

**ΕΝΤΡΟΠΙΑ**  
**ΛΥΜΕΝΑ ΘΕΜΑΤΑ ΕΞΕΤΑΣΕΩΝ**

## Θέμα 1

Απομονωμένο σύστημα περνάει από κατάσταση 1 με εντροπία  $S_1$  σε κατάσταση 2 με εντροπία  $S_2$ . Αποδείξτε και σχολιάστε ότι ισχύει  $S_2 \geq S_1$ .

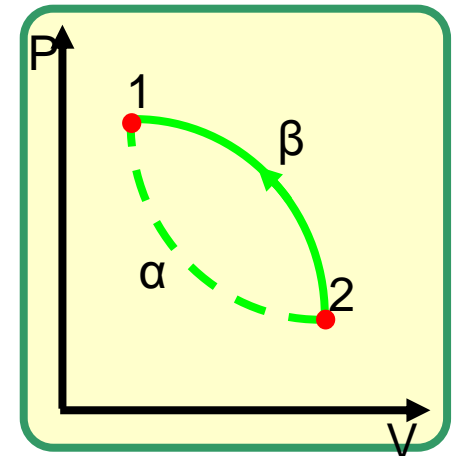
Για οποιαδήποτε μηχανή (σύστημα που εκτελεί κυκλική διαδικασία) ισχύει η ανισότητα Clausius:

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

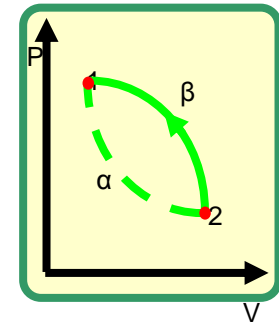
Το σύστημα μας για κάποιο λόγο μεταβαίνει από την κατάσταση (1) στην κατάσταση (2) με μη αντιστρεπτή διαδικασία.

Επαναφέρουμε το σύστημα μας με μία αντιστρεπτή διαδικασία στην αρχική κατάσταση 1, για να γίνει αυτό, φυσικά, το σύστημα πρέπει να πάψει να είναι απομονωμένο. Εφόσον διανύσαμε έναν κύκλο η ανισότητα του Clausius θα γίνει:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q_{\alpha}}{T_{\alpha}} + \int_{(2)}^{(1)} \frac{\delta Q_{\beta}}{T_{\beta}} \leq 0$$



$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q_{\alpha}}{T_{\alpha}} + \int_{(2)}^{(1)} \frac{\delta Q_{\beta}}{T_{\beta}} \leq 0$$



Από 1 → 2 το σύστημα είναι απομονωμένο ⇒ άρα  $\delta Q_{\alpha} = 0$  και επομένως το 1<sup>ο</sup> ολοκλήρωμα είναι μηδέν.

Από 2 → 1 το σύστημα εκτελεί αντιστρεπτή μεταβολή και επομένως μπορούμε να αντικαταστήσουμε:

$$\text{Άρα} \quad \int_{(2)}^{(1)} \frac{\delta Q_{\beta}}{T_{\beta}} = \int_{(2)}^{(1)} dS = S_1 - S_2 \leq 0 \quad \text{και συνεπώς} \quad S_2 \geq S_1$$

$$dS = \frac{\delta Q_{\beta}}{T_{\beta}}$$

Αυτό σημαίνει, ότι όταν ένα κλειστό σύστημα περνάει από την κατάσταση 1 με εντροπία  $S_1$  στην κατάσταση 2 με εντροπία  $S_2$ , η εντροπία του είτε αυξάνεται είτε παραμένει αμετάβλητη. Αυτό είναι μία διατύπωση του 2<sup>ου</sup> θερμοδυναμικού Νόμου.

Η ισότητα ισχύει όταν έχουμε κλειστό σύστημα και αντιστρεπτή μεταβολή, ενώ στις μη αντιστρεπτές μεταβολές η εντροπία αυξάνεται

## Θέμα 2

Να παραχθεί η εξίσωση που δίνει τη μεταβολή της εντροπίας  $dS$  ενός γραμμομορίου ιδανικού αερίου σε αντιστρεπτή διαδικασία σαν συνάρτηση καταστατικών μεγεθών ή και άλλων σταθερών του αερίου.

