

2^{ος} ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΣ ΝΟΜΟΣ - ΕΝΤΡΟΠΙΑ

ΘΕΩΡΙΑ & ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Περιεχόμενα

1. Ο 2ος Θερμοδυναμικός Νόμος
2. Η Εντροπία
3. Εντροπία και αταξία
4. Υπολογισμός Εντροπίας σε αντιστρεπτές μεταβολές
 - 4.1 Εντροπία Ισόχωρης μεταβολής
 - 4.2 Εντροπία Ισοβαρής μεταβολής
 - 4.3 Εντροπία Ισόθερμης μεταβολής
 - 4.4 Εντροπία αδιαβατικής μεταβολής

1. Ο 2^{ος} Θερμοδυναμικός Νόμος

Διατύπωση πρώτη (Kelvin – Plank)

Δεν είναι δυνατόν να υπάρχει κυκλική διαδικασία μοναδικό αποτέλεσμα της οποίας είναι η παραγωγή έργου και η ανταλλαγή θερμότητας με μια μόνο δεξαμενή θερμότητας.

(Είναι αδύνατο να κατασκευάσουμε μηχανή που να μετασχηματίζει την θερμική ενέργεια σε έργο κατά 100%.)

Διατύπωση δεύτερη (Claussius)

Είναι αδύνατο να κατασκευαστεί μηχανή που να μεταφέρει θερμότητα από ένα ψυχρό σώμα χωρίς να προσφερθεί ενέργεια με την μορφή μηχανικού έργου πάνω στην μηχανή από το περιβάλλον.

2. Η Εντροπία

Διαιρώντας την σχέση του 1^{ου} θερμοδυναμικού Νόμου με την θερμοκρασία T και θεωρώντας ότι το αέριο είναι ιδανικό θα έχουμε:

$$\begin{aligned}\frac{\delta Q}{T} &= \frac{dU + \delta W}{T} \stackrel{v=1}{=} C_v \frac{dT}{T} + P \frac{dV}{T} \stackrel{PV=RT}{=} C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = \\ &= C_v d \ln T + R d \ln V = d(C_v \ln T + R \ln V)\end{aligned}$$

Το τελευταίο μέλος είναι ένα ολικό διαφορικό (στην περίπτωση των αντιστρεπτών μεταβολών) και συνεπώς και η απειροστή θερμότητα που προσφέρεται σε ένα σύστημα προς τη θερμοκρασία θα είναι τέλειο διαφορικό και το ονομάζουμε εντροπία dS.

Άρα, η στοιχειώδης μεταβολή της εντροπίας dS δίνεται από τη σχέση:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Η εντροπία ορίζεται και στατιστικά από την σχέση του Boltzmann:

$$S = k \ln \Omega$$

Όπου k είναι η σταθερά του Boltzmann και το Ω ονομάζεται **στατιστικό βάρος**.

Το στατιστικό βάρος είναι το πλήθος των δυνατών μικροκαταστάσεων που υλοποιούν μία συγκεκριμένη μακροκατάσταση (π.χ. E, V, N).

Από τον στατιστικό ορισμό της εντροπίας συμπεραίνουμε ότι:

Οι καταστάσεις που έχουν **υψηλή τάξη** αποτελούνται από μικρό αριθμό μικροκαταστάσεων ($\Omega \rightarrow 1$) και άρα θα έχουν **χαμηλή εντροπία** ($S \rightarrow 0$).

Ενώ, οι καταστάσεις που έχουν **υψηλή αταξία** αποτελούνται από μεγάλο αριθμό μικροκαταστάσεων ($\Omega \gg 1$) και άρα θα έχουν **υψηλή εντροπία** ($S \gg 0$).

Επομένως, **η φυσική εξέλιξη ενός κλειστού συστήματος είναι από την τάξη προς την αταξία**.

Με άλλα λόγια, κάθε κλειστό σύστημα εξελίσσεται αυθόρμητα προς καταστάσεις αυξημένης αταξίας.

