

OŚRODKI JEDNOSKŁADNIKOWE

5. ENTROPIA

Każdemu **procesowi termodynamicznemu** towarzyszy **rozpraszanie (dyssypacja) energii** polegające na samorzutnym przechodzeniu wszystkich jej postaci w **energię nieuporządkowanego ruchu cieplnego** atomów i molekuł, przy jednoczesnym wyrównywaniu **temperatury** ośrodka, będącej **miarą średniej energii kinetycznej** mikrocząsteczek.

Rozpraszanie (degradację) energii ujmuje **zasada wzrostu entropii** (THOMSON, późniejszy lord KELVIN), natomiast **entropia (CLAUSIUS)** jest **miarą nieuporządkowanego ruchu** mikrocząsteczek materii, która wyraża różnicę między użytecznymi przemianami energii, a energią rozpraszaną (bezpowrotnie traconą).

Oznacza to, iż każdy proces termodynamiczny jest **nieodwracalny** (mimo że energia jest w nim zachowana), zaś typowymi przykładami takich procesów są:

- **tarcie wewnętrzne (lepkość)**, w którym energia kinetyczna ruchu makroskopowego (uporządkowanego) cząsteczek ośrodka zostaje zamieniona na ciepło (chaotyczny ruch molekuł lub atomów),
- **przewodzenie ciepła**, któremu zawsze towarzyszy jego rozpraszanie do otoczenia.

5.1. GĘSTOŚĆ ENTROPII

Entropia S [J/K] dowolnej części ośrodka wypełniającego pewien dowolny obszar przestrzeni jest funkcją jej masy m

$$S = S(m)$$

czyli

$$dS = s dm = \rho s dV \rightarrow \psi = \rho s$$

s – gęstość masowa entropii [J/(kg·K)].

5.2. BILANS ENTROPII

Strumień entropii H [W/K] przepływający przez dowolną płaszczyznę poprowadzoną wewnątrz ośrodka o wektorze normalnym \mathbf{n} jest funkcją pola jej powierzchni A

$$H = H(A)$$

czyli

$$dH = h(\mathbf{n})dA$$

h – gęstość strumienia entropii [W/(m²·K)].

Przyjmujemy

$$h(\mathbf{n}) = \mathbf{h} \cdot \mathbf{n} \rightarrow \boldsymbol{\varphi}_s^{mo} = \mathbf{h}$$

\mathbf{h} – wektor gęstości strumienia entropii [W/(m²·K)].

Ogólna postać tego wektora nie jest znana; zazwyczaj definiuje się go jako

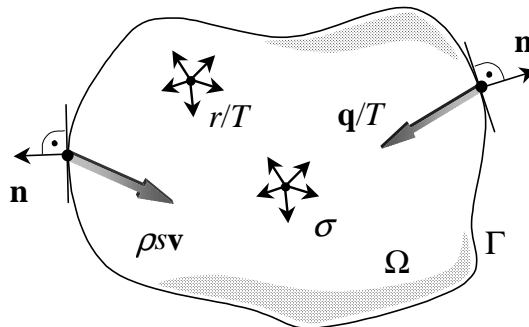
$$\mathbf{h} = \frac{\mathbf{q}}{T}$$

Źródło entropii jest sumą dwóch źródeł cząstkowych

$$\sigma_s^{ex} = \frac{r}{T}$$

$$\sigma_s^{in} = \sigma \geq 0$$

σ – gęstość produkcji entropii [$W/(m^3 \cdot K)$].



Rys. 5.1. Strumienie i źródła entropii

Produkcja entropii jest skutkiem procesów nieodwracalnych, takich jak:

- przewodzenie ciepła,
- lepkość (tarcie wewnętrzne),
- reakcje chemiczne,
- dyfuzja.