Πως υπολογίζεται η μεταβολή της εντροπίας κατά τη μετάβαση ενός συστήματος από την κατάσταση A στην κατάσταση B με μη αντιστρεπτή διαδικασία;

Η στοιχειώδης μεταβολή της εντροπίας  $dS$  δίνεται από τη σχέση:  $dS = \frac{\delta Q}{T}$

Χρησιμοποιώντας τον 1<sup>ο</sup> θερμοδυναμικό νόμο έχουμε διαδοχικά:

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

Ολοκληρώνοντας την προηγούμενη έκφραση θα έχουμε:  $\Delta S = C_v \ln \frac{T_B}{T_A} + R \ln \frac{V_B}{V_A}$

Αν η διαδικασία από την κατάσταση A στην κατάσταση B είναι μη αντιστρεπτή τότε και πάλι υπολογίζεται η εντροπία, διότι είναι καταστατικό μέγεθος και εξαρτάται μόνο από την αρχική και τελική κατάσταση και όχι από το είδος της διαδρομής, έτσι μπορούμε να βρούμε μία αντιστρέψιμη διαδικασία με αρχική κατάσταση την A και τελική την B και να υπολογίσουμε τελικά την εντροπία.

### Θέμα 3

Πως θα υπολογίσετε τη μεταβολή της εντροπίας συστήματος που μεταβαίνει από κατάσταση **A** σε κατάσταση **B** ΜΗ αντιστρεπτά.

Η εντροπία είναι καταστατικό μέγεθος, ορίζεται από την σχέση:

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

Αν, χρησιμοποιήσουμε τον πρώτο θερμοδυναμικό νόμο θα έχουμε διαδοχικά:

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

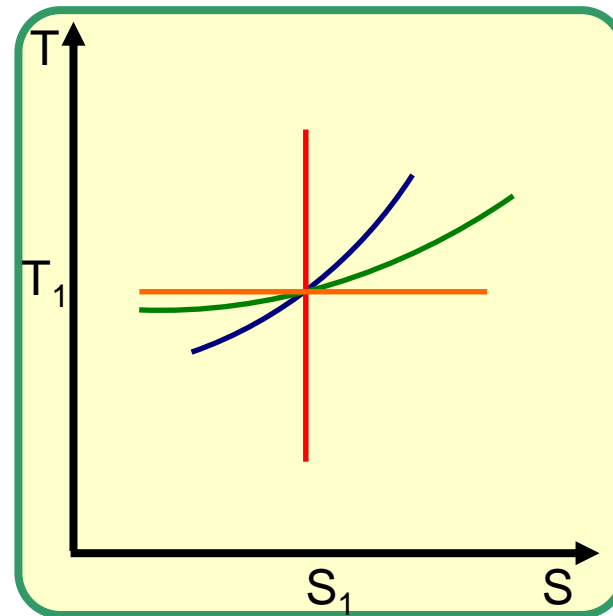
Το τελευταίο μέλος είναι ένα ολικό διαφορικό και συνεπώς και η απειροστή θερμότητα που προσφέρεται σε ένα σύστημα προς τη θερμοκρασία θα είναι τέλειο διαφορικό, άρα **η εντροπία είναι καταστατικό μέγεθος**.

Συνεπώς θα εξαρτάται μόνο από την αρχική και τελική κατάσταση του αερίου, αυτό, μας επιτρέπει να υπολογίζουμε την μεταβολή της ακόμα και σε μη αντιστρεπτές μεταβολές, θεωρώντας, όμως, αντιστρεπτές διαδικασίες που ξεκινούν από την αρχική κατάσταση και έχουν ως αποτέλεσμα την ίδια τελική κατάσταση.

## Θέμα 4

- α) Χαράξτε σε διάγραμμα  $T - S$  την ισόθερμη, ισόχωρη, ισοβαρή και αδιαβατική διεργασία ιδανικού αερίου που να διέρχονται από το ίδιο σημείο  $T_1$  και  $S_1$ .
- β) Αποδείξτε ποια κλίση είναι πιο απότομη σε αυτό το σημείο μεταξύ της ισόχωρης και της ισοβαρούς διεργασίας και σχολιάστε το αποτέλεσμα.