Ανισότητα Clausius

Η ανισότητα του Clausius αναφέρεται στα ποσά της θερμότητας που απορροφώνται ή αποβάλλονται από ένα σύνολο δεξαμενών θερμοτήτων καθώς και των θερμοκρασιών αυτών των δεξαμενών κατά τη διάρκεια μιας κυκλικής μεταβολής.

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

ή ισοδύναμα με τη μορφή ολοκληρώματος:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

όπου η προηγούμενη εξίσωση αναφέρεται στην περίπτωση των απείρων δεξαμενών θερμοτήτων όπου η κάθε δεξαμενή ανταλλάσσει ένα απειροστό ποσό θερμότητας δQ με το περιβάλλον.

Η μεταβολή της εντροπίας μεταξύ δύο καταστάσεων 1 και 2 θα είναι :

για αντιστρεπτές μεταβολές:
$$\Delta S = S_{(2)} - S_{(1)} = \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q}{T}$$

για μη αντιστρεπτές μεταβολές:
$$\Delta S = S_{(2)} - S_{(1)} > \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q}{T}$$

Για ένα απομονωμένο σύστημα επειδή $\delta Q = 0$ θα έχουμε:

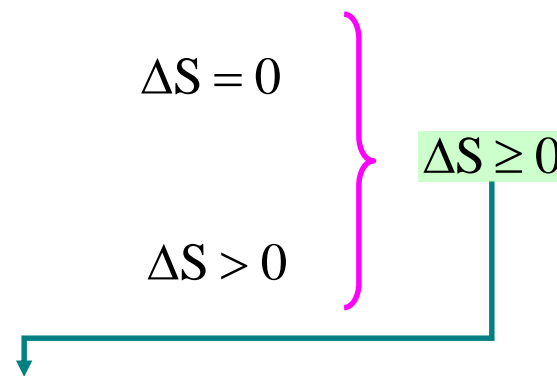
για αντιστρεπτή μεταβολή:

$$\Delta S = 0$$

για μη αντιστρεπτή μεταβολή:

$$\Delta S > 0$$

$$\Delta S \geq 0$$

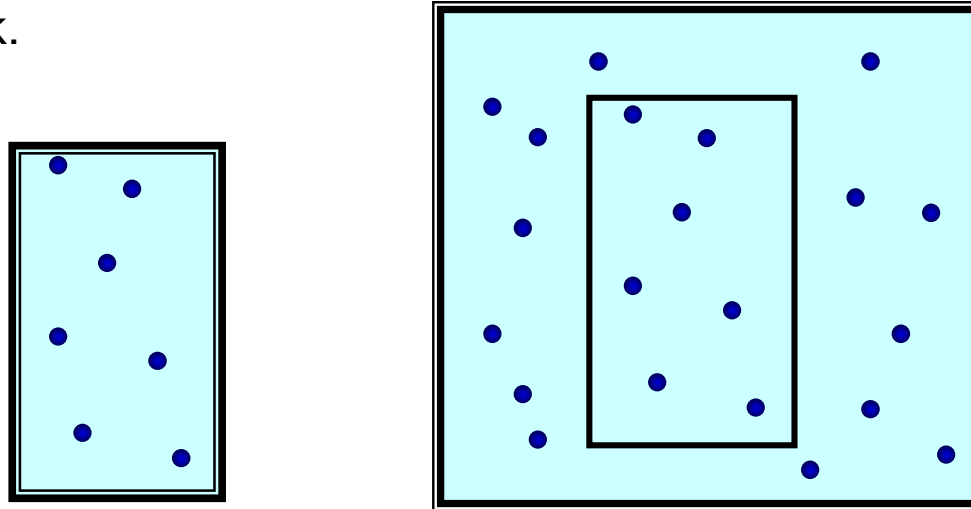


Η σχέση αυτή δηλώνει ότι για οποιαδήποτε μεταβολή η οποία συμβαίνει σε ένα απομονωμένο σύστημα (*) η εντροπία του συστήματος δεν μπορεί να μειώνεται, ενώ η κατάσταση μέγιστης εντροπίας θα είναι και η κατάσταση ισορροπίας.

