*Jan Szargut*

# Przyczynek do zagadnienia matematycznego ujęcia II zasady termodynamiki

Streszczenie: Przy kontrolowaniu pod kątem widzenia II zasady termodynamiki poprawności założeń projektów urządzeń energetycznych stosuje się niekiedy twierdzenie odwrotne do twierdzenia o wzroście entropii. W pracy niniejszej udowodniono, że twierdzenie takie jest fałszywe. Wzrost sumy entropii wszystkich ciał uczestniczących w zjawisku jest warunkiem koniecznym, ale nie wystarczającym, by dane zjawisko było możliwe z punktu widzenia II zasady termodynamiki.

## 1. Wstęp

Druga zasada termodynamiki znana jest od roku 1824, w którym ukazała się słynna praca Mikołaja Leonarda Sadi Carnota *Rozważania nad poruszającą siłą ognia.* W latach późniejszych różni uczeni sformułowali szereg definicyj tej zasady. Najbardziej znane są definicje W. Ostwalda, W. Kelvina, M. Plancka, E. Schmidta, R. Clausiusa.

Matematyczne ujęcie II zasady termodynamiki stało się możliwe z chwilą wprowadzenia przez Clausiusa, w r. 1865, pojęcia entropii. Wielkość tę definiuje następujące równanie, słuszne w przypadku przemian odwracalnych:

$$dS = \frac{dQ}{T} \frac{\text{kcal}}{1^\circ} \tag{1}$$

$dS \frac{\text{kcal}}{1^\circ}$ — elementarny przyrost entropii rozważanego ciała,

$dQ$ kcal — elementarna ilość ciepła pochłonięta przez to ciało,

$T$ °K — temperatura bezwzględna ciała, równa temperaturze źródła dostarczającego ciepło (podczas przemiany odwracalnej różnica temperatur pomiędzy źródłem ciepła a ciałem pochłaniającym ciepło jest nieskończenie mała).

Na podstawie definicyj II zasady termodynamiki, po wprowadzeniu pojęcia entropii można dojść do wzoru stanowiącego matematyczne ujęcie tej zasady. Wywód ten, zwany niekiedy niezbyt trafnie *dowodem II zasady termodynamiki* można znaleźć w każdym podręczniku termodynamiki. Rezultatem tego wywodu jest twierdzenie o wzroście entropii (lub zasada wzrostu entropii):

*Jeżeli w obrębie układu odosobnionego przebiega dowolne zjawisko przyrody, to suma entropii wszystkich ciał biorących w nim udział stale wzrasta w czasie trwania zjawiska. W przypadku granicznym, jeśli rozpatrywane zjawisko przebiega odwracalnie, suma przyrostów entropii ciał biorących w nim udział jest równa zeru. Nie zachodzą natomiast w przyrodzie takie zjawiska, podczas których suma entropii uczestniczących w nim ciał malałaby.*

$$\pi \geqslant 0 \tag{2}$$

Aby podkreślić, że warunek (2) jest spełniony podczas każdej dowolnie małej części procesu, lepiej podawać go w postaci wzoru następującego:

$$d\pi \geqslant 0 \tag{2a}$$

$d\pi \frac{\text{kcal}}{1^\circ}$ — suma przyrostów entropii wszystkich ciał uczestniczących w pewnej elementarnej części procesu.

Takie ujęcie II zasady termodynamiki jest bardzo proste, a zarazem uniwersalne. Oddaje ono ogromne usługi w technice przy badaniu istniejących urządzeń energetycznych, gdyż suma $\pi$ przyrostów entropii wszystkich ciał uczestniczących w zjawisku jest zarazem miarą nieodwracalności tego zjawiska, a w dalszej konsekwencji miarą strat energii towarzyszących temu zjawisku. Im bardziej nieodwracalny jest dany proces energetyczny, im wyższy towarzyszy mu przyrost entropii $\pi$, tym większe są straty energii, a więc i większy jest nakład energii konieczny dla uzyskania zamierzonego rezultatu. Stratę pracy $A\Delta L$ kcal spowodowaną nieodwracalnością energetycznego procesu przemysłowego oblicza się za pomocą wzoru:

$$A\Delta L = \pi \cdot T_o \text{ kcal.} \tag{3}$$

$T_o$ °K — temperatura bezwzględna otoczenia.