α)



ισόχωρη

ισοβαρής

ισόθερμη

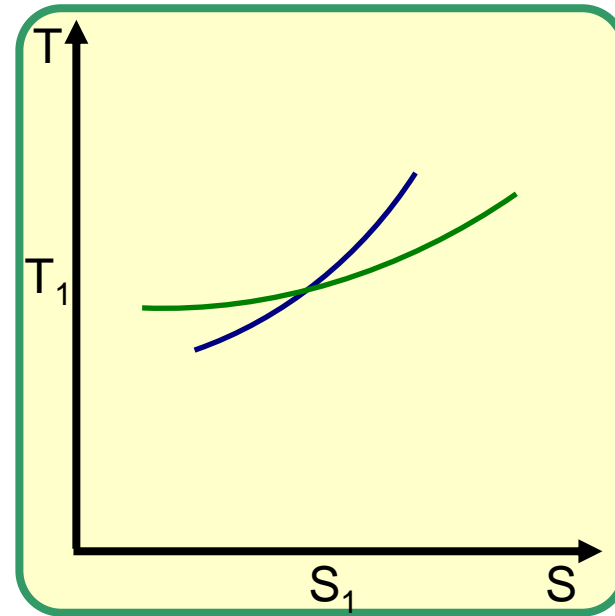
αδιαβατική

β) Στο διάγραμμα  $T - S$  η κλίση των καμπυλών θα είναι:

$$\frac{\partial T}{\partial S}$$

Από τον ορισμό της εντροπίας, όμως, θα έχουμε:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{CdT}{T} \Rightarrow \frac{C}{T} = \frac{\partial S}{\partial T} \Rightarrow \frac{\partial T}{\partial S} = \frac{T}{C}$$



ισόχωρη

ισοβαρής

Υπό σταθερή πίεση η προηγούμενη σχέση γράφεται:  $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{T}{C_P}$  ισοβαρής

Υπό σταθερό όγκο η σχέση γράφεται:  $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V}$  ισοβαρής

Όμως  $C_P > C_V$  και επομένως η κλίση της ισόχωρης μεταβολής θα είναι μεγαλύτερη από την κλίση της ισοβαρούς μεταβολής στο διάγραμμα  $T - S$

**Θέμα 5**

Θεωρείστε δυο αντιστρεπτές διαδικασίες ενός ιδανικού αερίου, μια ισόχωρη και μια ισοβαρή.

α) Σχεδιάστε τις δυο διαδικασίες σε διάγραμμα (S,T), όπου S η εντροπία και T η θερμοκρασία.

β) Αποδείξτε, ότι για κάθε T ισχύει:  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P > \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$

Ίδιο με το προηγούμενο θέμα



## Θέμα 6

(i) Να υπολογιστεί η μεταβολή της εντροπίας  $\Delta S$ , 4 mole ιδανικού αερίου κατά την αδιαβατική του εκτόνωση στο κενό από αρχικό όγκο  $V_1$  σε  $V_2 = 4V_1$ , δικαιολογώντας πλήρως τη χρήση των τύπων που χρησιμοποιήσατε.

(ii) Εξηγείστε μικροσκοπικά το αποτέλεσμα σας, δηλαδή το αν η εντροπία αυξάνεται, μειώνεται ή παραμένει σταθερή.

i) Η μεταβολή του ιδανικού αερίου είναι αδιαβατική εκτόνωση. ( $Q = 0$ ). Η εσωτερική ενέργεια του συστήματος δεν αλλάζει γιατί δεν υπάρχει παραγωγή έργου και συνεπώς η θερμοκρασία θα παραμείνει σταθερή, άρα η τελική θερμοκρασία θα είναι ίδια με την αρχική.

Στην αδιαβατική εκτόνωση η μεταβολή της εντροπίας είναι μη μηδενική.