Παρατηρήσεις

Απομονωμένο σύστημα μπορεί να είναι ένα δοχείο που περιέχει ιδανικό αέριο (ένα σύστημα).

Μπορεί, όμως να είναι και ένα σύνολο συστημάτων π.χ. ένα δοχείο με αέριο μαζί με την δεξαμενή θερμότητας του, το σύστημα αυτό συνολικά θα θεωρείται απομονωμένο κ.ο.κ.



Η εντροπία όπως και η εσωτερική ενέργεια είναι καταστατικά μεγέθη δηλαδή δεν εξαρτώνται από την διαδρομή που ακολούθησε ένα σύστημα κατά την μετάβαση του από μια αρχική κατάσταση 1 σε μια τελική κατάσταση 2 αλλά μόνο από την αρχική και την τελική κατάσταση.

Η εντροπία μας δείχνει προς τα πού εξελίσσονται οι φυσικές διαδικασίες καθώς σε ένα απομονωμένο σύστημα εντροπία δεν είναι δυνατόν να μειώνεται.

3. Εντροπία και αταξία

Μπορούμε να εκφράσουμε τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο ως:
για κάθε φυσική μεταβολή η εντροπία του κλειστού συστήματος αυξάνεται ή παραμένει σταθερή (εντροπική αρχή).

Ποιες είναι οι αιτίες που οδηγούν στην αταξία;

Μια αιτία αταξίας είναι η θέση των σωματιδίων στο χώρο.

Όταν αυξάνεται ο όγκος του συστήματος αυξάνονται και οι δυνατές θέσεις των δομικών λίθων του συστήματος και κατά συνέπεια αυξάνεται και η εντροπία του συστήματος.

Μια δεύτερη αιτία είναι η απροσδιοριστία στην ενέργεια των δομικών λίθων του συστήματος που βγαίνει από την κβαντομηχανική αρχή της απροσδιοριστίας.

Η συνολική εντροπία, όμως, ενός συστήματος σωμάτων ισούται με το αλγεβρικό άθροισμα των εντροπιών των επί μέρους σωμάτων που αποτελούν το σύστημα. Κατά συνέπεια η εντροπία ενός συστατικού ενός συστήματος μπορεί να μειώνεται αλλά η συνολική εντροπία **του συστήματος αυξάνεται ή παραμένει σταθερή.**

Θερμική ενέργεια ενός σώματος είναι η ενέργεια της **χαοτικής, άτακτης κίνησης** των μορίων ενός αερίου.

Η θερμική κίνηση διαφέρει από την μακροσκοπική μηχανική κίνηση

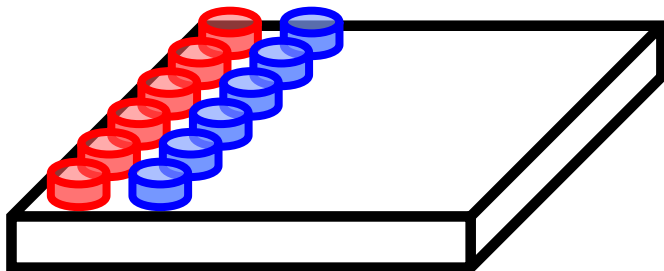
Μηχανική ενέργεια ενός σώματος είναι η ενέργεια της μακροσκοπικής μηχανικής κίνησης ενός σώματος, κατή την οποία όλα τα μόρια του ακολουθούν **συγκεκριμένη τροχιά με συγκεκριμένη ταχύτητα**.

Μετατροπή **θερμικής ενέργειας** σε **μηχανική** σημαίνει μετατροπή της χαοτικής κίνησης σε κίνηση αυστηρά καθορισμένη.

Και αντίστροφα, μετατροπή της **μηχανικής ενέργειας** σε **θερμική** σημαίνει να μετατρέψουμε την αυστηρά καθορισμένη κίνηση σε χαοτική.

Οι δύο διαδικασίες δεν είναι ισότιμες!!!