Równanie (3) wyraża prawo Gouya—Stodoli, które jest niezawodnym narzędziem badania ekonomiczności energetycznych procesów przemysłowych.

II zasada termodynamiki znajduje jednak zastosowanie nie tylko przy badaniu zrealizowanych procesów przemysłowych. Nie można jej pominąć również przy projektowaniu urządzeń i procesów energetycznych, o ile chce się uniknąć projektów nie dających się zrealizować.

Założenia projektu muszą być zgodne z wszystkimi prawami fizyki, a zatem i z II zasadą termodynamiki. Przy przeprowadzaniu kontroli poprawności założeń pod kątem widzenia II zasady termodynamiki nie da się jednak bezpośrednio zastosować podanego wyżej twierdzenia o wzroście entropii. Dlatego też twierdzenie to bardzo często (nie będąc

świadomym popełnianej nieścisłości) odwraca się i kontrolę, czy zaprojektowany proces jest możliwy z punktu widzenia II zasady termodynamiki, opiera się na twierdzeniu następującym, odwrotnym do twierdzenia podanego wyżej:

*Jeżeli w zaprojektowanym urządzeniu przemysłowym ma, zgodnie z założeniami projektu, zachodzić taki proces, podczas którego suma przyrostów entropii wszystkich ciał biorących udział w dowolnej części tego procesu ma być większa od zera, to działanie zaprojektowanego urządzenia jest możliwe z punktu widzenia II zasady termodynamiki.*

W dalszym ciągu niniejszej pracy udowodniono, że to ostatnie twierdzenie jest fałszywe. Można zaprojektować urządzenie energetyczne, w którym zgodnie z założeniami projektu ma zachodzić proces połączony ze wzrostem sumy entropii wszystkich uczestniczących w nim ciał i mimo to takie urządzenie z punktu widzenia II zasady termodynamiki działać nie może. Twierdzenia o wzroście entropii nie wolno więc odwracać.

**Zestawienie oznaczeń**

| Wielkość | Symbol | Jednostka |
|---|---|---|
| Masa | $G$<br>$m$ | kg<br>$\frac{kG \cdot sec^2}{m}$ |
| Równoważnik jednostek masy | $\mu = 9{,}80665$ | $\frac{kg \cdot m}{kG \cdot sec^2}$ |
| Prędkość | $w$ | m/sec |
| Temperatura | $T$<br>$t$ | °K<br>°C |
| Ciśnienie | $P$<br>$p$ | $kG/m^2$<br>at |
| Objętość właściwa | $v$ | $m^3/kg$ |
| Ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem | $c_p$ | kcal/(kg · 1°) |
| Ciepło | $Q$<br>$q$ | kcal<br>kcal/kg |
| Cieplny równoważnik pracy mechanicznej | $A$ | kcal/kGm |
| Stała gazowa | $R$ | kcal/(kg · 1°) |
| Entalpia | $i$ | kcal/kg |
| Entropia | $S$<br>$s$ | kcal/1°<br>kcal/(kg · 1°) |
| Suma przyrostów entropii wszystkich ciał uczestniczących w zjawisku | $\pi$ | kcal/1° |

## 2. Przykłady

Aby udowodnić tezę wysuniętą we wstępie, wystarczy wykazać na jednym przykładzie, że mimo sprzeczności założeń projektu z II zasadą termodynamiki, suma przyrostów entropii $\pi$ ciał, które mają uczestniczyć w projektowanym procesie, obliczona na podstawie błędnych założeń, może wypaść większa od zera.