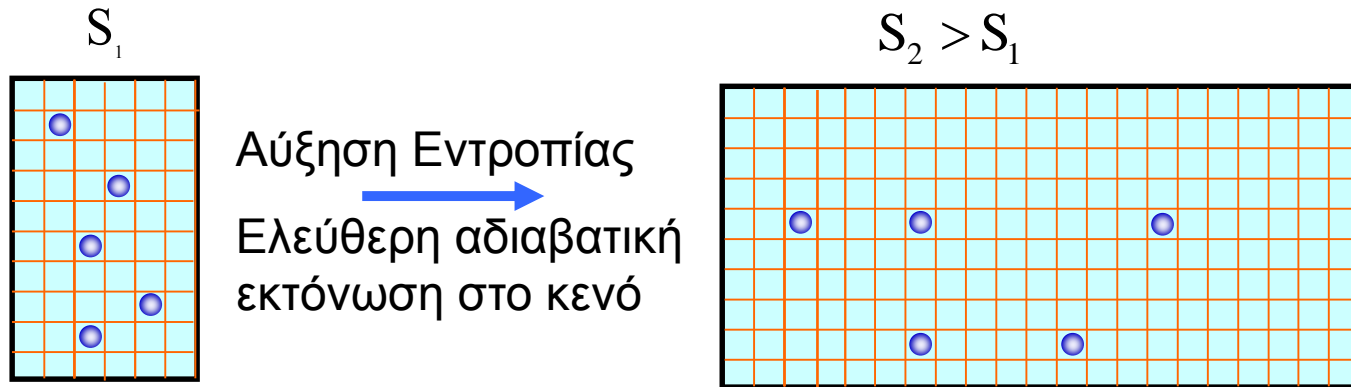
Χρησιμοποιώντας τον 1<sup>ο</sup> θερμοδυναμικό νόμο από τον ορισμό της εντροπίας έχουμε διαδοχικά:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{\cancel{dU}^0 + \delta W}{T} = P \frac{dV}{T} \stackrel{PV=vRT}{=} vR \frac{dV}{V}$$

Ολοκληρώνοντας την προηγούμενη έκφραση από όγκο  $V_1$  έως  $4V_1$  θα έχουμε:

$$\Delta S = \int_{S_1}^{S_2} dS = vR \ln \frac{4V_1}{V_1} = 4R \ln 4 = 4 \cdot 8.314 \ln 4 \frac{\text{J}}{\text{K}} = 46.103 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

ii) Αν και η διαδικασία είναι αδιαβατική και περιμέναμε η μεταβολή της εντροπίας να είναι μηδενική, σε αυτή την περίπτωση, όπου έχουμε αδιαβατική εκτόνωση έχουμε αύξηση της εντροπίας και αυτό εξηγείται και μικροσκοπικά.



Υπάρχει αύξηση της εντροπίας γιατί μικροσκοπικά αυξάνουν οι δυνατές χωρικές θέσεις που μπορούν να καταληφθούν από τον συγκεκριμένο αριθμό σωματιδίων.

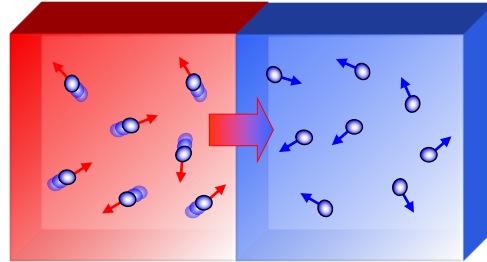
Αυτό θα έχει ως συνέπεια αύξηση των δυνατών μικροκαταστάσεων που υλοποιούν μία μακροκατάσταση. Κατά συνέπεια από τον στατιστικό ορισμό της εντροπίας αυτό σημαίνει και αύξηση της.

**Θέμα 7**

Μάζα  $m_1$  υλικού ειδικής θερμοχωρητικότητας  $C_{P1}$  και θερμοκρασίας  $T_1$ , έρχεται σε θερμική επαφή με μάζα  $m_2$  υλικού ειδικής θερμοχωρητικότητας  $C_{P2}$  και θερμοκρασίας  $T_1 < T_2$ . Αν η πίεση διατηρείται σταθερή:

- Ποια είναι η τελική θερμοκρασία που θα αποκτήσουν οι δύο μάζες;
- Ποια είναι η μεταβολή της εντροπίας του συστήματος;

Αν φέρουμε δύο σώματα 1 και 2 σε επαφή, γνωρίζουμε ότι η θερμότητα θα μεταδοθεί από το θερμό στο ψυχρό μέχρις ότου η θερμοκρασίες εξισωθούν.



Η διαδικασία αυτή είναι **μη αντιστρεπτή**.

Η εντροπία είναι καταστατικό μέγεθος και εξαρτάται μόνο από την αρχική και τελική κατάσταση του συστήματος. Άρα για τον υπολογισμό της, θα αντικαταστήσουμε την μεταβολή με αντιστρεπτή.

Έστω  $T$  η τελική θερμοκρασία που θα αποκτήσουν τα δύο υλικά, προφανώς θα ισχύει:  $T_1 \leq T \leq T_2$ .

