

Wykład 14

Druga zasada termodynamiki

Procesy odwracalne i nieodwracalne

Procesy fizyczne możemy podzielić na procesy *odwracalne i nieodwracalne*. Proces nazywamy *odwracalnym*, jeżeli za pomocą bardzo małej (różniczkowej) zmiany otoczenia można wywołać proces odwrotny do niego tzn. przebiegający po tej samej drodze w przeciwnym kierunku. A zatem w przypadku procesu odwracalnego istnieje możliwość powrotu układu fizycznego do stanu początkowego. Dla procesu *nieodwracalnego* taka możliwość nie istnieje i nigdy nie można wywołać procesu odwrotnego. Na przykład stłuczona filizanka nigdy samorzutnie nie wróci to stanu pierwotnego.

Entropia

W termodynamice przy rozważaniu *odwracalnych procesów*, związanych z przepływem ciepła od jednego ciała do drugiego dogodniej jest wprowadzić pojęcie *entropii*

$$dS = \frac{dQ}{T} . \quad (\text{XIV.1})$$

Wzór (XIV.1) jest podobny do wzoru (XIII.8), określającego pracę

$$dA = p dV , \quad (\text{XIV.2})$$

który też jest słuszny tylko dla procesów *odwracalnych*. W przeciwnym przypadku, ciśnienie p we wzorze (XIV.2) nie będzie miało określonej wartości.

Fizyczny sens pojęcia entropii jest związany z pojęciem *nieuporządkowania* układu i o tym będzie mowa na końcu wykładu.

Entropia określa stan układu termodynamicznego, a zatem jest funkcją parametrów stanu układu p, V, T itd. Dla *kołowego* albo *cyklicznego* procesu odwracalnego, dla którego parametry termodynamiczne p, V, T itd. stanu końcowego i początkowego układu są takie same, pokrywają się również entropii stanu końcowego S_k i początkowego S_p układu. A zatem dla cyklicznego procesu odwracalnego całkowite zmiany entropii wynoszą zero. Warto jednak zwrócić uwagę, że na poszczególnych etapach cyklicznego procesu odwracalnego entropia układu może rosnąć, jak i maleć.

Ze wzoru (XIV.1) wynika, że w przypadku procesu adiabatycznego ($dQ = 0$), entropia układu pozostaje wielkością stałą $S = \text{const}$ ($dS = 0$).

Rozważmy dowolny izotermiczny ($T = const$) odwracalny proces. Dzieląc ten proces na małe odcinki i korzystając ze wzoru (XIV.1) zapiszmy

$$\frac{1}{T}(\Delta Q_{21} + \Delta Q_{32} + \dots + \Delta Q_{m-1}) = \frac{1}{T} \sum_{i=2, \dots, n} \Delta Q_{ii-1} \equiv \sum_{i=2}^n \Delta S_{ii-1} . \quad (\text{XIV.3})$$

Ponieważ we wzorze (XIV.3) $\Delta Q_{ii-1} = Q_i - Q_{i-1}$ jest to ciepło oddane albo pochłonięte przez układ w temperaturze T w i -tym stadium, a $\Delta S_{ii-1} = S_i - S_{i-1}$ określa przyrost albo zmniejszenie entropii układu w i -tym stadium, ze wzoru (XIV.3) otrzymujemy

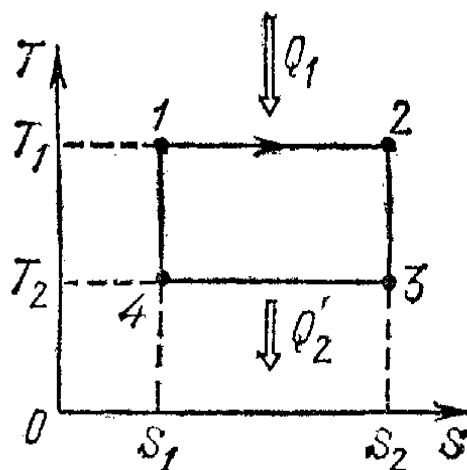
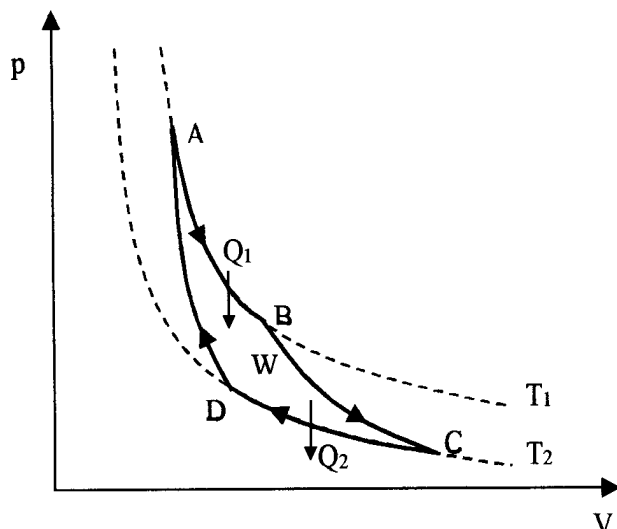
$$\frac{1}{T}[(Q_2 - Q_1) + (Q_3 - Q_2) + \dots + (Q_n - Q_{n-1})] = \frac{1}{T}(Q_n - Q_1) \equiv S_n - S_1 . \quad (\text{XIV.4})$$