W dalszym ciągu niniejszej pracy wzięto pod uwagę przemiany, podczas których skład czynnika roboczego nie ulega zmianie. Dla przemiany takiej warunek (2a) stałego wzrostu sumy entropii uczestniczących ciał można wyrazić nierównością bardziej szczegółową. Jeżeli w przemianie uczestniczy zewnętrzne źródło ciepła o temperaturze $T_{zr}$, przyrost entropii tego źródła wynosi:

$$dS_{zr} = -\frac{dQ}{T_{zr}} \frac{\text{kcal}}{1^\circ} \tag{4}$$

$dQ$ kcal — ciepło oddane przez źródło zewnętrzne czynnikowi roboczemu (lub, inaczej mówiąc, ciepło, o które zubożało zewnętrzne źródło ciepła).

Suma przyrostów entropii wszystkich ciał uczestniczących w rozważanej przemianie ma wartość:

$$d\pi = dS + dS_{zr} = dS - \frac{dQ}{T_{zr}}$$

Nierówność (2a) można więc przedstawić w postaci następującej:

$$dS \geqslant \frac{dQ}{T_{zr}} \frac{\text{kcal}}{1^\circ} \tag{5}$$

lub w odniesieniu do 1 kg czynnika:

$$ds \geqslant \frac{dq}{T_{zr}} \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot 1^\circ} \tag{5a}$$

$dS \frac{\text{kcal}}{1^\circ}$, $ds \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot 1^\circ}$ — elementarny przyrost entropii czynnika roboczego.

Nierówność (5) można znaleźć w każdym podręczniku termodynamiki. Nie trudno przekonać się, że nierówność tę można rozłożyć na dwie nierówności składowe.

Weźmy pod uwagę dowolną przemianę termodynamiczną obarczoną tarciem. Dla przemiany takiej słuszny jest wzór następujący:

$$dq_c = dq + dq \text{ kcal/kg}^{1} \tag{6}$$

$dq_c$ kcal/kg — całkowita ilość ciepła pochłonięta przez czynnik,

[1] St. Ochęduszko, *Teoria Maszyn Cieplnych*, t. I, str. 154.

$dq$ kcal/kg — ciepło, o które zubożało zewnętrzne źródło ciepła (lub, używając terminologii przyjętej w niniejszej pracy, ciepło dostarczone przez zewnętrzne źródło ciepła),

$dq_f$ kcal/kg — ciepło tarcia.

Z drugiej strony słuszna jest zależność:

$$ds = \frac{dq_c}{T} \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot 1^\circ} \tag{7}$$

$T$ °K — temperatura bezwzględna czynnika roboczego.

Po podstawieniu wyrażenia (6) do zależności (7) otrzymuje się:

$$ds = \frac{dq + dq_f}{T} \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot 1^\circ} \tag{7a}$$

Podczas każdej przemiany rzeczywiście przebiegającej w przyrodzie spełniony jest warunek:

$$dq_f \geqslant 0 \tag{8}$$

Uwzględniając (7a) i (8) dochodzi się do wzoru następującego:

$$ds \geqslant \frac{dq}{T} \tag{9}$$

Zależność (9) stanowi jedną ze wspomnianych wyżej części składowych nierówności (5a). Drugą zależność składową można wyprowadzić biorąc pod uwagę wymagania II zasady termodynamiki dotyczące kierunku transportu ciepła.

Zgodnie z II zasadą termodynamiki ciepło płynie w kierunku spadającej temperatury. Warunek ten można wyrazić wzorem następującym:

$$\frac{dq}{T} \geqslant \frac{dq}{T_{zr}} \tag{10}$$

Istotnie, jeśli ciepło przepływa od źródła do czynnika ($dq > 0$), temperatura źródła ciepła musi być wyższa od temperatury czynnika:

$$T_{zr} > T \tag{11}$$

Nierówność (10) jest więc w tym przypadku spełniona. Jeśli natomiast przepływ ciepła odbywa się w kierunku przeciwnym ($dq < 0$), temperatura czynnika musi być wyższa od temperatury źródła ciepła:

$$T > T_{zr} \tag{11a}$$

W przypadku tym jest też spełniona nierówność (10). Znak równości we wzorze (10) dotyczy przypadku, gdy transport ciepła pomiędzy źródłem a czynnikiem przebiega w sposób odwracalny ($T = T_{zr}$).