Το πρώτο υλικό θα αυξήσει την θερμοκρασία του κατά  $\Delta T_1 = T - T_1$ , άρα απορρόφησε ποσό θερμότητας:

$$Q_1 = m_1 C_{P_1} \Delta T_1 \Rightarrow Q_1 = m_1 C_{P_1} (T - T_1)$$

Το δεύτερο υλικό θα ελαττώσει την θερμοκρασία του κατά  $\Delta T_2 = T - T_2$ , άρα έχασε ποσό θερμότητας:

$$Q_2 = m_2 C_{P_2} \Delta T_2 \Rightarrow Q_2 = -m_2 C_{P_2} (T_2 - T)$$

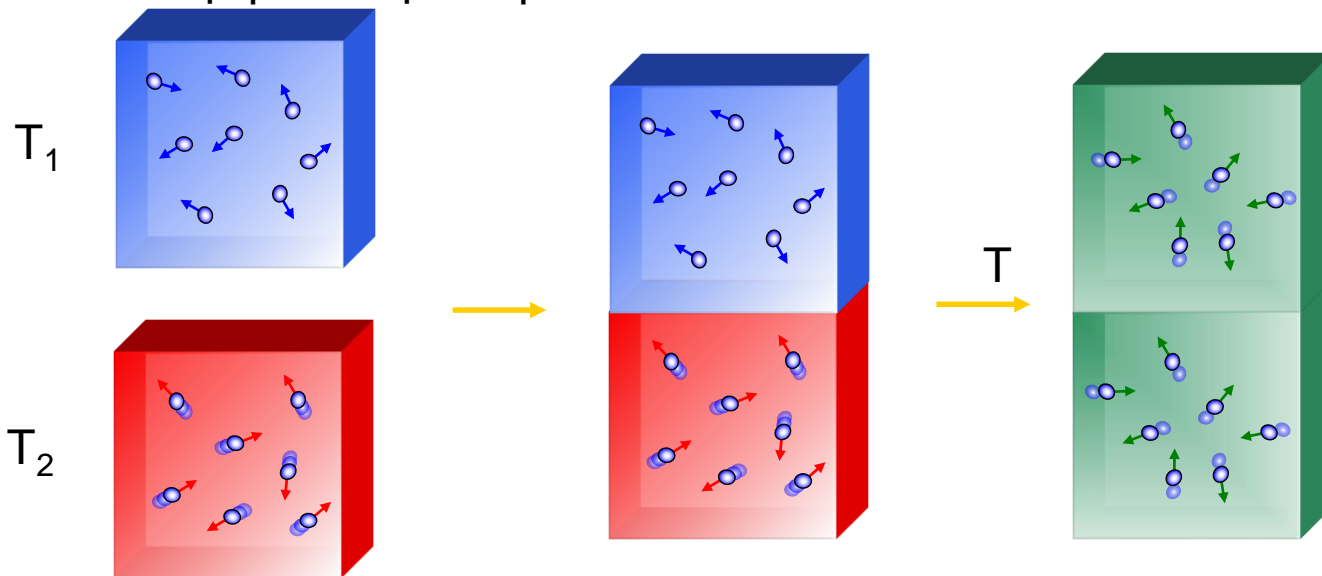
Η συνολική, όμως, θερμότητα θα είναι ίση κατά απόλυτες τιμές, εφόσον τα δύο αυτά υλικά θεωρηθούν απομονωμένα, άρα θα πρέπει:

$$Q_1 = |Q_2| \Rightarrow m_1 C_{P_1} (T - T_1) = m_2 C_{P_2} (T_2 - T) \Rightarrow$$