Τάξη



Πολύ εύκολα

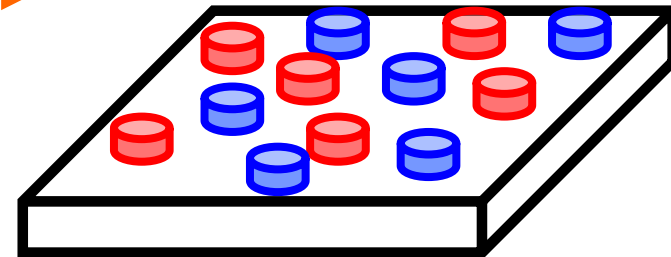


Απίθανο



Αύξηση Εντροπίας

Αταξία - Χάος



Από εδώ καταλαβαίνουμε ότι η εντροπία είναι μέτρο της αταξίας

4. Υπολογισμός Εντροπίας σε αντιστρεπτές μεταβολές

Η εντροπία για αντιστρεπτές μεταβολές ορίζεται από τη σχέση:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Η σχέση αυτή ορίζεται μόνο για αντιστρεπτές μεταβολές, αλλά αυτό δεν σημαίνει ότι δεν μπορούμε να υπολογίζουμε την εντροπία για μη αντιστρεπτές.

Επειδή η εντροπία είναι καταστατικό μέγεθος και εξαρτάται μόνο από την αρχική και τελική κατάσταση θα μπορούμε να υπολογίζουμε την εντροπία μη αντιστρεπτής διαδικασίας, εργαζόμενοι με αντιστρεπτές μεταβολές ξεκινώντας από την ίδια αρχική κατάσταση και καταλήγοντας στην ίδια τελική κατάσταση.

Χρησιμοποιώντας τον 1^ο θερμοδυναμικό νόμο έχουμε διαδοχικά:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + \delta W}{T} = \nu C_v \frac{dT}{T} + P \frac{dV}{T} \stackrel{PV=\nu RT}{=} \nu C_v \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V} \quad (1)$$

4.1 Εντροπία Ισόχωρης μεταβολής

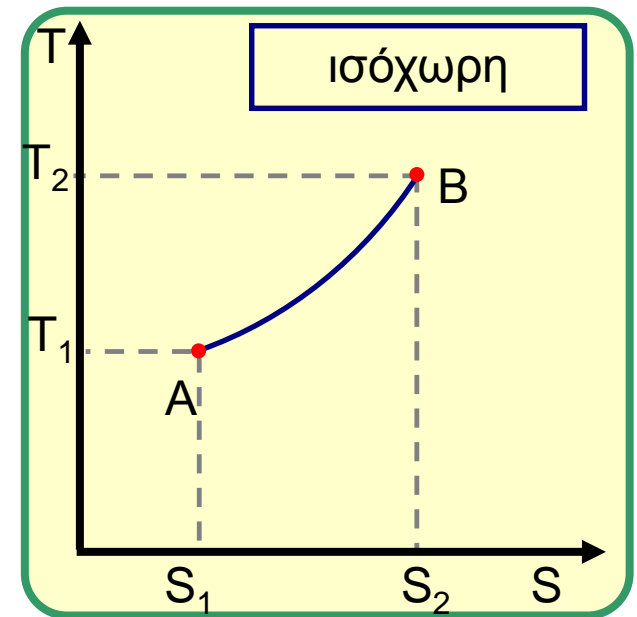
Στην **ισόχωρη μεταβολή** ο όγκος του αερίου διατηρείται $V = \text{σταθερός}$
 $dV = 0$

$$\text{Άρα, } dS = \nu C_v \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V}$$

Και ολοκληρώνοντας από T_1
 έως T_2 θα έχουμε τελικά:

$$\underbrace{S_2 - S_1}_{\Delta S} = \nu C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Όταν $T_2 > T_1$ τότε $S_2 > S_1$ και η αύξηση της εντροπίας εξηγείται μικροσκοπικά διότι αυξάνουν οι δυνατές ενεργειακές καταστάσεις



4.2 Εντροπία Ισοβαρής μεταβολής

Στην **ισόβαρης** μεταβολή η πίεση του αερίου διατηρείται σταθερή.