Po zesumowaniu stronami nierówności (9) i (10) otrzymuje się warunek (5a). Zależności (9) i (10) można więc uważać za części składowe nierówności (5a), lub też nierówności (2a).

Podczas każdej przemiany rzeczywiście przebiegającej w przyrodzie spełnione są 3 wymienione wyżej nierówności: (5), (9) i (10). Inaczej natomiast może zdarzyć się przy projektowaniu jakiegoś procesu energetycznego. Mogą wystąpić takie (błędne) założenia projektu, które nie spełniają jednej z nierówności (9) lub (10), spełniają natomiast nierówność (5), a w dalszej konsekwencji nierówność (2a).

Możliwy jest np. przypadek, że w założeniach projektu przyjęto błędnie kierunek transportu ciepła, wskutek czego nie jest spełniony warunek (10). Jeżeli jednak z drugiej strony założono, że przemiana jest obarczona dość dużymi stratami tarcia, przez co lewa strona zależności (9) jest znacznie większa od prawej, to w ostatecznym rezultacie może okazać się, że założenia projektu spełniają warunek (5) oraz warunek (2a). Gdyby więc skontrolowano założenia projektu przez odwrócenie twierdzenia o wzroście entropii, nie udałoby się stwierdzić, że założenia te nie są poprawne z punktu widzenia drugiej zasady termodynamiki. Przypadek taki ilustruje przykład 1.

Analogicznie może zdarzyć się, że w założeniach projektu przyjęto wprawdzie poprawnie kierunek transportu ciepła (zakładając dość dużą różnicę temperatur przy transporcie ciepła), ale z drugiej strony założenia te nie spełniają zależności (9). W takim przypadku suma przyrostów entropii $d\pi$ obliczona na podstawie założeń projektu może też wypaść dodatnia, mimo że założenia te są błędne z punktu widzenia II zasady termodynamiki. Przypadek taki ilustruje przykład 2.

Prawa wyrażone zależnościami (9) i (10) również nie nadają się bezpośrednio do kontroli założeń projektu energetycznego, podobnie jak twierdzenie o wzroście entropii. Przy kontrolowaniu poprawności założeń projektu pod kątem widzenia II zasady termodynamiki, należałoby stosować twierdzenia odwrotne w stosunku do twierdzeń wyrażonych wzorami (9) i (10). Być może, że nierówności (9) i (10) dałyby się rozbić na nierówności jeszcze bardziej szczegółowe. Gdyby tak było, twierdzeń wyrażonych nierównościami (9) i (10) również nie byłoby wolno odwracać. W każdym razie jednak nierówności (9) i (10) lepiej nadają się do kontroli (pod kątem widzenia II zasady) poprawności założeń projektu, niż nierówność (2a). Ostatnie zdanie należy zrozumieć w sposób następujący: Jeżeli przy projektowaniu jakiegoś urządzenia energetycznego przyjęto założenia błędne z punktu widzenia II zasady termodynamiki, to jest rzeczą bardziej prawdopodobną, że w konsekwencji tych założeń nie spełni się nierówność (9) lub (10), niż nierówność (2a). Niespełnienie którejkolwiek z nierówności wynikających z II zasady termodynamiki jest oczywiście dowodem, że założenia projektu są błędne z punktu widzenia II zasady.

Przykład 1

Przy projektowaniu jakiegoś urządzenia energetycznego przyjęto następujące założenia:

a) czynnik roboczy (powietrze) podlega sprężaniu, które przebiega podług równania:

$$\frac{dT}{T} - 0{,}23 \cdot \frac{dP}{P} = 0 \qquad \text{(a)}$$

b) ciepło doprowadzone do czynnika ze źródła zewnętrznego wyraża się równaniem:

$$dq = -0{,}09 \cdot dT \text{ kcal/kg} \qquad \text{(b)}$$ [1]

c) temperatura czynnika w rozważanym punkcie przemiany wynosi $T = 300$ °K, temperatura zaś źródła ciepła uczestniczącego w przemianie ma wartość $T_{zr} = 320$ °K.