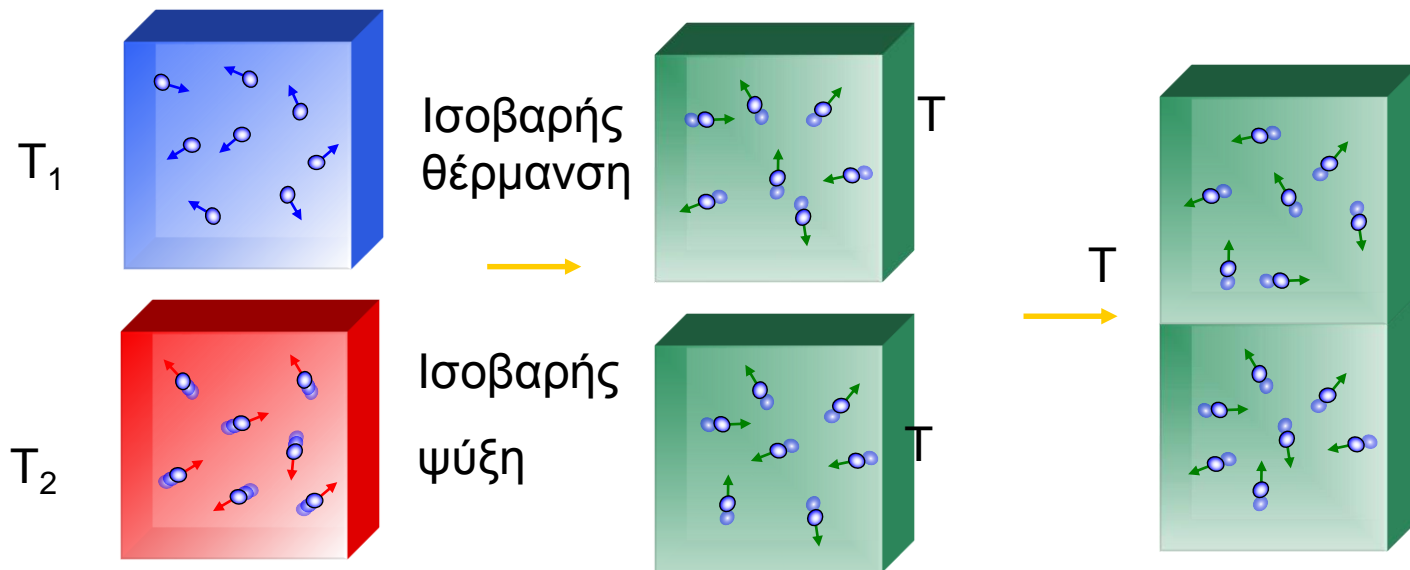
$$m_1 C_{P_1} T - m_1 C_{P_1} T_1 = m_2 C_{P_2} T_2 - m_1 C_{P_2} T \Rightarrow$$

$$T = \frac{m_1 C_{P_1} T_1 + m_2 C_{P_2} T_2}{m_1 C_{P_1} + m_2 C_{P_2}}$$

Η μη αντιστρεπτή διαδικασία είναι:



Η αντιστρεπτή διαδικασία είναι:



Η αρχική και η τελική κατάσταση είναι η ίδια.

Από τον ορισμό της θερμοχωρητικότητας θα έχουμε:

$$\delta Q_1 = m_1 C_{P_1} dT_1 \Rightarrow TdS = m_1 C_{P_1} dT \Rightarrow dS = m_1 C_{P_1} \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S_1 = m_1 C_{P_1} \int_{T_1}^T \frac{dT}{T} \Rightarrow$$

Άρα, η μεταβολή της εντροπίας για το σώμα 1 θα είναι:  $\Delta S_1 = m_1 C_{P_1} \ln\left(\frac{T}{T_1}\right)$

Ενώ, η μεταβολή της εντροπίας για το σώμα 2 θα είναι:  $\Delta S_2 = m_2 C_{P_2} \ln\left(\frac{T}{T_2}\right)$

Η συνολική μεταβολή της εντροπίας θα είναι:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = m_1 C_{P_1} \ln\left(\frac{T}{T_1}\right) + m_2 C_{P_2} \ln\left(\frac{T}{T_2}\right)$$

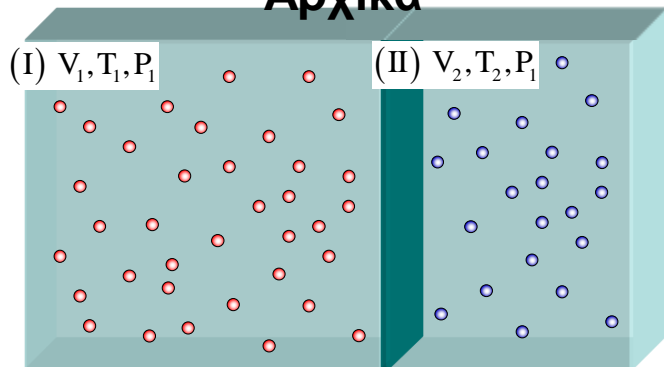
## Παρατήρηση

Να προσέχουμε το είδος της θερμοχωρητικότητας που μας δίνει, αν είναι ειδική, γραμμομοριακή, κ.λ.π.