Cykl Carnota

Będziemy nazywali proces kołowy *cyklem*. Bardzo ważnym cyklem odwracalnym jest *cykl Carnota* (rys.XIV.1 i rys.XIV.2). Cykl ten wyznacza granicę naszych możliwości zamiany ciepła na pracę i składa się z dwóch izoterm ($1 \rightarrow 2$ i $3 \rightarrow 4$ na rys.XIV.2) i dwóch adiabat ($2 \rightarrow 3$ i $4 \rightarrow 1$ na rys.XIV.2). Dla pracy maszyny cieplnej są potrzebne dwa ciepłe zbiorniki (rezerwuary) – jeden z temperaturą większą niż temperatura gazu (grzejnik) i jeden z temperaturą mniejszą niż temperatura gazu (lodówka). Rozważmy kolejno cztery stadia pracy maszyny cieplnej Carnota, zakładając, że pojemności cieplne rezerwuarów są równe nieskończoności. To oznacza, że w procesie wymiany ciepła między gazem maszyny cieplnej Carnota i rezerwuarem temperatura rezerwuaru pozostaje bez zmian ($\Delta T = \Delta Q/C \cong 0$), a więc rezerwuary cieplne są dobrymi termostatami.

Stadium 1 (izoterma $A \rightarrow B$ na rys. XIV.1 albo $1 \rightarrow 2$ na rys. XIV.2). Gaz (dowolny) znajduje się w cylindrze w stanie równowagi określonym parametrami p_1, V_1, T_1 (punkt A na rys.XIV.1 albo punkt 1 na rys.XIV.2). Cylinder znajduje się w kontakcie z grzejnikiem o temperaturze T_1 i pozwalamy, żeby gaz rozprężył się izotermicznie do stanu p_2, V_2, T_1 (punkt B na rys.XIV.1 albo punkt 2 na rys.XIV.2). Przy takim rozprężeniu izotermicznym ($dT = 0$) gaz wykonuje pracę, a zatem zgodnie z pierwszą zasadą termodynamiki ($dQ = dA = pdV > 0$, ponieważ $dU = c_v dT = 0$), gaz pobiera ciepło Q_1 ($Q_1 > 0$) od grzejnika przez ścianki cylindra. Zgodnie ze wzorem (XIV.4) ciepło pobrane od grzejnika wynosi

$$Q_1 = T_1(S_2 - S_1) . \quad (\text{XIV.5})$$



Rys.XIV.1. Cykl Carnota na diagramie P, V . Rys.XIV.2. Cykl Carnota na diagramie T, S .

Stadium 2 (adiabata $B \rightarrow C$ na rys. XIV.1 albo $2 \rightarrow 3$ na rys. XIV.2). Zrywamy kontakt między cylindrem i rezerwuarami cieplnymi i pozwalamy na dalsze rozprężanie adiabatyczne gazu (np. zmniejszając obciążenie tłoka) do stanu p_3, V_3, T_2 (punkt C na rys.XIV.1 albo punkt 3 na rys.XIV.2). Zgodnie z pierwszą zasadą termodynamiki ($c_v dT = -dA$, ponieważ $dQ = 0$ wskutek tego, że cylinder jest odizolowany od „źródła” ciepła), gaz wykonuje pracę przy podnoszeniu tłoka i jego temperatura spada do T_2 ($dA = pdV > 0$, a zatem $dT = T_2 - T_1 < 0$).