(Dla uproszczenia przyjmuje się, że powietrze zachowuje się jak gaz doskonały).

Na podstawie założeń projektu można obliczyć wielkości występujące we wzorze (10):

$$\frac{dq}{T_{zr}} = -\frac{0{,}09 \cdot dT}{320} \qquad \text{(c)}$$

$$\frac{dq}{T} = -\frac{0{,}09 \cdot dT}{300} \qquad \text{(d)}$$

---

[1] Przemiana rozpatrywana w tym przykładzie jest nieodwracalną politropą, podczas której część pracy włożonej przy kompresji gazu zamienia się wskutek tarcia na ciepło pochłonięte przez czynnik roboczy. Całkowitą ilość ciepła pochłoniętego przez czynnik roboczy można obliczyć z wzoru:

$$dq_c = c \cdot dT \text{ kcal/kg}$$

gdzie

$$c = c_v \cdot \frac{m - \varkappa}{m - 1} \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot 1^\circ}$$

oznacza ciepło właściwe czynnika podlegającego odwracalnej przemianie politropowej o wykładniku $m$. Wykładnik ten wylicza się z równania (a), które ma postać równania różniczkowego politropy:

$$\frac{dT}{T} - \frac{m-1}{m} \cdot \frac{dP}{P} = 0$$

stąd:

$$\frac{m-1}{m} = 0{,}23, \quad m = 1{,}298$$

$$c = 0{,}17 \cdot \frac{1{,}298 - 1{,}4}{1{,}298 - 1} = -0.058 \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot 1^\circ}$$

$$dq_c = -0{,}058 \cdot dT \text{ kcal/kg}$$

Z ostatniego wzoru, po uwzględnieniu równań (6) i (b) wynika:

$$dq_j = 0{,}032 \cdot dT \text{ kcal/kg}$$

Ponieważ w rozważanym punkcie przemiany temperatura wzrasta ($dT > 0$), przeto ciepło tarcia spełnia nierówność (8).

Ponieważ czynnik roboczy ma być sprężany ($dP > 0$), przeto z równania (a) wynika, że temperatura jego będzie rosnąć ($dT > 0$). Wielkości występujące w równaniach (c) i (d) spełniają zatem nierówność:

$$-\frac{0{,}09 \cdot dT}{320} > -\frac{0{,}09 \cdot dT}{300} \tag{e}$$

nie spełniają natomiast nierówności (10). Temperaturę źródła ciepła uczestniczącego w przemianie przyjęto więc błędnie, powinna być ona niższa od temperatury czynnika.

Zbadajmy, jaki znak ma suma przyrostów entropii ciał uczestniczących w procesie, obliczona na podstawie założeń projektu. Elementarny przyrost entropii czynnika roboczego wynosi:

$$ds = \frac{di - A \cdot v \cdot dP}{T} \; \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot 1^\circ} \tag{12}$$ [1]

W równaniu tym podstawia się:

$$di = c_p \cdot dT \tag{f}$$

oraz na podstawie równania (a):

$$dP = 4{,}35 \cdot \frac{dT}{T} \cdot P = 4{,}35 \cdot \frac{R}{v} \cdot dT \tag{g}$$

Ponadto dla powietrza:

$$c_p = 0{,}24 \; \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot 1^\circ}, \quad A \cdot R = 0{,}0686 \; \text{kcal/kg}$$

Po podstawieniu tych wartości do wzoru (12) otrzymuje się:

$$ds = 0{,}24 \cdot \frac{dT}{T} - 0{,}0686 \cdot 4{,}35 \cdot \frac{dT}{T} = -0{,}058 \cdot \frac{dT}{T} =$$

$$= -0{,}058 \cdot \frac{dT}{300} \; \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot 1^\circ} \tag{h}$$

Przyrost entropii źródła ciepła ma wartość:

$$ds_{zr} = -\frac{dq}{T_{zr}} = +\frac{0{,}09 \cdot dT}{320} = +0{,}084 \cdot \frac{dT}{300} \; \frac{\text{kcal}}{\text{kg czynnika} \cdot 1^\circ} \tag{i}$$

