \geq \sum_i s_i \cdot dm_i + \sum_j \frac{dQ_j}{T_j}. \quad (41)$$

W odniesieniu do jednostki czasu

$$d\dot{S} \geq \sum_i s_i \cdot d\dot{m}_i + \sum_j \frac{d\dot{Q}_j}{T_j}. \quad (42)$$

Entropia układu działającego w warunkach ustalonych jest stała więc przyrost entropii  $dS = 0$ .

Dla układu zamkniętego  $dm_i = 0$  (nie ma wymiany substancji), nierówność (41) przyjmuje postać:



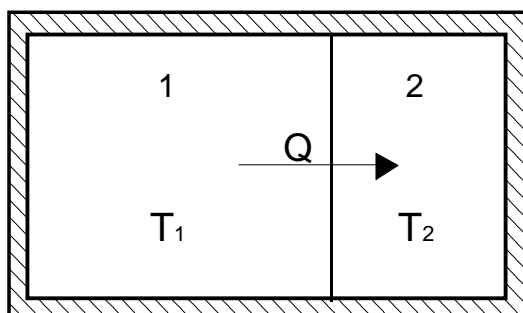
$$dS \geq \sum_j \frac{dQ_j}{T_j}. \quad (43)$$

Zmiana entropii systemu będącego układem zamkniętym:

$$\Pi = dS + dS_0. \quad (44)$$

## 7. Przemiany nieodwracalne układów wymieniających ciepło przy skończonej różnicy temperatur

W odosobnionym systemie (izolowany układ zamknięty) składającym się np. z dwóch układów, rozdzielonych ścianką diatermiczną jak na rysunku 4, mających różne stałe temperatury, następuje między nimi wymiana ciepła.



Rys. 4. Schemat wymiany ciepła między dwoma układami

*Źródło: Opracowanie Autora*

Fig. 4. Scheme of heat exchange between the two systems

*Source: Elaboration of the Author*

Zgodnie z zerową zasadą termodynamiki, zachodzi samorzutna nieodwracalna wymiana ciepła z układu 1 o wyższej temperaturze  $T_1$  do układu 2 o niższej temperaturze  $T_2$ .

Wskutek wymienionego ciepła w ilości  $Q$ , przy temperaturach  $T_1$  i  $T_2$ , entropie poszczególnych układów oraz całego systemu ulegną zmianie. Zmiana entropii układu 1 wyniesie:

$$\Delta S_1 = -\frac{Q}{T_1} \quad (45)$$

i ma wartość ujemną, gdyż układ oddał ciepło.

Układ 2 przyjmując całe ciepło z układu 1 również zmieni swoją entropię o wartość:

$$\Delta S_2 = \frac{Q}{T_2}. \quad (46)$$

Przyrost entropii systemu, jest równy sumie przyrostów entropii układów:

$$\Pi = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} = Q \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (47)$$

Ponieważ  $T_1 > T_2$  wartość przyrostu entropii systemu  $\Pi$  jest dodatnia, więc system jest nieodwracalny.

## 8. Ciepło tarcia

W przyrodzie każdemu ruchowi towarzyszy zjawisko tarcia. Dotyczy to zarówno ciał stałych jak i płynów (cieczy i gazów). Praca tarcia  $L_f$  wykonana w celu pokonania oporów tarcia zamienia się na ciepło tarcia  $Q_f$ .

Jeżeli całe ciepło tarcia zostanie pochłonięte przez otoczenie o temperaturze  $T_0$ , to łączny przyrost entropii ciał biorących udział w danym procesie wyniesie:

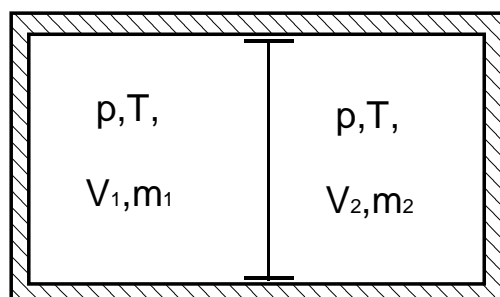
$$\Pi = \frac{Q_f}{T_0}. \quad (48)$$

## 9. Samorzutne mieszanie się różnych gazów

Różne rozdzielone gazy po usunięciu przeszkód ulegną zjawisku dyfuzji cząsteczek. Gazy samorzutnie mieszają się bez wykonania pracy i po pewnym czasie będzie równomierny rozkład cząsteczek w całej objętości, czyli układ osiągnie stan równowagi. Aby gazy rozdzielić konieczne jest wykonanie odpowiedniej pracy, więc zjawisko jest nieodwracalne.

Stanowi równowagi odpowiadają określone zmiany entropii gazów jak i całego systemu.

Zależności określające zmiany entropii zostaną wyprowadzone w oparciu o system pokazany na rysunku 5. Jest to odosobniony układ w postaci zbiornika podzielonego przesuwaną przegrodą, zapewniającą wyrównanie ciśnień gazów po obu jej stronach.