Stadium 3 (izoterma $C \rightarrow D$ na rys.XIV.1 albo $3 \rightarrow 4$ na rys.XIV.2). Cylinder znajduje się w kontakcie z rezerwuarem cieplnym (lodówką) o temperaturze $T_2 < T_1$ i sprężamy gaz izotermicznie do stanu p_4, V_4, T_2 (punkt D na rys.XIV.1 albo punkt 4 na rys.XIV.2). Przy takim sprężeniu izotermicznym ($dT = 0$) siły zewnętrzne wykonują nad gazem pracę, a zatem zgodnie z pierwszą zasadą termodynamiki ($dQ = dA = pdV < 0$, ponieważ $dV < 0$), gaz oddaje ciepło Q_2 ($Q_2 < 0$) do termostatu przez ścianki cylindra. Zgodnie ze wzorem (XIV.1) entropia maleje ($\Delta S = S_1 - S_2 = Q_2 / T_2 < 0$), a ciepło oddane lodówce wynosi

$$Q_2 = T_2(S_1 - S_2). \quad (\text{XIV.6})$$

Stadium 4 (adiabata $D \rightarrow A$ na rys. XIV.1 albo $4 \rightarrow 1$ na rys. XIV.2). Cylinder izolujemy od rezerwuarów cieplnych i sprężamy adiabatycznie do stanu p_1, V_1, T_1 (punkt A na rys.XIV.1 albo punkt 1 na rys.XIV.2). Przy sprężaniu adiabatycznym $dQ = 0$ a zatem z

pierwszej zasady termodynamiki ($c_v dT = -pdV > 0$, ponieważ $dV < 0$), siły zewnętrzne wykonujące pracę podnoszą temperaturę gazu do T_1 .

Wypadkowa ilość ciepła pobrana przez układ podczas jednego cyklu wynosi $Q_1 + Q_2$. Wypadkowa zmiana energii wewnętrznej wynosi zero, bo stan końcowy pokrywa się z początkowym. Z pierwszej zasady termodynamiki mamy więc

$$A = Q_1 + Q_2 = (T_1 - T_2) \cdot (S_2 - S_1) . \quad (\text{XIV.7})$$

Z rys.XIV.2 wynika, że pole powierzchni zawartej wewnątrz prostokąta 1234 wynosi

$$(T_1 - T_2) \cdot (S_2 - S_1) = T_1 \cdot (S_2 - S_1) - T_2(S_2 - S_1) \equiv Q_1 - Q_2 .$$

A zatem wypadkowa praca A wykonana przez układ w czasie pełnego cyklu jest opisana przez powierzchnię zawartą wewnątrz prostokąta 1234 na rys.XIV.2 (albo wewnątrz krzywej $ABCD$ na rys.XIV.1).

Sprawność silnika, określona jako stosunek wypadkowej pracy wykonanej przez silnik podczas jednego cyklu do ciepła pobranego w czasie tego cyklu ze zbiornika o wyższej temperaturze, wynosi

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} . \quad (\text{XIV.8})$$

Po podstawieniu do (XIV.8) wzorów (XIV.5) i (XIV.7) otrzymujemy

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1 . \quad (\text{XIV.9})$$

Warto zwrócić uwagę, że wyprowadzając wzór (XIV.9) nic nie zakładaliśmy o konkretnej budowie silnika oraz o właściwościach gazu „pracującego” w silniku. A zatem możemy wnioskować, że sprawność wszystkich silników Carnota zależy tylko od stosunku temperatur zimnego T_2 i gorącego T_1 zbiornika cieplnego i nie zależy od konkretnej budowy silnika. To twierdzenie nosi nazwę *twierdzenia Carnota*.

Druga zasada termodynamiki

Zwróćmy jeszcze raz uwagę na to, że w trakcie pracy (cyklu) silnika cieplnego część pobieranego ciepła była oddawana do zbiornika o niższej temperaturze i w konsekwencji ta ilość ciepła nie była zamieniana na pracę. Powstaje pytanie, czy można skonstruować urządzenie, które pobierałoby ciepło i w całości zamieniałoby je na pracę? Moglibyśmy

wtedy wykorzystać ogromne (z naszego punktu widzenia nieskończone) ilości ciepła zgromadzone w oceanach, które byłyby stale uzupełniane poprzez promieniowanie słoneczne.