[1] We wzorze (12) w przeciwieństwie do wzorów (5), (9) i (10) występuje tylko znak równości, bez względu na to, czy czynnik roboczy podlega przemianie odwracalnej, czy też nieodwracalnej. Przyrost entropii czynnika roboczego zależy bowiem tylko od stanu początkowego i końcowego czynnika i jest jednakowy bez względu na to, czy przejście od stanu początkowego do końcowego odbywa się w sposób odwracalny, czy też nieodwracalny. W niektórych podręcznikach termodynamiki technicznej (F. Bošniaković, Technische Thermodynamik, 1951) zależność (12) podana jest błędnie w postaci następującej:

$$ds > \frac{di - A \cdot v \cdot dP}{T}$$

Suma przyrostów entropii wszystkich ciał uczestniczących w procesie obliczona na podstawie założeń projektu jest w rozważanym punkcie przemiany dodatnia:

$$d\pi = ds + ds_{zr} = (0{,}084 - 0{,}058) \cdot \frac{dT}{300} = +\,0{,}026 \cdot \frac{dT}{300} \qquad \text{(k)}$$

Warunek (2a) jest więc spełniony, mimo że założenia projektu są błędne z punktu widzenia drugiej zasady termodynamiki.

Przykład 2

Przy projektowaniu grzejnika, przez który z dużą prędkością przepływa strumień powietrza, nieświadomie przyjęto błędne założenie, że dla utrzymania stałego ciśnienia w ogrzewanym strumieniu przekrój kanału ma być stały:

$$F = \text{const.}$$

Parametry powietrza na dolocie grzejnika wynoszą $p_1 = 2$ at a, $t_1 = 85$ °C, $w_1 = 80$ m/sec. Temperatura na wylocie ma wartość $t_2 = 500$ °C. Ponadto przyjęto, że temperatura źródła dostarczającego ciepło wynosi $t_{zr} = 600$ °C. Aby skontrolować, czy projektowany proces jest możliwy z punktu widzenia II zasady termodynamiki obliczono sumę $\pi$ przyrostów entropii wszystkich ciał biorących udział w procesie. Poniżej przeprowadzono obliczenie w odniesieniu do 1 kg powietrza. Dla uproszczenia obliczeń przyjęto, że powietrze zachowuje się jak gaz doskonały.

Prędkość strumienia na wylocie grzejnika oblicza się z warunku stałego natężenia przepływu masy:

$$G = \frac{F_1 \cdot w_1}{v_1} = \frac{F_2 \cdot w_2}{v_2} \quad \frac{\text{kg}}{\text{sec}} \qquad (13)$$

Ponieważ zgodnie z założeniami projektu $F_1 = F_2$ oraz $P_1 = P_2$, przeto:

$$w_2 = w_1 \cdot \frac{v_2}{v_1} = w_1 \cdot \frac{T_2}{T_1} = 80 \cdot \frac{773{,}2}{358{,}2} = 172{,}7 \text{ m/sec}$$

Ilość ciepła $q$ kcal/kg pochłoniętego w obrębie grzejnika przez 1 kg powietrza oblicza się z bilansu energetycznego:

$$i_1 + A \cdot \frac{w_1^2}{2 \cdot \mu} + q = i_2 + A \cdot \frac{w_2^2}{2 \cdot \mu} \qquad (14)$$

stąd:

$$q = c_p \cdot (t_2 - t_1) + A \cdot \frac{w_2^2 - w_1^2}{2 \cdot \mu} =$$

$$= 0{,}24 \cdot (500 - 85) + \frac{1}{427} \cdot \frac{172{,}7^2 - 80^2}{2 \cdot 9{,}81} =$$

$$= 99{,}6 + 2{,}8 = 102{,}4 \quad \frac{\text{kcal}}{\text{kg}}$$

Przyrost entropii ogrzewanego powietrza wynosi:

$$s_2 - s_1 = c_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} - A \cdot R \cdot \ln \frac{P_2}{P_1} \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot 1^\circ} \tag{15}$$