## Θέμα 8

Πλήρως μονωμένο δοχείο χωρίζεται με διάφραγμα σε δύο όγκους, στους οποίους περιέχεται από 1 mole ιδανικού αερίου σε θερμοκρασίες  $T_1$  και  $T_2$  και με την ίδια πίεση  $P_1$ . Αφαιρούμε το διάφραγμα. Μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας να υπολογιστούν η θερμοκρασία  $T$  και η πίεση  $P$  του αερίου καθώς και η μεταβολή  $\Delta S$  της εντροπίας. Διερευνήστε και σχολιάστε το αποτέλεσμα σας για το  $\Delta S$ . Θεωρείται γνωστό το  $C_p$ .

## Αρχικά



Έστω  $T_1 > T_2$

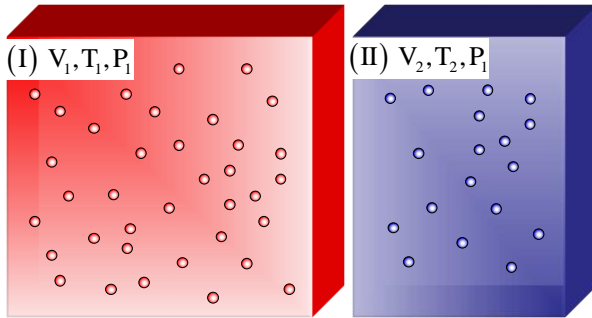
Αν αφαιρέσουμε το διάφραγμα τα δύο αέρια αναμιγνύονται. Έτσι συνολικά μέσα στο δοχείο όγκου  $V = V_1 + V_2$  θα υπάρχουν  $n = n_1 + n_2 = 2$  moles σε θερμοκρασία  $T$  και πίεση  $P$ .

Η ανάμειξη είναι **μη αντιστρεπτή μεταβολή** επειδή όμως η εντροπία είναι καταστατικό μέγεθος και εξαρτάται μόνο από την αρχική και τελική κατάσταση του αερίου, μας επιτρέπει να υπολογίζουμε την μεταβολή της, θεωρώντας αντιστρεπτές διαδικασίες που ξεκινούν από την αρχική κατάσταση και έχουν ως αποτέλεσμα την ίδια τελική κατάσταση.

## Μεταβολή 1<sup>η</sup>

Θεωρούμε δύο διαφορετικά δοχεία όγκου  $V_1$  και  $V_2$  το πρώτο ψύχεται ισοβαρώς μέχρι να αποκτήσει θερμοκρασία  $T$  ενώ το δεύτερο θερμαίνεται ισοβαρώς μέχρι και αυτό να αποκτήσει θερμοκρασία  $T$ .

$$T_1 > T_2$$



Το πρώτο υλικό θα ελαττώσει την θερμοκρασία του κατά  $\Delta T_1 = T - T_1$ , άρα έχασε ποσό θερμότητας:

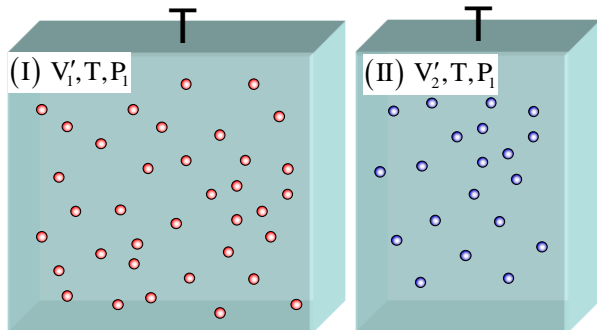
$$Q_1 = v_1 C_{P_1} \Delta T_1 \quad \Rightarrow \quad Q_1 = -C_{P_1} (T_1 - T)$$