Rys. 5. Schemat do zagadnienia mieszania się różnych gazów  
Źródło: Opracowanie Autora

Fig. 5. Scheme to the problem of mixing different gases  
Source: Elaboration of the Author

W lewej części zbiornika znajduje się gaz 1 o objętości  $V_1$  i masie  $m_1$ , a w prawej gaz 2 o objętości  $V_2$  i masie  $m_2$ .

Ciśnienia i temperatury obu gazów są jednakowe i mają wartości  $p$  i  $T$ . Po usunięciu przegrody gazy wymieszają się.

Temperatura mieszaniny gazów pozostanie niezmienną.

Ciśnienie gazów przed zmieszaniem równe  $p$  jest teraz ciśnieniem całkowitym, a każdy rodzaj gazu wywiera ciśnienie cząstkowe wynoszące:

$$p_1 = \frac{m_1 \cdot R_1 \cdot T}{V}, \quad (49)$$

oraz

$$p_2 = \frac{m_2 \cdot R_2 \cdot T}{V}. \quad (50)$$

Entropie gazów przed zmieszaniem wynoszą:

➤ dla gazu 1

$$S_1 = m_1 \left( c_{p1} \cdot \ln \frac{T}{T_o} - R_1 \cdot \ln \frac{p}{p_o} \right) \quad (51)$$

➤ dla gazu 2

$$S_2 = m_2 \left( c_{p2} \cdot \ln \frac{T}{T_o} - R_2 \cdot \ln \frac{p}{p_o} \right) \quad (52)$$

Przyjęto, że w warunkach  $p_o$  i  $T_o$  entropia jest równa zero.

Całkowita entropia układu przed zmieszaniem  $S_p$  wynosi:

$$S_p = S_1 + S_2 \quad (53)$$

Entropie gazów po zmieszaniu są równe:

$$S'_1 = m_1 \left( c_{p1} \cdot \ln \frac{T}{T_o} - R_1 \cdot \ln \frac{p_1}{p_o} \right), \quad (54)$$

oraz

$$S'_2 = m_2 \left( c_{p2} \cdot \ln \frac{T}{T_o} - R_2 \cdot \ln \frac{p_2}{p_o} \right). \quad (55)$$

Entropia końcowa  $S_k$  systemu po zmieszaniu wynosi:

$$S_k = S'_1 + S'_2 \quad (56)$$

Nieodwracalny przyrost entropii systemu jest równy:

$$\Pi = S_k - S_p \quad (57)$$

po podstawieniu powyższych wyrażeń otrzymano:

$$\Pi = m_1 \cdot R_1 \left( \ln \frac{p}{p_o} - \ln \frac{p_1}{p_o} \right) + m_2 \cdot R_2 \left( \ln \frac{p}{p_o} - \ln \frac{p_2}{p_o} \right). \quad (58)$$

Ostateczna zależność ma postać:

$$\Pi = m_1 \cdot R_1 \cdot \ln \frac{p}{p_1} + m_2 \cdot R_2 \cdot \ln \frac{p}{p_2}. \quad (59)$$

W przypadku większej liczby gazów wzór ogólny ma następującą postać:

$$\Pi = \sum_i m_i \cdot R_i \cdot \ln \frac{p}{p_i}. \quad (60)$$

Ponieważ ciśnienia cząstkowe  $p_i$  są mniejsze od ciśnienia całkowitego, przyrost entropii  $\Pi$  jest dodatni.

Jeżeli w systemie jest ten sam gaz w każdej części to po zmieszaniu entropia całkowita będzie taka sama jak przed zmieszaniem. Jest to tak zwany paradoks Gibbsa.

## 10. Wnioski

- W równaniu dla układów otwartych w stanie ustalonym można zastąpić ciepło entropią i temperaturą.
- Wartość ciepła przemiany, tak jak i pracy, zależy nie tylko od stanów początkowego i końcowego, ale również od drogi przemiany.
- Zmiana entropii w przypadku przemiany odwracalnej, jest równa zero, a dla przemiany nieodwracalnej - większa od zera.

## Literatura

- [1] Nagórski A., Sobociński R.: *Wybrane zagadnienia z termodynamiki technicznej. Zbiór zadań*. Warszawa: Oficyna Wyd. Politechniki Warszawskiej, 2008.
- [2] Ochęduszko S.: *Termodynamika stosowana*. Warszawa: WNT, 1974.
- [3] Staniszewski B.: *Termodynamika*. Warszawa: PWN, 1986.
- [4] Szargut J.: *Termodynamika*. Warszawa: PWN, 2000.
- [5] Szargut J.: *Termodynamika techniczna*. Gliwice: Politechnika Śląska, 2013, w. 7.
- [6] Wiśniewski S.: *Termodynamika techniczna*. Warszawa: WNT, 2013.
- [7] Wrześniński Zb.: *Termodynamika*. Warszawa: Oficyna Wyd. Politechniki Warszawskiej, 2008, w. 8 pop. i roz.
- [8] Zagórski J.: *Termodynamika*. Warszawa: Politechnika Warszawska, 1974, w. 4.