Z założenia $P_1 = P_2$ wynika:

$$s_2 - s_1 = c_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} = 0{,}24 \cdot \ln \frac{773{,}2}{358{,}2} = 0{,}1845 \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot 1^\circ}$$

Przyrost entropii źródła ciepła ma wartość:

$$\Delta s_{zr} = -\frac{q}{T_{zr}} = -\frac{102{,}4}{873{,}2} = -0{,}1173 \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot 1^\circ}$$

Stąd suma przyrostów entropii wszystkich ciał biorących udział w procesie, odniesiona do 1 kg ogrzewanego powietrza wynosi:

$$\pi = s_2 - s_1 + \Delta s_{zr} = 0{,}1845 - 0{,}1173 = 0{,}0672 \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot 1^\circ}$$

Dla całości zaprojektowanego procesu spełniony jest więc warunek

$$\pi > 0$$

Rachunek powyższy można powtórzyć dla dowolnie małej części procesu. W tym celu należy wydzielić część grzejnika dwoma nieskończenie bliskimi przekrojami kontrolnymi. Temperatura powietrza wzrasta w obrębie tej części grzejnika o $dT$. Ilość ciepła pochłoniętego przez powietrze wynosi:

$$dq = di + A \cdot d\left(\frac{w^2}{2\mu}\right) \frac{\text{kcal}}{\text{kg}} \tag{16}$$

W ostatnim równaniu podstawia się:

$$di = c_p \cdot dT$$

oraz

$$w = w_1 \cdot \frac{v}{v_1} = w_1 \cdot \frac{T}{T_1}$$

$$dw = \frac{w_1}{T_1} \cdot dT$$

stąd:

$$dq = c_p \cdot dT + \frac{A}{\mu} \cdot \frac{w_1^2}{T_1^2} \cdot T \cdot dT =$$

$$= \left(c_p + \frac{A}{\mu} \cdot \frac{w_1^2}{T_1^2} \cdot T\right) \cdot dT \frac{\text{kcal}}{\text{kg}} \tag{16,a}$$

Przyrost entropii powietrza w obrębie rozważanej części grzejnika oblicza się z równania (12), w którym na podstawie założeń projektu podstawia się $dP = 0$. Stąd:

$$ds = \frac{di}{T} = \frac{c_p \cdot dT}{T} \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot 1^\circ} \tag{a}$$

Przyrost entropii źródła ciepła odniesiony do 1 kg czynnika roboczego ma wartość

$$ds_{zr} = -\frac{dq}{T_{zr}} \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot 1^\circ} \tag{b}$$

Stąd suma elementarnych przyrostów entropii wszystkich ciał uczestniczących w przemianie zachodzącej w obrębie rozważanej części grzejnika wynosi:

$$d\pi = ds + ds_{zr} = \frac{c_p \cdot dT}{T} - \left(\frac{c_p}{T_{zr}} + \frac{A}{\mu} \cdot \frac{w_1^2}{T_1^2} \cdot \frac{T}{T_{zr}}\right) \cdot dT =$$

$$= \left(\frac{c_p}{T} - \frac{c_p}{T_{zr}} - \frac{A}{\mu} \cdot \frac{w_1^2 \cdot T}{T_1^2 \cdot T_{zr}}\right) \cdot dT \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot 1^\circ} \tag{c}$$

Po przekształceniu otrzymuje się:

$$d\pi = \frac{c_p - c_p \cdot \frac{T}{T_{zr}} - \frac{A}{\mu} \cdot \frac{w_1^2}{T_1^2} \cdot \frac{T^2}{T_{zr}}}{T} \cdot dT \tag{c'}$$

Po podstawieniu w równaniu (c′) wielkości przyjętych w rozważanym projekcie otrzymuje się:

$$d\pi = \frac{0{,}24 - 10^{-4} \cdot 2{,}749 \cdot T - 10^{-8} \cdot 1{,}54 \cdot T^2}{T} \cdot dT \tag{c''}$$