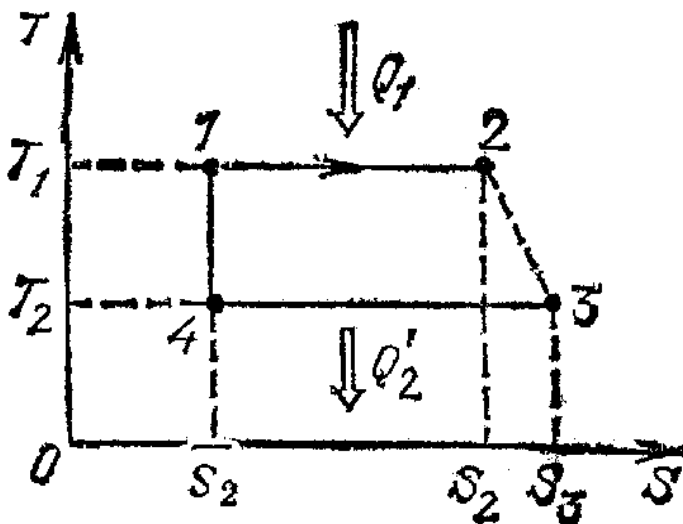
Negatywna, niestety, odpowiedź na to pytanie jest zawarta w *drugiej zasadzie termodynamiki*. Druga zasada termodynamiki ma kilka sformułowań:

- Nie można zbudować *wiecznego silnika (perpetuum mobile)* czyli silnika, który pobierałby ciepło z zewnątrz i całkowicie przekształcałby je w pracę.
- Gdy dwa izolowane od otoczenia ciała o różnych temperaturach znajdują się w kontakcie termicznym, wówczas ciepło będzie przepływało z cieplejszego ciała do chłodniejszego - *twierdzenie Clausiusa*.
- Żadna cykliczna maszyna cieplna pracująca pomiędzy temperaturami T_1 i T_2 nie może mieć sprawności większej niż $(T_1 - T_2)/T_1$ - *twierdzenie Carnota*.
- Samorzutny proces, dla którego początkowy i końcowy stan układu są stanami równowagowymi, mogą przebiegać tylko w kierunku wzrostu entropii układu

$$\Delta S = S_k - S_p \geq 0 . \quad (\text{XIV.10})$$

Wszystkie cztery twierdzenia drugiej zasady termodynamiki są równoważne i z jednego z nich wynikają wszystkie pozostałe.

Korzystając ze wzoru (XIV.10) udowodnimy że sprawność dowolnego cyklicznego silnika nie może być większa niż sprawność silnika Carnota (twierdzenie Carnota).



Rys.XIV.3. Cykl, który ma nieadiabatyczny odcinek $2 \rightarrow 3$.

Przypuśćmy, że w maszynie cieplnej Carnota na odcinku $2 \rightarrow 3$ (rys.XIV.2) proces termodynamiczny przestał być odwracalnym i zgodnie z (XIV.10) zachodzi wzrost entropii od S_2 do S_3 (rys.XIV.3). Załóżmy, że stany 2 i 3 są stanami równowagowymi, a zatem wartość ciepła, które oddaje gaz do zimnego zbiornika jest równa długości odcinka $3 \rightarrow 4$, który w porównaniu z silnikiem Carnota jest teraz dłuższy o $\Delta S = S_3 - S_2$.

A zatem w przypadku nieodwracalnego silnika zwiększenie wartości energii Q_2 oddanej do zimnego zbiornika powoduje, zgodnie z określeniem sprawności silnika (XIV.8), że sprawność dowolnego cyklicznego silnika będzie mniejsza niż sprawność silnika Carnota.

Zadanie 1. Udowodnimy, że podczas swobodnego izotermicznego rozprężania gazu doskonałego od objętości V_p do objętości V_k entropia gazu rośnie.