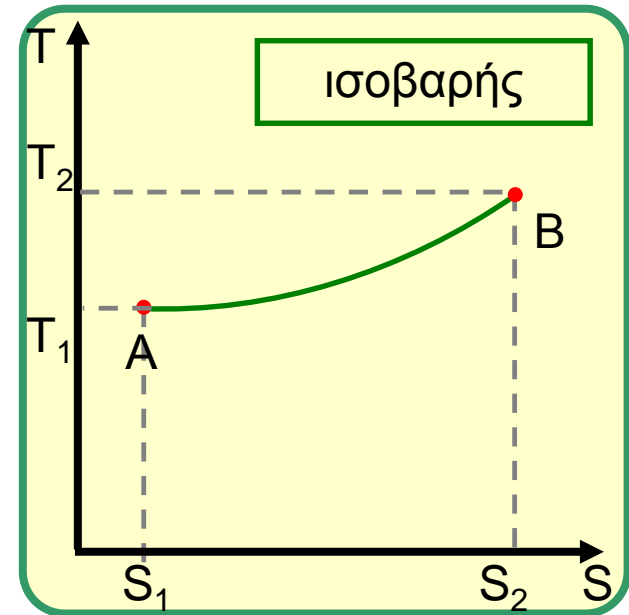
$P = \text{σταθερή}$

Η εντροπία θα είναι

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{\nu C_p dT}{T} = \nu C_p \frac{dT}{T}$$

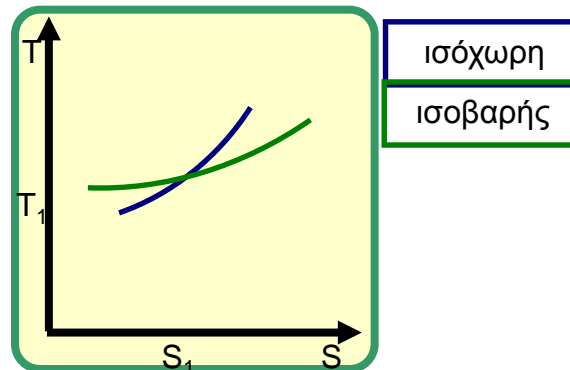
Και ολοκληρώνοντας από T_1
έως T_2 θα έχουμε τελικά:

$$\underbrace{S_2 - S_1}_{\Delta S} = \nu C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$



Παρατήρηση

Η κλίση της ισόχωρης μεταβολής είναι μεγαλύτερη από την κλίση της ισοβαρούς μεταβολής στο διάγραμμα T – S.



4.3 Εντροπία Ισόθερμης μεταβολής

Στην **ισόθερμη** μεταβολή η θερμοκρασία του αερίου παραμένει σταθερή.

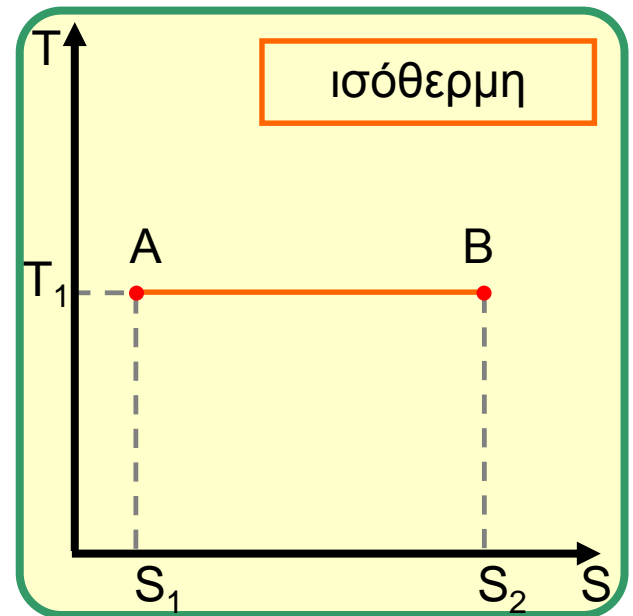
$$T = \text{σταθερή} \quad dT = 0$$

$$\text{Άρα, } dS = \nu C_v \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V}$$