Το δεύτερο υλικό θα αυξήσει την θερμοκρασία του κατά  $\Delta T_2 = T - T_2$ , άρα έχασε ποσό θερμότητας:

$$Q_2 = v_2 C_{P_2} \Delta T_2 \quad \Rightarrow \quad Q_2 = C_{P_2} (T - T_2)$$

ισοβαρής  
ψύξη

ισοβαρής  
θέρμανση



Η συνολική, όμως, θερμότητα θα είναι ίση κατά απόλυτες τιμές, εφόσον το σύστημα θεωρηθεί απομονωμένο, άρα θα πρέπει:

$$|Q_1| = Q_2 \quad \Rightarrow \quad C_{P_1} (T_1 - T) = C_{P_2} (T - T_2) \quad \Rightarrow$$

$$C_{P_1} T_1 - C_{P_1} T = C_{P_2} T - C_{P_2} T_2 \quad \Rightarrow \quad T = \frac{C_{P_1} T_1 + C_{P_2} T_2}{C_{P_1} + C_{P_2}}$$



Από τον ορισμό της θερμοχωρητικότητας θα έχουμε:

$$\delta Q = C_p dT \Rightarrow T dS = C_p dT \Rightarrow dS = C_p \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S = C_p \int_{T_A}^T \frac{dT}{T}$$

Η μεταβολή της για το 1<sup>ο</sup> αέριο θα είναι:  $\Delta S_1 = C_{P_1} \ln\left(\frac{T}{T_1}\right)$

Η μεταβολή της για το 2<sup>ο</sup> αέριο θα είναι:  $\Delta S_2 = C_{P_2} \ln\left(\frac{T}{T_2}\right)$

$$\Delta S_I = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_{P_1} \ln\left(\frac{T}{T_1}\right) + C_{P_2} \ln\left(\frac{T}{T_2}\right)$$

Παρατήρηση

$$PV = \nu RT \Rightarrow \begin{cases} P_1' V_1' = RT \Rightarrow V_1' = \frac{RT}{P_1} \\ P_2' V_2' = RT \Rightarrow V_2' = \frac{RT}{P_1} \end{cases} \Rightarrow V_1' = V_2' \stackrel{V_1+V_2=V_1'+V_2'}{\Rightarrow} V_1' = V_2' = \frac{V_1 + V_2}{2}$$

## Μεταβολή 2<sup>η</sup>

Το αέριο που βρίσκεται στον διαμέρισμα όγκου  $V'_1$  εκτελεί ισόθερμη μεταβολή από την κατάσταση  $(P_1, V'_1, T)$  στην κατάσταση  $(P, V_1 + V_2, T)$ , όπου  $P$  είναι η τελική πίεση του μίγματος.

Χρησιμοποιώντας τον 1<sup>ο</sup> θερμοδυναμικό νόμο από τον ορισμό της εντροπίας έχουμε διαδοχικά για το 1<sup>ο</sup> 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  $V'_1$  έως  $V_1 + V_2$  θα έχουμε:

$$\Delta S'_1 = R \ln \frac{V_1 + V_2}{V'_1}$$

## Μεταβολή 3<sup>η</sup>

Το αέριο που βρίσκεται στον διαμέρισμα όγκου  $V'_2$  εκτελεί ισόθερμη μεταβολή από την κατάσταση  $(P_1, V'_2, T)$  στην κατάσταση  $(P, V_1 + V_2, T)$ , άρα

$$\Delta S'_2 = R \ln \frac{V_1 + V_2}{V'_2}$$

Η συνολική μεταβολή της εντροπίας για την διαδικασία αυτή θα είναι:

$$\Delta S_{\text{II}} = \Delta S'_1 + \Delta S'_2 = R \ln \frac{V_1 + V_2}{V'_1} + R \ln \frac{V_1 + V_2}{V'_2}$$

Όμως ισχύει:  $V'_1 = V'_2 = \frac{V_1 + V_2}{2}$

$$\Delta S_{\text{II}} = \Delta S'_1 + \Delta S'_2 = 2R \ln 2$$

Η συνολική μεταβολή της εντροπίας για την όλη διαδικασία θα είναι:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{I}} + \Delta S_{\text{II}} = C_{P_1} \ln \left( \frac{T}{T_1} \right) + C_{P_2} \ln \left( \frac{T}{T_2} \right) + 2R \ln 2$$

Στο τελικό μίγμα έχουμε:

$$P(V_1 + V_2) = (v_1 + v_2)RT \Rightarrow P = \frac{2RT}{V_1 + V_2} \Rightarrow P = \frac{2R}{V_1 + V_2} \frac{C_{P_1} T_1 + C_{P_2} T_2}{C_{P_1} + C_{P_2}}$$