Rozwiązanie. Najpierw znajdziemy wzór na entropię gazu doskonałego w zmiennych (T, V) . Z pierwszej zasady termodynamiki (zasady zachowania energii) ciepło pobrane przez układ jest równe wzrostowi energii wewnętrznej układu plus pracy wykonanej przez układ nad otoczeniem

$$dQ = dU + dA \quad . \quad (XIV.11)$$

Rozważmy gaz doskonały, który podczas odwracalnego procesu zmienia swoją objętość o dV i temperaturę o dT . Praca wykonana przy rozprężaniu tego gazu jest równa (patrz wykład XI)

$$dA = p \cdot dV \quad . \quad (XIV.12)$$

Dla jednego mola gazu zmiana energii wewnętrznej wynosi (patrz wykład XI)

$$dU = c_v dT \quad . \quad (XIV.13)$$

Tu c_v jest to ciepło właściwe gazu.

Po podstawieniu wzorów (XIV.1), (XIV.12) i (XIV.13) do wzoru (XIV.11) znajdujemy dla jednego mola gazu następujące równanie

$$TdS = c_v dT + pdV \quad . \quad (XIV.14)$$

Korzystając z równania stanu gazu doskonałego ($pV = RT$) możemy zapisać wzór (XIV.14) w postaci

$$dS = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = c_v \cdot d(\ln T) + R \cdot d(\ln V) \quad . \quad (XIV.15)$$

Tu skorzystaliśmy ze wzoru $d(\ln x) = dx/x$.

Ze wzoru (XIV.15) mamy

$$d(S - c_v \ln T - R \ln V) = 0 \quad . \quad (XIV.16)$$

Skąd

$$S = c_v \ln T + R \ln V + S_0 . \quad (\text{XIV.17})$$

gdzie $S_0 = \text{const}$ jest stałą.

Zgodnie z równaniem (XIV.17) entropia gazu w stanie początkowym i końcowym są odpowiednio równe

$$S_k = c_v \ln T + R \ln V_k + S_0 ,$$

$$S_p = c_v \ln T + R \ln V_p + S_0 .$$

Skąd

$$\Delta S = S_k - S_p = R \cdot \ln \left(\frac{V_k}{V_p} \right) = (kN_{av}) \cdot \ln \left(\frac{V_k}{V_p} \right) . \quad (\text{XIV.18})$$

Ponieważ $V_p < V_k$, ze wzoru (XIV.18) wynika, że

$$\Delta S = S_k - S_p > 0 , \quad (\text{XIV.19})$$

czyli entropia rośnie przy swobodnym rozprężaniu gazu.

Entropia a nieuporządkowanie

Entropia znajduje dość proste wytłumaczenie w ramach fizyki statystycznej. Zgodnie z wynikami fizyki statystycznej, entropia jest *miarą nieuporządkowania* układu cząstek. Wzrost entropii w procesach nieodwracalnych oznacza, że w tych procesach układ ewoluuje zawsze do stanu, którego stan nieporządku położeń i prędkości cząstek jest większy (wspomnijmy przykład z filiżanką na początku Wykładu).

Zanim przejdziemy do określenia entropii w ramach fizyki statystycznej przypomnijmy sobie niektóre podstawowe pojęcia teorii prawdopodobieństwa.

Rozważmy gaz w stanie równowagi termodynamicznej zawierający N jednakowych cząstek. Zakładamy, że N jest dużą liczbą (w języku matematycznym oznacza to, że $N \rightarrow \infty$). Niech jakaś wielkość x , określająca stan molekuly, przyjmuje wartości dyskretne: x_1, x_2, \dots . Jeżeli udałoby się zmierzyć jednocześnie wartości x dla wszystkich molekuł, to wtedy otrzymaliśmy, że N_1 cząstek gazu mają wartość x_1 , N_2 cząstek - wartość x_2, \dots, N_i cząstek mają wartość x_i . *Prawdopodobieństwem $W(x_i)$ tego, że wielkość x dla dowolnej molekuly jest równa x_i , nazywamy wartość ułamka*

$$W(x_i) = \frac{N_i}{N} . \quad (\text{XIV.20})$$

Ponieważ $\sum N_i = N$, suma wszystkich prawdopodobieństw musi spełniać warunek

$$\sum_i W(x_i) = \frac{\sum N_i}{N} = 1 . \quad (\text{XIV.21})$$

Zbiór wartości $W(x_i)$ nazywamy *rozkładem prawdopodobieństwa*.