Και ολοκληρώνοντας από V_1
έως V_2 θα έχουμε τελικά:

$$\underbrace{S_2 - S_1}_{\Delta S} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Όταν $V_2 > V_1$ τότε $S_2 > S_1$ και η αύξηση της εντροπίας εξηγείται μικροσκοπικά διότι αυξάνουν οι δυνατές χωρικές θέσεις οι οποίες μπορούν να καταληφθούν από τον συγκεκριμένο αριθμό σωματιδίων



4.4 Εντροπία αδιαβατικής μεταβολής

Στην **αδιάβατη** μεταβολή ετο αέριο δεν ανταλλάσει θερμότητα με το περιβάλλον του και ισχύει:

$$\delta Q = 0$$

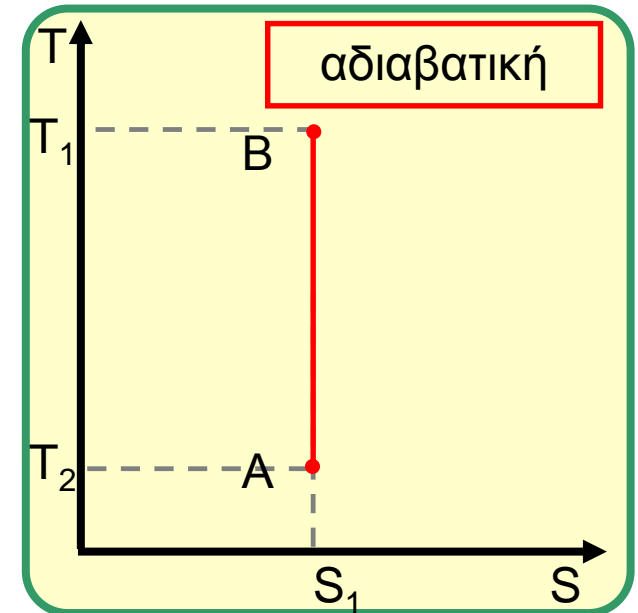
$$\text{Άρα } dS = \frac{\delta Q}{T} = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$$

Στην αδιαβατική εκτόνωση ο όγκος αυξάνει και συνεπώς αυξάνει και η εντροπία (αύξηση δυνατών θέσεων), παράλληλα η θερμοκρασία ελαττώνεται και επομένως η εντροπία ελαττώνεται (μείωση δυνατών ενεργειακών καταστάσεων) επειδή η αυξομείωση είναι ίση η μεταβολή της εντροπίας είναι μηδέν.

Ότι η εντροπία είναι μηδενική μπορούμε να το δείξουμε ως εξής:

$$dS = \nu C_v \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V}$$

ολοκληρώνοντας θα έχουμε:
$$\underbrace{S_2 - S_1}_{\Delta S} = \nu C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$



ΙΣΧΥΕΙ

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \frac{V_1^{\gamma-1}}{V_2^{\gamma-1}} \Rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} = (\gamma-1) \ln \frac{V_1}{V_2} \xrightarrow{\gamma = \frac{C_p}{C_v}} \ln \frac{T_2}{T_1} = - \left(\frac{C_p}{C_v} - 1 \right) \ln \frac{V_1}{V_2}$$

Άρα,

$$\underbrace{S_2 - S_1}_{\Delta S} = -\nu C_v \left(\frac{C_p}{C_v} - 1 \right) \ln \frac{V_1}{V_2} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow \underbrace{S_2 - S_1}_{\Delta S} = \nu \left[-C_v \left(\frac{C_p}{C_v} - 1 \right) + R \right] \ln \frac{V_1}{V_2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \underbrace{S_2 - S_1}_{\Delta S} = \nu \left[-C_p + C_v + R \right] \ln \frac{V_1}{V_2}$$

Στα ιδανικά αέρια όμως ισχύει: $C_p = C_v + R$ άρα $\Delta S = 0$

Προσοχή κατά την ελεύθερη αδιαβατική εκτόνωση ενός αερίου (στο κενό) υπάρχει μεταβολή της εντροπίας!!!