Podstawiając powyższe zależności oraz $\psi = \rho s$ do równania

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \nabla \cdot \psi \mathbf{v} = -\nabla \cdot \boldsymbol{\phi}_{\psi}^{mo} + \sigma_{\psi}^{ex} + \sigma_{\psi}^{in}$$

otrzymujemy **różniczkowe równanie bilansu entropii**

$$\boxed{\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho s \mathbf{v}) = -\nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{q}}{T} \right) + \frac{r}{T} + \sigma}$$

Korzystając z relacji:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho s)}{\partial t} &= s \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \frac{\partial s}{\partial t} \\ \nabla \cdot (\rho s \mathbf{v}) &= s \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) + \rho \mathbf{v} \cdot \nabla s \end{aligned}$$

otrzymujemy

$$\begin{aligned} &\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho s \mathbf{v}) \\ &= \rho \left[\frac{\partial s}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla s \right] + s \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) \right] \end{aligned}$$

skąd, po uwzględnieniu równania bilansu masy, dostajemy drugą postać równania bilansu entropii

$$\rho \left(\frac{\partial s}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla s \right) = -\nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{q}}{T} \right) + \frac{r}{T} + \sigma$$

5.3. ZASADA WZROSTU ENTROPII

Zasada wzrostu entropii stwierdza, że każdy proces termodynamiczny jest nieodwracalny (zawiera ukierunkowany czas), gdyż część energii początkowej zawsze ulega dyssypacji (rozproszeniu) w postaci ciepła.

Obecnie istnieje kilka różnych sformułowań tej zasady; w naszych rozważaniach przyjmiemy zasadę wzrostu entropii w postaci **nierówności CLAUSIUSA-DUHEMA**

$$\rho \left(\frac{\partial s}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla s \right) \geq -\nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{q}}{T} \right) + \frac{r}{T}$$

będącej konsekwencją uwzględnienia w bilansie entropii warunku, że gęstość produkcji entropii jest zawsze nieujemna.

Powyższa nierówność jest podstawową zależnością, która określa **klasę procesów dopuszczalnych** i ogranicza **postać równań fizycznych** (materiałowych).

Termodynamika nie dowodzi prawdziwości zasady wzrostu entropii (podobnie jest w przypadku zasad zachowania), lecz bada wynikające z niej konsekwencje.

Powyższa nierówność w prostokątnym układzie odniesienia $Oxyz$ ma postać

$$\rho \left(\frac{\partial s}{\partial t} + v_x \frac{\partial s}{\partial x} + v_y \frac{\partial s}{\partial y} + v_z \frac{\partial s}{\partial z} \right) \geq - \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{q_x}{T} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{q_y}{T} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{q_z}{T} \right) \right] + \frac{r}{T}$$

Gdy pole temperatury jest jednorodne $T = T(t)$ nierówność CLAUSIUSA-DUHEMA redukuje się do nierówności **CLAUSIUSA-PLANCKA**

$$\rho T \left(\frac{\partial s}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla s \right) \geq -\nabla \cdot \mathbf{q} + r$$

Wykorzystując równanie bilansu energii oraz zależność

$$\nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{q}}{T} \right) = \frac{\nabla \cdot \mathbf{q}}{T} - \frac{\mathbf{q} \cdot \nabla T}{T^2}$$

możemy z nierówności CLAUSIUSA-DUHEMA wyeliminować źródło ciepła i sprowadzić ją do postaci **zredukowanej**

$$\rho T \left(\frac{\partial s}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla s \right) \geq \rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla u \right) - \text{tr}(\mathbf{T} \cdot \mathbf{D}) + \frac{\mathbf{q} \cdot \nabla T}{T}$$

Wprowadzając **energię swobodną**

$$f = u - Ts$$

z której wynika

$$\begin{aligned} & \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla f \\ = & \frac{\partial u}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla u - T \left(\frac{\partial s}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla s \right) - s \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla T \right) \end{aligned}$$

sprowadzamy nierówność wzrostu entropii w postaci zredukowanej do **nierówności dyssypatywnej**

$$\begin{aligned} & \rho \left(\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla f \right) \\ + & \rho s \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla T \right) + \text{tr}(\mathbf{T} \cdot \mathbf{D}) \leq - \frac{\mathbf{q} \cdot \nabla T}{T} \end{aligned}$$

Powyższa nierówność jest szczególnie użyteczna w przypadku, gdy zmienną niezależną jest temperatura T .