Przypuśćmy, że oprócz wielkości x , stan każdej cząstki określa też wielkość y , która może przyjmować wartości y_1, y_2, \dots . Przypuśćmy, że jednocześnie N_1 cząstek gazu mają wartość y_1 , N_2 cząstek - wartość y_2 , ..., N_k cząstek mają wartość y_k . Wtedy, zgodnie z (XIV.20) prawdopodobieństwo $W(y_k)$ tego, że wielkość y dla dowolnej cząstki jest równa y_k wynosi

$$W(y_k) = \frac{N_k}{N} . \quad (\text{XIV.22})$$

Każda molekula ma teraz określone wartości x i y . Znajdziemy prawdopodobieństwo $W(x_i, y_k)$ tego, że cząstka gazu ma jednocześnie wartość x_i wielkości x oraz wartość y_k wielkości y . Ze wzoru (XIV.20) wynika, że wartość x_i mają $N_i = N \cdot W(x_i)$ cząstek. Jeżeli każda z tych N_i cząstek może mieć dowolną wartość y , to zgodnie z (XIV.22) wartości y_k mają $N(x_i, y_k)$ cząstek

$$N(x_i, y_k) = N_i \cdot W(y_k) = N \cdot W(x_i)W(y_k) \quad (\text{XIV.23})$$

Dzieląc (XIV.23) przez N znajdujemy szukane prawdopodobieństwo

$$W(x_i, y_k) = W(x_i)W(y_k) . \quad (\text{XIV.24})$$

Wzór (XIV.24) wyprowadziliśmy zakładając, że wartości x_i oraz y_k , które mogą przyjmować odpowiednio wielkości x i y są niezależne od siebie. Oznacza to, że wartość wielkości y , którą może przyjmować cząstka, nie zależy od tego jaką wartość x ma ta cząstka. Takie wielkości nazywamy *wielkościami niezależnymi statystycznie*. Ze wzoru (XIV.24) wynika, że *prawdopodobieństwo zajścia jednocześnie dwóch niezależnych zdarzeń jest równe iloczynowi zajścia poszczególnych zdarzeń*.

Zadanie 2. Zakładając, że prawdopodobieństwo znalezienia jednej dowolnej cząstki w objętości V nie zależy od tego czy są tam cząstki czy nie i jest wprost proporcjonalne do tej objętości

$$W_1 = \alpha \cdot V, \quad (\text{XIV.25})$$

gdzie α jest stałą, znajdziemy prawdopodobieństwo tego, że N cząstek zajmują objętość V .

Rozwiązanie:

Zgodnie z (XIV.24) i naszym założeniem, otrzymujemy, że prawdopodobieństwo znalezienia dwóch cząstek w objętości V wynosi

$$W_2 = W_1 \cdot W_1 = (\alpha \cdot V)^2. \quad (\text{XIV.26})$$

Przedłużając to rozumowanie dla prawdopodobieństwa znalezienia N cząstek w objętości V znajdujemy

$$W_N = (W_1)^N = \alpha^N \cdot V^N, \quad (\text{XIV.27})$$

Przejdźmy teraz do określenia pojęcia entropii w fizyce statystycznej i znów rozpatrzmy swobodne rozprężanie gazu zawierającego N cząstek od objętości V_p do objętości końcowej V_k . Zgodnie ze wzorem (XIV.27) możemy zapisać

$$\frac{V_k}{V_p} = \left(\frac{W_k}{W_p} \right)^{1/N}, \quad (\text{XIV.28})$$

gdzie W_k jest prawdopodobieństwem znalezienia N cząstek w objętości V_k , a W_p - prawdopodobieństwem znalezienia N cząstek w objętości V_p .

Biorąc pod uwagę wzór (XIV.28), ze wzoru (XIV.18) dla jednego mola gazu ($N = N_{AV}$) znajdujemy

$$\Delta S = S_k - S_p = (kN_{AV}) \cdot \ln \left(\frac{V_k}{V_p} \right) = k \cdot \ln W_k - k \cdot \ln W_p. \quad (\text{XIV.29})$$

Ze wzoru (XIV.29) wynika, że entropia jest wprost związana z prawdopodobieństwem W znalezienia układu w danym stanie.

$$S = k \cdot \ln W. \quad (\text{XIV.30})$$

Słynny wzór (XIV.30) po raz pierwszy wyprowadził Boltzmann i ten wzór nosi nazwę *wzoru Boltzmann*.

Zgodnie z drugą zasadą termodynamiki ($\Delta S \geq 0$), ze wzoru (XIV.30) wynika, że układ ewoluując "poszukuje" stanów o większym prawdopodobieństwie, ponieważ w miarę wzrostu W rośnie również entropia S .