ΑΣΚΗΣΗ 1

Να δείξετε ότι η μεταβολή της εντροπίας σε μία αντιστρεπτή μεταβολή από μία αρχική κατάσταση 1 (V_1, T_1) και σε μία τελική κατάσταση 2 (V_2, T_2) υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\Delta S = \nu C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Η στοιχειώδης μεταβολή της εντροπίας dS δίνεται από τη σχέση:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Χρησιμοποιώντας τον 1^ο θερμοδυναμικό νόμο έχουμε διαδοχικά:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + \delta W}{T} = \nu C_v \frac{dT}{T} + P \frac{dV}{T} \stackrel{PV=\nu RT}{=} \nu C_v \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V}$$

Ολοκληρώνοντας την προηγούμενη έκφραση θα έχουμε:

$$\Delta S = \int_{S_1}^{S_2} dS = \nu C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

ΑΣΚΗΣΗ 2

Νερό μάζας m βρίσκεται δεμένο σε δοχείο το οποίο βρίσκεται σε ύψος h από την επιφάνεια της θάλασσας. Το νερό, η θάλασσα και ο ατμοσφαιρικός αέρας θεωρείστε ότι έχουν την ίδια θερμοκρασία T . Αν αδιάσουμε το δοχείο από αυτό το ύψος και το νερό αναμυχθεί με το θαλασσινό νερό φθάνοντας σε ισορροπία με αυτό. Ποια είναι η μεταβολή της εντροπίας για την διαδικασία αυτή;

Εφόσον, αρχικά το νερό βρίσκεται σε ύψος h θα έχει δυναμική ενέργεια $U = mgh$ (αν θεωρήσουμε την επιφάνεια της θάλασσας ως επίπεδο μηδενικής δυναμικής ενέργειας).

Η δυναμική ενέργεια που είχε αρχικά το νερό θα απορροφηθεί από το θαλασσινό νερό και επομένως έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της εσωτερικής του ενέργειας.

Άρα, θα ισχύει

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + \delta W}{T} \stackrel{dV=0}{=} \frac{dU}{T} \Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta U}{T}$$

Και τελικά:

$$\Delta S = \frac{mgh}{T}$$

ΑΣΚΗΣΗ 3

Δοχείο θερμικά μονωμένο χωρίζεται από διάφραγμα σε δύο μέρη που περιέχουν v_1 και v_2 γραμμομόρια διαφορετικών ιδανικών αερίων αντίστοιχα. Αφαιρούμε αργά το διάφραγμα. Αν αρχικά οι δύο χώροι είχαν ίδια πίεση και θερμοκρασία και ότι $v_1 + v_2 = v$ με $v_1 = \alpha v$ (α , θετική γνωστή σταθερά)

α) υπολογίστε τη μεταβολή της εντροπίας συναρτήσει των α και v

β) για ποια τιμή του α η μεταβολή της εντροπίας γίνεται μέγιστη (συνολικός όγκος δοχείου V_0)

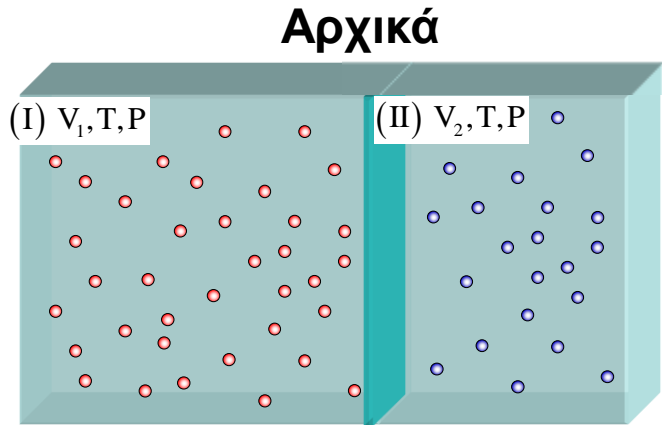
α) Στην διαδικασία αυτή η θερμοκρασία του συστήματος δεν αλλάζει, διότι τα αέρια είχαν την ίδια θερμοκρασία.