W rozważanym zakresie temperatur wyrażenie w liczniku ułamka po prawej stronie równania (c″) przybiera największą wartość na dolocie grzejnika:

$$0{,}24 - 10^{-4} \cdot 2{,}749 \cdot 358{,}2 - 10^{-8} \cdot 1{,}54 \cdot 358{,}2^2 = 0{,}1396$$

Potem licznik ten stale maleje, najmniejsza zaś jego wartość na wylocie grzejnika wynosi:

$$0{,}24 - 10^{-4} \cdot 2{,}749 \cdot 773{,}2 - 10^{-8} \cdot 1{,}54 \cdot 773{,}2^2 = 0{,}0182$$

Suma przyrostów entropii wszystkich ciał uczestniczących w projektowanym procesie jest — jak widać — w następstwie założeń projektu większa od zera w każdej dowolnie małej części procesu. Mogło by więc wydawać się, że założenia projektu są poprawne z punktu widzenia II zasady termodynamiki.

Zbadajmy jednak, czy założenia projektu spełniają nierówność (9). Lewa strona tej nierówności ma w rozważanym przypadku wartość:

$$ds = c_p \cdot \frac{dT}{T} \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot 1^\circ} \tag{d}$$

Prawa strona natomiast da się przedstawić wzorem:

$$\frac{dq}{T} = \left(c_p + \frac{A}{\mu} \cdot \frac{w_1^2}{T_1^2} \cdot T\right) \cdot \frac{dT}{T} \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot 1^\circ} \tag{e}$$

Z porównania dwu ostatnich wyrażeń widać, że nie spełniają one nierówności (9), wyrażenie (e) jest bowiem przy rosnącej temperaturze ($dT > 0$) stale większe od wyrażenia (d). Założenia projektu są więc błędne z punktu widzenia II zasady termodynamiki. Mimo to jednak suma entropii wszystkich ciał uczestniczących w procesie, obliczona na podstawie tych błędnych założeń, stale wzrasta.

Błędność założeń przykładu 2 można zresztą wykazać bezpośrednio nie uciekając się do II zasady termodynamiki. To nie jest jednak istotne dla rozważań niniejszej pracy. W przykładzie 2 chodzi bowiem o to, by wykazać (podobnie jak w przykładzie 1), że suma przyrostów entropii $\pi$ obliczona na podstawie założeń projektu może wypaść dodatnia w przypadku, gdy błędność tych założeń da się wykazać przy pomocy jednej z nierówności wynikających z II zasady termodynamiki.

## 3. Wnioski

Za pomocą podanych powyżej przykładów udowodniono tezę sformułowaną we wstępie: *Twierdzenia o wzroście entropii nie wolno odwracać.* Warunek wyrażony wzorem (2) jest warunkiem koniecznym, ale nie wystarczającym, by rozważana przemiana była możliwa. Jeżeli jakieś zjawisko rzeczywiście przebiega w przyrodzie, to dla tego zjawiska warunek (2) spełnia się. Jeżeli natomiast przy projektowaniu jakiegoś urządzenia energetycznego w następstwie założeń projektu spełnia się warunek (2), to nie jest to jeszcze dowodem, że projektowana przemiana jest możliwa z punktu widzenia II zasady termodynamiki. Z drugiej strony, jeżeli dla projektowanego procesu wypadnie z obliczeń

$$\pi < 0$$

to proces ten jest na pewno niemożliwy. Może się jednak zdarzyć, że zaprojektuje się proces niemożliwy z punktu widzenia II zasady termodynamiki i mimo to z założeń tego procesu nie wynika nierówność:

$$\pi < 0$$

Jeżeli przy projektowaniu jakiegoś urządzenia energetycznego z założeń projektu wynika, że dla każdej, najmniejszej nawet części procesu, spełniona jest nierówność

$$d\pi \geqslant 0$$

to mimo tego należy innymi jeszcze metodami sprawdzić, czy proces ten jest możliwy z punktu widzenia II zasady termodynamiki. Ponadto należy oczywiście skontrolować, czy założenia projektu są zgodne z innymi prawami fizyki.