Można uogólnić zasadę wzrostu entropii na układy nieizolowane adiabatycznie tzn. takie, które wymieniają ciepło z otoczeniem. Traktujemy wtedy nasz układ i otoczenie razem jako jeden "większy" układ ponownie izolowany adiabatycznie. Wtedy

$$dS + dS_o \geq 0, \quad (\text{XIV.31})$$

gdzie dS_o jest zmianą entropii otoczenia. Zmienia się więc entropia naszego układu i otoczenia. Jeżeli proces jest odwracalny to podczas przenoszenia ciepła dQ z otoczenia do naszego układu entropia otoczenia maleje o dQ/T , a entropia układu rośnie o tę samą wartość dQ/T , więc całkowita zmiana entropii jest równa zero.

Literatura do Wykładu 14

1. Robert Resnik, David Halliday: *Fizyka 1*, Wydawnictwo PWN, Warszawa, 1994, str.618-645.
2. Sz. Szczeniowski, *Fizyka doświadczalna*, t.2, PWN, Warszawa 1964, str. 153-170.

Zadania do Wykładu XIV

1. W jakim przypadku sprawność silnika Carnota będzie większa: a) gdy temperatura „grzejnika” zwiększa się o ΔT ; b) gdy temperatura „lodówki” zmniejsza się o ΔT ?
Odpowiedź: W przypadku b) sprawność silnika będzie większa niż w przypadku a).
2. Silnik Carnota otrzymuje ciepło 500 kJ. Temperatura gorącego zbiornika wynosi 500 K, a temperatura zimnego zbiornika jest równa 300 K. Ile wynosi praca, którą wykonuje silnik w czasie jednego cyklu? *Odpowiedź:* $A = 200$ kJ.
3. Cykl Carnota można prowadzić w kierunku przeciwnym i otrzymać maszynę chłodzącą. Taka "lodówka" pobiera ciepło Q_2 w niższej temperaturze T_2 i oddaje ciepło $Q_1 > Q_2$ w wyższej temperaturze T_1 . Różnica ciepła równa jest pracy A jaką należy przy tym wykonać $A = Q_1 - Q_2$. Współczynnik wydajności K takiej chłodzącej maszyny zdefiniowany jest jako stosunek ciepła pobranego z zimniejszego

zbiornika do pracy wykonanej przy napędzaniu „lodówki”, w czasie jednego cyklu. Udowodnić, że

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

4. Wskutek odwracalnego izotermicznego procesu przy $T = 350 \text{ K}$ gaz wykonał pracę $A = 100 \text{ J}$, a wewnętrzna energia gazu zwiększyła się o $\Delta U = 10 \text{ J}$. O ile zmieniła się entropia gazu? *Odpowiedź:* Zwiększyła się o $\approx 0,3 \text{ J/K}$.
5. Wskutek odwracalnego izobarycznego procesu 1 mol gazu doskonałego dwuatomowego zmienił swoją temperaturę od 0°C do 300°C . O ile zmieniła się entropia gazu? *Odpowiedź:* Zwiększyła się o $\approx 21 \text{ J/K}$.
6. Udowodnić, że entropia jednego mola gazu doskonałego jako funkcja zmiennych T i p wynosi

$$S = c_p \ln T - R \ln p + S'_0 ,$$

gdzie S'_0 - stała.

7. Udowodnić, że entropia jednego mola gazu doskonałego jako funkcja zmiennych V i p wynosi

$$S = c_v \ln p + c_p \ln V + S''_0 ,$$

gdzie S''_0 - stała.

8. Udowodnić, że równania adiabat gazu doskonałego w zmiennych $(V, T), (p, T), (p, V)$ mają postać

$$V \cdot T^{3/2} = \text{const} ,$$

$$p^{-1} \cdot T^{5/2} = \text{const} ,$$

$$p \cdot V^{5/3} = \text{const} .$$

9. Wykazać, że przy ogrzewaniu substancji o masie m i stałym cieple właściwym c_v , od temperatury T_1 do T_2 , zmiana entropii wynosi

$$\Delta S = mc_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) .$$

10. Ile wynosi prawdopodobieństwo tego, że wszystkie N molekuł gazu będą znajdowały się w jednej połowie naczynia? *Odpowiedź:* $W = 1/2^N$.