Για τα moles του συστήματος έχουμε τα εξής:
$$\begin{cases} v_1 = \alpha v \\ v_1 + v_2 = v \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} v_1 = \alpha v \\ v_2 = (1 - \alpha)v \end{cases}$$

Αφού, τα δύο αέρια είναι ιδανικά θα ισχύει η καταστατική εξίσωση:

$$\begin{cases} PV_1 = v_1 RT \\ PV_2 = v_2 RT \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} PV_1 = \alpha v RT \\ PV_2 = (1 - \alpha)v RT \end{cases} \Rightarrow \frac{V_1}{V_2} = \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

Ο όγκος του δοχείου θα είναι:



$$\begin{cases} V_o = V_1 + V_2 \\ \frac{V_1}{V_2} = \frac{\alpha}{1-\alpha} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} V_1 = \alpha V_o \\ V_2 = (1-\alpha) V_o \end{cases}$$

Χωρίζουμε την διαδικασία αυτή σε δύο αντιστρεπτές μεταβολές

Μεταβολή 1^η

Το αέριο που βρίσκεται στον διαμέρισμα όγκου $V_1 = \alpha V_o$ εκτελεί ισόθερμη μεταβολή από την κατάσταση (P, V_1, T) στην κατάσταση (P', V_o, T) , όπου P' είναι η τελική πίεση του μίγματος.

Χρησιμοποιώντας τον 1^ο θερμοδυναμικό νόμο από τον ορισμό της εντροπίας έχουμε διαδοχικά για το 1^ο αέριο:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + \delta W}{T} = P \frac{dV}{T} \stackrel{PV = \nu RT}{=} \nu R \frac{dV}{V}$$

Ολοκληρώνοντας την προηγούμενη έκφραση από όγκο $V_1 = \alpha V_o$ έως V_o θα έχουμε:

$$\Delta S_1 = \nu_1 R \ln \frac{V_o}{\alpha V_o} \stackrel{\nu_1 = \alpha \nu}{=} \alpha \nu R \ln \frac{1}{\alpha} = -\alpha \nu R \ln \alpha$$

Μεταβολή 2^η

Το αέριο που βρίσκεται στον διαμέρισμα όγκου $V_2 = (1 - \alpha) V_0$ εκτελεί ισόθερμη μεταβολή από την κατάσταση (P, V_2, T) στην κατάσταση (P', V_0, T) , άρα:

$$\Delta S_2 = \nu_2 R \ln \frac{V_0}{(1-\alpha)V_0} \stackrel{\nu_2=(1-\alpha)\nu}{=} (1-\alpha)\nu R \ln \frac{1}{1-\alpha} = -(1-\alpha)\nu R \ln(1-\alpha)$$

Η συνολική μεταβολή της εντροπίας του συστήματος θα είναι:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -\alpha\nu R \ln \alpha - (1-\alpha)\nu R \ln(1-\alpha)$$

β) Η μεταβολή της εντροπίας γίνεται μέγιστη στο σημείο όπου η πρώτη παράγωγος της μηδενίζεται (δεν υπάρχει ελάχιστο διότι η εντροπία πάντα αυξάνει ή μένει σταθερή σε μία διαδικασία).

$$\frac{d(\Delta S)}{d\alpha} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{d}{d\alpha} \left[-\alpha\nu R \ln \alpha - (1-\alpha)\nu R \ln(1-\alpha) \right] = 0$$

$$-\nu R \ln \alpha - \nu R + \nu R \ln(1-\alpha) + \nu R = 0 \quad \Rightarrow$$

$$-vR \ln \alpha + vR \ln(1 - \alpha) = 0 \Rightarrow$$

$$\ln \alpha = \ln(1 - \alpha) \Rightarrow \alpha = 1 - \alpha \Rightarrow$$

$$\alpha = \frac{1}{2}$$

Δηλαδή, η μεταβολή της εντροπίας μεγιστοποιείται όταν ο αριθμός των moles είναι ίσος και τα δύο διαμερίσματα έχουν τον ίδιο όγκο.